

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**

**2014 № 1**

**ტომი  
Volume 40**

**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 **40 № 1**

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

2014

## სარედაქციო კოლეგია

ი.ჟორდანია, ი.რუჟილო (პოლონეთი), შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, ვ.ციციშვილი (რედაქტორი), 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 რეფერატებს აქვეყნებს Chemical Abstracts\* და საქართველოს რეფერატული ჟურნალი\*\*

## EDITORIAL BOARD

E.Kemertelidze, I.Jordania, Jan K.Różyło (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

И.С.Жордания, Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружило (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](http://www.tech.caucasus.net)

## შინაარსი

### ანალიზური ძიშია

*კ.რუხაია, მ.კიკელიშვილი.* ნატრიუმისა და ლითიუმის ტეტრათიონათიონატებში(V) გოგირდის რაოდენობრივი განსაზღვრა 9

### არაორბანული ძიშია

*ბ.ფურცელაძე, თ.ჭყონია, ე.შოშიაშვილი, მ.ავალიანი, ი.ჩხაიძე, მ.სვანიძე, ლ.სვანიძე, თ.ლუჯავა.* მანგანუმის დიოქსიდის მიღება მანგანუმის კარბონატული მადნიდან 12

*მ.სამხარაძე.* d-მეტალთა ტეტრათიონათიონატებსა (V) და მათი გარდაქმნის პროდუქტებში სტიბიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრა 16

### ლექტროძიშია

*შ.ჯაფარიძე, ი.გურგენიძე.* ტრიმეზინის მჟავას ადსორბცია ვერცხლისწყალზე ეთანოლისა და წყალხსნარებიდან 19

*პ.ნიკოლეიშვილი, გ.წურწუშია, ვ.კვესელავა, გ.გორელიშვილი, მ.ავალიანი, რ.კურტანიძე, დ.შარაბიძე.* დამჟანგველების – წყალბადის პეროქსიდის, ნატრიუმის პერბორატისა და ნატრიუმის ჰიპოქლორიტის ერთდროული ელექტროსინთეზი მემბრანულ ელექტროქიმიურ რეაქტორში\* 31

### ფიზიკური ძიშია

*ა.ფორჩხიძე.* ადსორბციის და აბსორბციის ეფექტის გავლენის შესწავლა ელექტროლიტების წყალხსნარებში პოლიეთილენტერეფტალატის ცოცვადობაზე 32

*რ.ჯანელიძე, ი.ბლაგიძე, გ.მშველიძე, ო.გოგოლონი, ე.ციციშვილი.*  $A_2Bi_6$  და  $A_1Bi_7$  ნაერთების კომპონენტებით ლეგირებული ბორსილიკატური მინების ელექტროგამტარობაზე მობილური იონების შერევის ზემოქმედება\* 40

*ე.ქაჩიაია, რ.იმნაძე, თ.პაიკიძე, დ.მანაშვილი, თ.მარაღაძე.*  $LiCr_xMn_{1-x}PO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) ფოსფატების, როგორც ლითიუმ-იონური აკუმულატორების პერსპექტიული საკათოდე მასალების, სინთეზი\* 44

*თ.კორძაძია, ლ.ეპრიკაშვილი, მ.ზაუტაშვილი, ნ.ფირცხალავა, მ.მაგანია.* ბენზინში არომატული ნახშირწყალბადების განსაზღვრა ჩანაწყობიანი ქრომატოგრაფიული სვეტების გამოყენებით\* 49

*ნ.ლოლაძე, ე.ქუთელია, მ.წეროძე, ნ.მაისურაძე, ი.ძიძიშვილი, ს.ზასლავსკი.* სპონტანური კრისტალიზაციისას წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე ხელოვნური ალმასების მიღების შესაძლებლობის შესახებ\* 54

*კ.ზაჩატურიანი, ლ.მანარაძე.* თერმული დამუშავების გავლენა დიატომიტის ქრომატოგრაფიულ თვისებებზე\* 61

### მათემატიკური ძიშია

*ზ.ფაჩულია, ნ.ფირცხელიანი.*  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან ჰიდრიდული მიერთების რეაქციის კვანტურ-ქიმიური მოდელირება 62

*ნ.შენგელია, ჯ.კერესელიძე, ზ.ფაჩულია.* აციკლური ამინომჟავების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ქვანტურ-ქიმიური აღწერა\* 67

\* რეზიუმე

**შარმაკოქიმიკა**

*მ.სიჭინავა, მ.სუთიაშვილი, მ.ალანია, ვ.მაი-ლედეტი, ე.ოლივიე.* საქართველოს ფლორის *Ononis arvensis* მიწისზედა ნაწილების ქიმიური კომპონენტები\* 70

**აბრარული ქიმიკა**

*ო.ლომთაძე, ლ.ცხვედაძე, დ.აკაკაშვილი, ნ.ლომთაძე.* ახალი ინსექტო-აკარიციდული პრეპარატი ატმის ბუგრების საწინააღმდეგოდ 71

*თ.მითაიშვილი, ნ.ზამბაზიძე, ი.თარგამაძე, დ.ჭრიკიშვილი, ა.შალაშვილი.* ღვინო საფერავიდან ზოგიერთი ფლავონოიდის გამოყოფა და იდენტიფიკაცია 74

**ბარემოს ქიმიკა**

*ნ.კეკელიძე, თ.ჯახუტაშვილი, ე.თულაშვილი, მ.ჩხაიძე, ლ.მწარიაშვილი, ზ.ბერიშვილი, ნ.ხიზაძე.* თბილისის და ქართლის არტეზიული აუზების ზოგიერთი წყაროების ბუნებრივი რადიოაქტიუობა\* 86

**ქიმიური ეკოლოგია**

*ა.ჩუბინიძე, ნ.ენდელაძე, ნ.ბრეგაძე.* რენტგენული სპექტრომეტრის გამოყენება ქიმიური შედგენილობის განსაზღვრისათვის და ეკოლოგიური ქიმიის ზოგიერთი ასპექტი 87

**ქიმიური ტექნოლოგია**

*ლ.ტატიაშვილი, ნ.წეროძე, მ.სტეფანიშვილი, რ.ურდია, ი.მიქაძე.* ნიადაგიდან ფულვომუხავების გამოყოფის შესაძლებლობები და მათი შემდგომი გამოყენება 90

*ლ.ვაბრიჭიძე, ე.ხუციშვილი, ნ.ქობულაშვილი, ნ.ხუციშვილი, თ.გივიტაშვილი, რ.ხარატი, გ.ურუშაძე, ი.კუპრეიშვილი, ნ.კეკელიძე.* მინარეგების მოშორება მეტალურგიული სილიციუმიდან ნაღობიდან ამოწვევის მეთოდით 94

*ნატო ლომთაძე.* სალანჩე ტყავების თერმომდგრადობა 101

*გ.წინწკალაძე, ო.ლომთაძე, მ.ბურჯანაძე, თ.შარაშენიძე, ვ.ვაბუნია, ნ.შალვაშვილი, ვ.ციციშვილი.* სპეციალური დანიშნულების გოგირდშემცველი ცეოლითური დანამატები ანტიკოროზიული და ბიოციდური ბეტონების მისაღებად\* 108

**ინფორმაცია ავტორებისათვის** 115

\* რეზიუმე

## CONTENTS

**ANALITICAL CHEMISTRY**

- K.Rukhaia, M.Kikalishvili.* Quantitative Determination of Sulfur in Sodium and Lithium Tetrathioantimonate (V)\* 11

**INORGANIC CHEMISTRY**

- B.Purtseladze, T.Tchkonia, E.Shoshiashvili, M.Avaliani, I.Chkhaidze, M.Svanidze, L.Svanidze, T.Lejava.* Producing of Manganese Dioxide from Carbonate Manganese Ores\* 15
- M.Samkharadze.* Determination of Stibium in Tetrathioantimonates(V) of d-Metals and in Products of their Transformation\* 18

**ELECTROCHEMISTRY**

- Sh.Japaridze, I.Gurgenidze.* Adsorption of Trimezinic Acid from Ethanolic and Aqueous Solutions at the Mercury\* 23
- P.Nikoleishvili, G.Tsursumia, V.Kveselava, G.Gorelishvili, M.Avaliani, R.Kurtanidze, D.Sharabidze.* Simultaneous Electrosynthesis of Oxidizers - Hydrogen Peroxide, Sodium Perborate and Sodium Hypochlorite in the Membrane Electrochemical Reactor\* 31

**PHYSICAL CHEMISTRY**

- A.Porchkhidze.* Study of Influence of Adsorption and Absorption Effects on the Creeping of Polyethyleneterephthalate in Aqueous Solutions of Electrolytes\* 34
- R.Janelidze, Yu.Blagidze, G.Mshvelidze, O.Gogolin, E.Tsitsishvili.* Impact of Mixed Mobile Ions Effect on Electroconductivity of Borosilicate Glasses Doped with  $A_2B_6$  and  $A_1B_7$  Compounds Components 35
- E.Kachibaia, R.Imnadze, T.Paikidze, D.Dzanashvili, T.Machaladze.* Synthesis of  $LiCr_xMn_{1-x}PO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) Phosphate as a Promising Cathode Material for Lithium-Ion Accumulators 41
- T.Kordzakhia, L.Eprikashvili, M.Zautashvili, N.Pirtskhalava, M.Dzagania.* The Use of Chromatographic Packed Column for Determination of Aromatic Hydrocarbons in Gasoline\* 49
- N.T.Loladze, E.R.Qutelia, M.P.Tserodze, N.I.Maisuradze, I.G.Dzidzishvili, S.I.Zaslavski.* The Possibility to Produce Synthetic Diamond Crystals with Predetermined Properties in Condition of Spontaneous Crystallization\* 54
- K.Khachaturian, L.Makharadze.* Influence of the Thermal Treatment on the Chromatographic Characteristics of Diatomite\* 61

**MATHEMATICAL CHEMISTRY**

- Z.Pachulia, N.Pirtskheliani.* Quantum-Chemical Modeling of Hydride Addition of  $\alpha,\omega$ -Bis-(trimethylsiloxy)methylhydridesiloxane to Trimethylmethacryloxysilane\* 64
- N.Shengelia, J.Kereselidze, Z.Pachulia.* The Quantum-Chemical Description of Physico-Chemical Properties of the Acyclic Amino Acids\* 67

**PHARMACOCHEMISTRY**

- M.Sichinava, M.Sutiashvili, M.Alania, V.Mahiou-Leddet, E.Ollivier.* Chemical Components of Overground Parts of *Ononis Arvensis* from Georgian Flora\* 70

\* Summary

**AGRARIAN CHEMISTRY**

*O.Lomtadze, L.Tskhvedadze, D.Kakashvili, N.Lomtadze.* New Insectoacaricidal Drug Against Aphids of Peach\* 73

*T.Mitaishvili, N.Zambakhidze, I.Targamadze, D.Chrikishvili, A.Shalashvili.* Izolation and Identification of Selected Flavonoids from the Saperavi Wine\* 78

**ENVIRONMENTAL CHEMISTRY**

*N.Kekelidze, T.Jakhutashvili, E.Tulashvili, M.Chkhaidze, L.Mtsariashvili, Z.Berishvili, N.Khikhadze.* Natural Radioactivity of Some Springs in the Territory of Tbilisi and Kartli Artesian Basins\* 86

**CHEMICAL ECOLOGY**

*A.Chubinidze, N.Endeladze, N.Bregadze.* Use of X-Ray Spectrometer for Study of Chemical Contents and Some Aspects of Ecological Chemistry\* 89

**CHEMICAL TECHNOLOGY**

*L.Tatiashvili, N.Tserodze, M.Stefanishvili, R.Uridia, I.Mikadze.* Opportunities of Fulvic Acids Allocation from the Ground and their Further Use\* 93

*L.Gabrichidze, E.Khutsishvili, N.Kobulashvili, N.Khutsishvili, T.Gigitashvili, R.Kharati, G.Urushadze, I.Kupreishvili, N.Kekelidze.* Removal of Impurities from Metallurgical Silicon by Crystal Pulling from Melt\* 100

*N.Lomtadze.* Heat-Resistant Properties of Plantar Skin \* 103

*G.Tsintskaladze, O.Lomtadze, M.Burjanagze, T.Sharashenidze, V.Gabunia, N.Shalvashvili, V.Tsitsishvili.* Sulfur-Containing Zeolite Supplements for Anti-Corrosive and Biocide Special Concretes\* 108

**INFORMATION for AUTHORS** 115

---

\* Summary



## СОДЕРЖАНИЕ

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- К.Рухая, М.Кикалишвили. Количественное определение серы в тетрагидроантимонате (V) натрия и лития\* 11

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Б.Х.Пурцеладзе, Т.К.Чкония, Э.Н.Шошиашвили, М.А.Авалиани, И.В.Чхаидзе, М.И.Сванидзе, Л.К.Сванидзе, Т.Т.Лежава.* Получение диоксида марганца из карбонатной руды марганца\* 15

- М.Г.Самхарадзе.* Определение сурьмы в тетрагидроантимонатах(V) d-металлов и в продуктах их превращения\* 18

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Ш.С.Джапаридзе, И.А.Гургенидзе.* Адсорбция тримезиновой кислоты на ртути из этанольных и водных растворов\* 23

- П.О.Николеишвили, Г.С.Цуцумия, В.М.Квеселава, Г.Г.Горелишвили, М.А.Авалиани, Р.Р.Куртанидзе, Д.Т.Шарабидзе.* Одновременный электросинтез окислителей – пероксида водорода, пербората натрия и гипохлорита натрия в мембранном электрохимическом реакторе 24

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- А.Порчхидзе.* Изучение влияния эффекта адсорбции и абсорбции на ползучесть полиэтилентерефталата в водных растворах электролитов\* 34

- Р.Б.Джанелидзе, Ю.М.Благидзе, Г.Г.Мивелидзе, О.В.Гоголин, Е.Г.Цицишвили.* Воздействие смешивания мобильных ионов на электропроводность боросиликатных стекол легированных компонентами соединений  $A_2B_6$  и  $A_1B_7$  40

- Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паукидзе, Д.И.Дзанашивили, Т.Мачаладзе.* Синтез  $LiCr_xMn_{1-x}PO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) фосфатов как перспективных катодных материалов литий-ионных аккумуляторов\* 44

- Т.Н.Кордзахия, Л.Г.Эприкашвили, М.Г.Зауташвили, Н.В.Пиричалава, М.А.Дзаганя.* Использование насадочных хроматографических колонок для определения ароматических углеводов в бензине 45

- Н.Т.Лоладзе, Э.Р.Кутелия, М.П.Церодзе, Н.И.Майсурадзе, Ю.Г.Дзидзишвили, С.И.Заславский.* О возможности получения синтетических алмазов с заранее заданными свойствами при спонтанной кристаллизации 50

- К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе.* Влияние термической обработки на хроматографические свойства диатомита 55

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- З.В.Пачулия, Н.А.Пирицхелиани.* Квантово-химическое моделирование реакции гидридного присоединения  $\alpha, \omega$ -бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксана к триметилмета-крилоксисилану\* 64

- Н.Шенгелия, Дж.Кереселидзе, З.Пачулия.* Квантово-химическое описание физико-химических свойств ациклических аминокислот\* 65

---

\* Резюме



**ФАРМАКОХИМИЯ**

*М.Б.Сичинава, М.Г.Сутиашвили, М.Д.Алания, В.Май-Леддет, Э.Оливье.* Химические компоненты надземных частей *Ononis arvensis* флоры Грузии 68

**АГРОХИМИЯ**

*О.Г.Ломтадзе, Л.П.Цхведадзе, Д.М.Какашвили, Н.О.Ломтадзе.* Новый инсекто-акарицидный препарат против тлей персика\* 73

*Т.Митаишвили, Н.Забахидзе, И.Таргамадзе, Д.Чрикишвили, А.Шалашвили.* Выделение и идентификация некоторых флавоноидов из вина Саперави\* 78

**ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

*Н.П.Кекелидзе, Т.В.Джахуташвили, Э.В.Тулашвили, М.А.Чхаидзе, Л.А.Мцаришвили, З.В.Беришвили, Н.А.Хихадзе.* Природная радиоактивность некоторых родников в Тбилисском и Картийском артезианских бассейнах 79

**ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ**

*А.Д.Чубинидзе, Н.О.Енделадзе, Н.Л.Брегадзе.* Применение рентгеновского спектрометра с целью определения химического состава и некоторые аспекты экологической химии\* 89

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

*Л.Т.Татишвили, Н.П.Церодзе, М.А.Степанишвили, Р.З.Уридия, И.И.Микадзе.* Возможности выделения фульвокислот из почвы и их последующее использование\* 93

*Л.Габричидзе, Э.Хуцишвили, Н.Кобулашвили, Н.Хуцишвили, Т.Гигиташвили, Р.Харати, Г.Урушадзе, И.Купреишвили, Н.Кекелидзе.* Удаление примесей из металлургического кремния методом вытягивания кристаллов из расплава\* 100

*Н.Ломтадзе.* Термостойкие свойства подошвенных кож\* 100

*Г.П.Цинцкаладзе, О.Г.Ломтадзе, М.Н.Бурджанадзе, Т.В.Шарашиенидзе, В.М.Габуня, Н.И.Шалвашвили, В.Г.Цицишвили.* Серосодержащие цеолитные добавки для получения антикоррозийных и антибактерицидных бетонов специального назначения 104

**ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ** 115

---

\* Резюме

## ანალიზური ქიმია

## ნატრიუმისა და ლითიუმის ტეტრათიონათიმონატებში(V) ბოზირდის რაოდენობრივი განსაზღვრა

კახა რუხაია, მანუჩარ კიკალიშვილი\*

საქართველოს გარემოსა და ბუნებრივი რესურსების დაცვის სამინისტრო  
\*აკაკი წერეთლის ქუთაისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შესწავლილია იოდმეტრიის მეთოდით ნატრიუმისა და ლითიუმის ტეტრათიონათიმონატებში (V) გოგირდის რაოდენობრივი განსაზღვრის შესაძლებლობა. ნაჩვენებია, რომ წონაკში გოგირდის მასური წილი ადვილად იანგარიშება გატიტრებაზე დახარჯული მჟანგავის (I<sub>2</sub>) ტიტრირების ხსნარის მოცულობით.

ნატრიუმისა და ლითიუმის ტეტრათიონათიმონატები(V) ჩვენს მიერ სინთეზირებული იქნა რამდენიმე მეთოდით [1-4]. ბუნებრივია, მიღებული ნაერთების გამოკვლევისათვის საჭირო იყო ჩაგვეტარებინა ელემენტური და ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზი. ამ უკანასკნელზე ამჯერად არ შევჩერდებით და ყურადღებას ელემენტურ ანალიზზე გადავიტანთ. ასე რომ განსაზღვრი იყო კრისტალიზაციური წყალი, გოგირდი, სურმა და მეტალი.

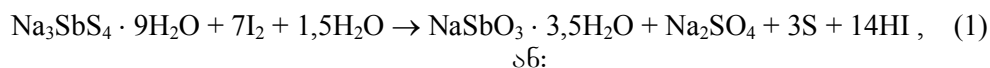
კრისტალიზაციური წყალი განვსაზღვრეთ წონითი მეთოდით, სინჯს ვაცხელებდით რა 110–190°C-ზე მუდმივი მასის მიღებამდე. გოგირდიც განვსაზღვრეთ წონითი მეთოდით, რომელიც მდგომარეობდა ნატრიუმის (ლითიუმის) ტეტრათიონათიმონატის(V) აქტიური დამჟანგავით – ბრომით დაჟანგვასა და მიღებული ფილტრატის ბარიუმის ქლორიდის ხსნარით კარგად აპრობირებული მეთოდით დამუშავებაში. სურმა განვსაზღვრეთ ევინსის მეთოდით [5], ხოლო მეტალის შემცველობა გამოვთვალეთ არითმეტიკული სხვაობით.

მეთოდი, რომლითაც დღემდე დარიშხანშემცველ ნაერთებში (როგორც ორგანული, ასევე არაორგანული) ხდება დარიშხანის რაოდენობრივი განსაზღვრა, საყოველთაოდაა ცნობილი და მას ევინსის მეთოდს უწოდებენ.

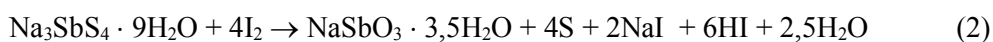
როგორც ცნობილია, სურმა წარმოადგენს დარიშხანის ელემენტ-ანალოგს. ამ მოსაზრებაზე დაყრდნობით, შესაძლებელი გახდა ევინსის მეთოდის გავრცელება სურმის რაოდენობრივი განსაზღვრის მიზნითაც [6], ეს მეთოდი დღეს უკვე წარმატებით გამოიყენება სურმაშემცველი ნაერთების გამოკვლევისას და მისი არსი მდგომარეობს Sb<sup>+3</sup>-ის რაოდენობრივად განსაზღვრაში (0,05 N) იოდის ხსნარით.

რადგან ნატრიუმისა და ლითიუმის ტეტრათიონათიმონატები(V) ადვილად იჟანგებიან სხვადასხვა აქტიური დამჟანგავების მოქმედებით [7], ჩნდება კითხვა როგორ მოიტყვევიან ისინი, თუ მათ განზავებულ წყალხსნარზე ვიმოქმედებთ იოდის ტიტრირების (0,05 N) ხსნარით ანუ შესაძლოა, თუ-არა, უშუალოდ გატიტროს სინჯი და შესაბამისად განისაზღვროს მასში სურმის რაოდენობრივი შემცველობა დახარჯული იოდის მიხედვით.

მოსალოდნელი იყო რეაქციის რამდენიმე მიმართულებით წარმართვა, რომელთაგან ყველაზე სააღბათოა:



ან:



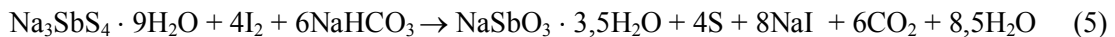
ანალოგიურად მიმდინარეობს რეაქცია  $\text{Li}_3\text{SbS}_4 \cdot 9,5\text{H}_2\text{O}$  –ს შემთხვევაშიც.

აღნიშნული სავარაუდო რეაქციების ჭეშმარიტების დასადგენად რამდენჯერმე ჩავატარეთ ექსპერიმენტული სამუშაო. ერლინმეიერის 250 მლ-იან კოლბაში გარკვეულ რაოდენობა სინჯისაგან ვამზადებდით განზავებულ წყალხსნარს, ვამატებდით 1 მლ სახამებლის ხსნარს და ვტიტრავდით 0,05 N იოდის ხსნარით. აღმოჩნდა, რომ დახარჯული იოდის მოცულობა არ შეესაბამებოდა ზემოაღნიშნული რეაქციებისათვის საჭირო რაოდენობებს.

შენიშნული ცდომილების მიზეზი უნდა ვეძებოთ გამოსაკვლევი ნივთიერების წყალხსნარის pH-თან დამოკიდებულებაში. და, მართლაც, როგორც ცნობილია, სუსტ მჟავა გარემოშიც კი უმდგრადია ტუტემეტალთა ტეტრათიონთიმონატები(V). ამ უკანასკნელს ისიც ადასტურებს, რომ თითოეული მათგანი მდგრადობას ჰაერის CO<sub>2</sub>-ისა და ტენის მოქმედების დროსაც კი ვერ ინარჩუნებს. ვფიქრობთ, არ არის გამორიცხული, რომ მათ განზავებულ წყალხსნარშიც (pH≈7) ვერ შეინარჩუნონ მდგრადობა და გარდაიქმნან, მითუმეტეს, რომ ზემოთ ნაჩვენები (1) და (2) რეაქციები მიმდინარეობს მჟავა გარემოში, რომელსაც განაპირობებს წარმოქმნილი იოდწყალბადმჟავა, რაც, ცხადია, გატიტრის პროცესის სტაბილურობას ვერ უზრუნველყოფს.

ყოველივე ზემოთქმულის გათვალისწინებით საჭირო გახდა ხსნარსთვის სუსტი ტუტე რეაქციის მინიჭება, რათა შეგვებოჭა გამოყოფილი იოდწყალბადმჟავა. ამისათვის კი გამოვიყენეთ ნატრიუმის ბიკარბონატი.

ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით მიმდინარე რეაქცია შეიძლება გამოისახოს შემდეგნაირად:



აღნიშნული თეორიული მოსაზრების პრაქტიკულად განხორციელებით დადგინდა, რომ რეაქცია მიმდინარეობს (5) მიმართულებით და შესაბამისად ნიმუშში გოგირდის რაოდენობის გამოთვლა შესაძლებელია ფორმულით (4).

ამრიგად, დამუშავებულ იქნა ტუტემეტალთა (ნატრიუმი, ლითიუმი) ტეტრათიონთიმონატებში(V) გოგირდის რაოდენობრივი განსაზღვრის ახალი მეთოდი, რომელიც ემყარება ნატრიუმის ბიკარბონატით გაჯერებულ ხსნარში ლითიუმისა და ნატრიუმის ტეტრათიონთიმონატების(V) პირდაპირ (ყოველგვარი დუდილისა და სხვა გარდაქმნების გარეშე) გატიტრებას იოდის (0,05N) ტიტრირანი ხსნარით. ექსპერიმენტით მიღებული შედეგები კარგ თანხვედრაშია თეორიულ მონაცემებთან, ცხადია, ცდის ცდომილების ფარგლებში.

წინამდებარე ნაშრომის უკეთ გაგება—შეფასების მიზნით მოგვყავს ექსპერიმენტის კონკრეტული მაგალითი.

250 მლ-იან ერლენმეიერის კოლბაში მოვათავსეთ 100 მლ გამომხდელი წყალი და მანამ გავავრძელეთ NaHCO<sub>3</sub>-ის გახსნა მასში, ვიდრე არ დარჩა გაუხსნელი მასა ≈2 გ-მდე. წონაკი 0,05–0,1 გ გავხსენით აღნიშნულ ხსნარში, დავამატეთ 1–2 მლ სახამებლის ხსნარი და დავიწყეთ 0,05 N I<sub>2</sub>-ის ხსნარით გატიტრება წვეთ-წვეთობით მუდმივი მორევის პირობებში. როცა არემ მიიღო მდგრადი ლურჯი ფერი, შევწყვიტეთ გატიტრება. ექსპერიმენტულ მონაცემებზე დაყრდნობით გამოვთვალეთ S-ის პროცენტული შემცველობა, რომელიც ±0,4%-ის სიზუსტით დაემთხვა თეორიულსა და ანალიზის სხვა მეთოდით მიღებულ შედეგებს.

ამრიგად, შესწავლილია ნატრიუმისა და ლითიუმის ტეტრათიონთიმონატებში(V) იოდმეტრით გოგირდის რაოდენობრივი განსაზღვრის მეთოდი. ნაჩვენებია, რომ წონაკში გოგირდის მასური წილი ადვილად იანგარიშება გატიტრებაზე დასარჯული დამჟანგავის (I<sub>2</sub>) ტიტრირანი ხსნარის მოცულობით.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Р.Д.Гигаური, К.Дж.Рухая, М.И.Кикалишвили, М.А.Гахутишвили, Н.З.Робакидзе.* О продуктах окисления оксида сурьмы(III) элементной серой в щелочной среде. Изв. АН Грузии, сер. химии., 2003, т. 29, №3-4, с. 205-209.
2. *Р.Д.Гигаური, К.Дж.Рухая, М.И.Кикалишвили, М.А.Гахутишвили.* Ещё раз об окислении оксида сурьмы(III) элементной серой в щелочной среде. Изв. АН Грузии, сер. химии., 2004, т. 30, №3-4, с. 194-198.
3. *К.Дж.Рухая, М.И.Кикалишвили, Р.Д.Гигаური.* Продукты гидрохимического взаимодействия пентасульфида дисурьмы с едком натром. Химический журнал Грузии., 2003, 3(4), с. 305–307.
4. *К.Дж.Рухая, И.С.Дидбаридзе, М.И.Кикалишвили, М.Ш.Русия, Р.Д.Гигаური.* О продуктах гидрохимического взаимодействия пентасульфида дисурьмы с гидроксидом лития. Georgian Engineering News, 2004, №2, p. 119–122.
5. *Р.Х.Фрейдлина.* Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1945, С. 164.

6. მსამხარაძე. d-მეტალთა ტეტრათიონანთონატები და მათი კოორდინაციული ნაერთები აზოტმემცველ ლიგანდებთან. სინთეზი და გამოკვლევა. დის... ქიმ. მეც. კანდ. თბილისი, 2001.
7. К.Дж.Рухая, И.С.Дидбаридзе, М.И.Кикалишвили, М.Ш.Русия, Р.Д.Гугаური. О продуктах гидрохимического взаимодействия тетратиоантимоната(V) натрия с некоторыми окислителями. Georgian Engineering News, 2004, №2, P. 114-118.

## QUANTITATIVE DETERMINATION OF SULFUR IN SODIUM AND LITHIUM TETRATHIOANTIMONATE (V)

Kakha Rukhaia, Manuchar Kikalishvili\*

*Ministry of Environment and Natural Resources Protection of Georgia*

*\*Kutaisi A. Tsereteli State University*

### SUMMARY

Studied was a method of quantitative determination of sulfur in sodium and lithium tetrathioantimonate (V) by means of iodometric titration. Established that the mass concentration of sulfur in the suspension can be easily calculated based on the amount of the oxidizing titrant ( $I_2$ ) consumed for the titration. Corresponding mathematical formula was derived to calculate the percentage of sulfur.

## КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В ТЕТРАТИОАНТИМОНАТЕ (V) НАТРИЯ И ЛИТИЯ

Каха Рухая, Манучар Кикалишвили\*

*Министерство охраны окружающей среды и природных ресурсов Грузии*

*\*Кутаисский Государственный Университет им. Ак. Церетели*

### РЕЗЮМЕ

Изучен метод количественного определения серы в тетратиоантимонате (V) натрия и лития с применением иодометрии. Установлено, что массовая доля серы во взвеси легко рассчитывается исходя из объёма израсходованного на титрование раствора окислителя ( $I_2$ ). Для расчёта процентного содержания серы выведена соответствующая математическая формула.

## არარობანული ქიმიის

## მანგანუმის დიოქსიდის მიღება მანგანუმის კარბონატული მადნიდან

ბორის ფურცელაძე, თენგიზ ჭყონია, ეთერ შოშიაშვილი, მარინე ავალიანი, იზოლდა ჩხაიძე, მაყვალა სვანიძე, ლია სვანიძე, თამარ ლეჟავა

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

შემოთავაზებულია მანგანუმის დიოქსიდის მიღების ხერხი ჭიათურის მანგანუმის კარბონატული მადნიდან. მადნის გამოტუტვის პროცესი ხორციელდება აზოტმჟავას მეშვეობით, ამიაკით გასუფთავების შემდეგ, 4-დან 5-დე pH-ის პირობებში. ტექნოლოგიური სქემა მანგანუმის კონცენტრატების  $Mn_2O_3$ -ის მიღების საშუალებას იძლევა, რომლის გადამუშავებით შესაძლებელია მანგანუმის დიოქსიდის მიღება.

საქართველოსთვის ჭიათურის საბადო მნიშვნელოვანი წიაღისეული სიმდიდრეა, სადაც მანგანუმის საკმაოდ დიდი ნაწილი კარბონატის სახითაა წარმოდგენილი. ეს მადნები არ ექვემდებარება ფლოტაციურ პროცესს და მათი გამოყენების ერთადერთი გზა - ქიმიური გადამუშავებაა [1-4].

მინერალური და სპექტრალური ანალიზებით დადგინდა, რომ აღნიშნული მადანი წარმოადგენს მანგანო-კალციტის ორკომპონენტის სისტემას, რომელიც ქმნის მანგანუმისა და კალციუმის იზომორფულ ნარევეს, რომელშიც გაბნეულია მაგნიუმი და რკინა. მადნების ფერებია: თეთრი, მონაცრისფრო-თეთრი, მოვარდისფრო ელფერით. ხვედრითი წონა 3,5-4 გ/სმ<sup>3</sup>, ნაყარის წონა 1,8 - 2,2 გ/სმ<sup>3</sup>.

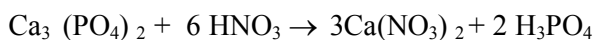
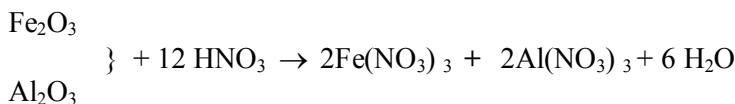
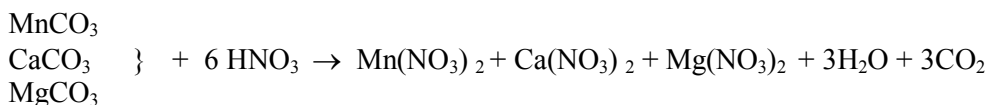
ცხრილში 1 მოტანილია სხვადასხვა ადგილებიდან აღებული მანგანუმის კარბონატული მადნების ქიმიური შედგენილობა.

ცხრილი 1. მანგანუმის კარბონატული მადნების ქიმიური შედგენილობა, %

Mn საგ	MnO <sub>2</sub>	CaO+ MgO	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CO <sub>2</sub>
18-25%	3-10%	9-18%	15-25	3-5	3-5	25-28

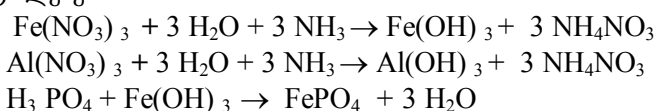
ჩვენს მიერ შემუშავებულია კარბონატული მადნის აზოტმჟავური გადამუშავების ტექნოლოგია, რომელიც ითვალისწინებს აქტიური მანგანუმის დიოქსიდის მიღებას. შემოთავაზებულია პროცესი, რომლის დროსაც მანგანუმის კარბონატული მადნის გამოტუტვა ხორციელდება 40-45%-იანი აზოტმჟავით, რის შედეგად ხსნარში გადადის შესაბამისად მანგანუმი, კალციუმი, მაგნიუმი, ალუმინი და სხვა ელემენტები.

კარბონატული მადნის აზოტმჟავური გამოტუტვა შეიძლება გამოვსახოთ შემდეგი ძირითადი განტოლებებით:

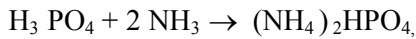


მიღებულ ნიტრატულ ხსნარებში ხდება აიროვანი ამიაკის გატარება, როდესაც pH მიაღწევს 4-5-ს, ამ დროს მიიღება ამონიუმის გვარჯილას ხსნარი.

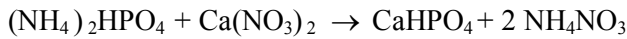
ქვემოთ მოტანილია ნიტრატული ხსნარებიდან რკინის, ალუმინისა და ფოსფორის დალექვის განტოლებები:



სავარაუდოა, რომ ფოსფორმჟავა რეაგირებს ამიაკთან და წარმოქმნის ხსნად დიფოსფატებს:



ეს უკანასკნელნი შემდეგ კალციუმის ნიტრატთან უხსნად კალციუმის ფოსფატს წარმოქმნიან:



ჩატარებულ იქნა ექსპერიმენტები, როდესაც რეაქტორში მოთავსებული იყო მიღებული შერეული ნიტრატული ხსნარი და მუდმივი მორევის პირობებში ხსნარში გატარებულ იქნა აიროვანი ამიაკი სტაბილური ნალექის წარმოქმნამდე. პროცესის დასასრულს ფიქსირდებოდა სუსპენზიის pH, შემდეგ კი ხდებოდა მიღებული სუსპენზიის გაფილტვრა და ნალექის გარეცხვა. პროცესის მომდევნო ეტაპი იყო ნალექის გახურება 800 – 850°C ტემპერატურაზე.

დარჩენილი თხევადი ფაზის დამუშავება ხდებოდა აიროვანი ამიაკით ნალექის წარმოქმნამდე და კვლავ ფიქსირდებოდა pH, ნალექის გამოწვა ისევ ხდებოდა ზემოთ აღნიშნულ ტემპერატურამდე. ამგვარად, ასეთ საფეხურებრივ ოპერაციებს ვიმეორებდით თანმიმდევრულად.

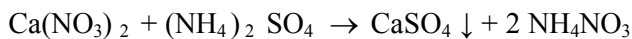
გამომწვარი ნალექების ქიმიური ანალიზის შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

**ცხრილი 2.** გამომწვარი ნალექების ქიმიური ანალიზის შედეგები

No	ხსნარის pH	მინარეგების შემცველობა, %					შენიშვნა
		Mn	MnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
1	1,85	-	-	99,60	კვალი	კვალი	ექსპერიმენტები მიმდინარეობდა ოთახის ტემპერატურაზე, აიროვანი ამიაკით, სარეველას ბრუნვის რიცხვი: 250 ბრ/წთ
2	2,08	-	-	95,50	კვალი	კვალი	
3	3,2	-	-	98,10	1,60	0,20	
4	3,51	-	-	96,30	4,20	2,40	
5	4,21	-	-	ვალი	99,50	0,20	
6	4,50	-	-	ვალი	კვალი	კვალი	
7	5,00	-	-	ვალი	კვალი	კვალი	

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ რკინის გამოლეკვა შერეული ნიტრატული ხსნარებიდან იწყება 1,85 pH-ზე და გამოლეკვა მთავრდება, როდესაც pH = 4,21. შესაბამისი სიდიდეები ალუმინისთვის ტოლია pH=3,2 და 4,5; ფოსფორისთვის pH=3,2 და 4,21. ჩვენი რეკომენდაციით, შერეული ნიტრატული ხსნარებიდან მინარეგებისგან გაწმენდა უნდა განხორციელდეს აიროვანი ამიაკით pH=4–დან 5-დე ზღვრებში. იგივე რეაქტორში, სადაც ტარდება კარბონატული მადნის აზოტმჟავური დამუშავება, მინარეგების დალექვის შემდეგ მიღებული სუსპენზია იფილტრება ბიუნხერის ძაბრის გამოყენებით. საშუალო სიჩქარე, როდესაც ფენის სისქე 10-13 მმ-ია, ვერცხლისწყლის სვეტის 400-500 მმ გაიშვიათებისას, არ აღემატება 50-60 ლ/მ<sup>2</sup> ·სთ.

შემდგომში ექსპერიმენტულად დამტკიცებულ იქნა, რომ ფილტრატის სიჩქარე გადაჭრით შეიძლება გაიზარდოს, თუ მასში არსებულ კალციუმის ნიტრატს გადავიყვანთ ნალექში ამონიუმის სულფატის ხსნარის დახმარებით:



შემოთავაზებული რეაგენტი არა მარტო მნიშვნელოვნად ზრდის პირველადი სუსპენზიის ფილტრატის სიჩქარეს, არამედ მისი გამოყენებით ნაკლებად იაფი ამონიუმის სულფატი გადადის ამონიუმის გვარჯილაში, რომლის ღირებულება ორჯერ აღემატება ამონიუმის სულფატის ფასს.

თხევადი ფაზის ქიმიური შედეგნილობა გ/ლ :

Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 91,5 გ/ლ

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 2,3 გ/ლ

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 1,3 გ/ლ

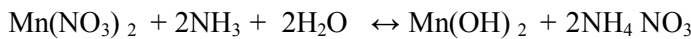
NH<sub>4</sub> NO<sub>3</sub> - 184 გ/ლ

ცხრილი 4. ლამის ქიმიური შედგენილობა

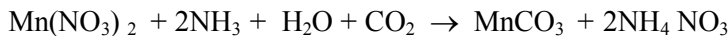
No	კომპონენტების დასახელება	ნედლი ლამი	200 <sup>0</sup> C-ზე გამომშრალი ლამი, %
1	CaSO <sub>4</sub>	25,5	43,96
2	SiO <sub>2</sub>	24,4	41,96
3	MnO <sub>2</sub>	3,2	5,60
4	Fe(OH) <sub>3</sub>	1,8	3,16
5	Al(OH) <sub>3</sub>	1,5	3,26
6	FePO <sub>4</sub>	1,2	2,06
7	H <sub>2</sub> O	4,2	-

მე-3 ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ 170-200<sup>0</sup>C-ზე გამომშრალი ლამი შეიცავს 40%-დე თაბაშირს, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას ცემენტის წარმოებაში ან სამშენებლო საქმეში შემკვრელი მასალის სახით (როგორც საყოველთაოდ ცნობილია, შემკვრელ მასალებზე დიდი მოთხოვნილებაა).

მანგანუმის დალექვა ნიტრატული ხსნარებიდან ხორციელდება აირადი ამიაკით, უწყვეტი მორევის პირობებში, როდესაც pH=8,5-დან 10,0-დე ზღვრებშია. გამოყოფილი Mn(OH)<sub>2</sub> კარგად იფილტრება, მაგრამ ამ შემთხვევაში სასარგებლო პროდუქტის სრული დალექვა არ ხორციელდება იმის გამო, რომ დალექვის პროცესი შექცევადია:



აღნიშნული მიზეზის გამო ხსნარში დარჩენილი 10-15% მანგანუმი მიზანშეწონილია გადაყვანილ იქნას ნალექში ნახშირორჟანგის და აირადი ამიაკის დახმარებით:



მიღებული მანგანუმის კარბონატი, რომელიც შეიცავს მანგანუმის უმნიშვნელო რაოდენობას, გარეცხვისა და გაფილტვრის შემდეგ 800<sup>0</sup>C-დე გახურებისას გადადის მანგანუმის კონცენტრატში (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), რომელშიც Mn – 63,6 %, Ca – 0,3%, Mg – 1,2%.

თხევად ფაზაში მიიღება 174გ/ლ კონცენტრაციის NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას თხევადი სასუქის სახით, ან გადაამუშავდეს მშრალ პროდუქტად.

მანგანუმის დიოქსიდის მიღება შესაძლებელია ნიტრატული ხსნარების თერმული დაშლით, 160-450<sup>0</sup>C-ზე, ამ დროს მიიღება β-MnO<sub>2</sub>.

მანგანუმის ჰიდროჟანგის გამოწვევით 700-800<sup>0</sup>C სამი-ოთხი საათის განმავლობაში მიიღება მანგანუმის კონცენტრატი და ცხელ მდგომარეობაში გამოიტუტება აზოტმჟავა არეში:



აზოტმჟავას კონცენტრაციის გავლენა მანგანუმის დიოქსიდის დაჟანგვის ხარისხზე პრაქტიკულად უმნიშვნელოა, ტემპერატურის მატებით Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის გადასვლის სიჩქარე γ-MnO<sub>2</sub>-ში იზრდება და მაქსიმუმს აღწევს 80-90<sup>0</sup>C-ზე, პროცესი მთავრდება 30 წუთში. აქტიური მანგანუმის დიოქსიდი მიიღება, როდესაც გაღობილი მასა MnO<sub>1,5</sub> შედგენილობით უახლოვდება მანგანუმის კონცენტრატებს.

ამრიგად, შემოთავაზებულია ჭიათურის მანგანუმმცველი საბადოს კარბონატული მადნიდან მანგანუმის დიოქსიდის მიღების გზა. მადნის გამოტუტვის პროცესი ხორციელდება აზოტმჟავის მეშვეობით, ამიაკით გასუფთავების შემდეგ, რომელიც წარმოებს 4-დან 5-დე pH-ის პირობებში. ტექნოლოგიური სქემა მანგანუმის კონცენტრატების Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> მიღების საშუალებას იძლევა, რომლის გადაამუშავებით შესაძლებელია მანგანუმის დიოქსიდის მიღება [5].



**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. *Пурцеладзе Х.Г.* Авт. свидетельство (СССР) N115032. Способ переработки марганцевых карбонатных руд, 1957.
2. *Чкония Т.К., Пурцеладзе Б.Х. и др.* К вопросу очистки смешанного нитратного раствора от кальция и магния. Реф. Сб. „Марганец», 6, 126. Тбилиси, 1989, с. 15-17.
3. *Чкония Т.К., Пурцеладзе Б. Х. и др.* Способ переработки марганцевых карбонатных руд. Авт. свидетельство N 1497252, Б.И. N28, 1989.
4. *თ.ჭყონია, ბ.ფურცელაძე, ი.ჩხაიანი, ე.შოშიაშვილი, ი.რაქვიაშვილი, მ.სვანიძე, ვ.ცხველიანი, თ.მასლენცოვა, ი.ჩხაიძე.* ადგილობრივი წიაღისეულიდან რეაქტივული მანგანუმის კარბონატის მიღება. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2004, ტ. 30, №3-4, გვ. 393-395.
5. *ბ.ფურცელაძე, თ.ჭყონია, ე.შოშიაშვილი, მ.სვანიძე, მ.ავალიანი, ი.ჩხაიძე, თ.ლეჟავა, ნ.ბარნოვი.* მანგანუმის კარბონატული მადნის გადამუშავების ტექნოლოგიის გამოცდის შედეგები გამსხვილებულ პილოტურ დანადგარზე. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია, 2010, ტ. 36, №1, გვ. 9-13.

**PRODUCING OF MANGANESE DIOXIDE FROM CARBONATE MANGANESE ORES**

Boris Purtseladze, Tengiz Tchkonია, Eteri Shoshiashvili, Marina Avaliani, Izolda Chkhaidze, Makvala Svanidze, Lia Svanidze, Tamar Lejava

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

**SUMMARY**

It was proposed a method to obtain manganese dioxide from Chiatura carbonate manganese ore. The process of leaching of ore is executed by means of the nitric acid, after cleaning by ammonium at pH = 4-5. The technological scheme permits to obtain manganese concentrates  $Mn_2O_3$ , the processing of which enables to produce manganese dioxide.

**ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА МАРГАНЦА ИЗ КАРБОНАТНОЙ РУДЫ МАРГАНЦА**

Б.Х.Пурцеладзе, Т.К.Чкония, Э.Н.Шошиашвили, М.А.Авалиани, И.В.Чхаидзе, М.И.Сванидзе, Л.К.Сванидзе, Т.Т.Лежава

*Тбилисский Государственный Университет  
Институт Неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе*

**РЕЗЮМЕ**

Предложен способ получения диоксида марганца из Чиатурских карбонатных марганцевых руд. Процесс выщелачивания руды осуществляется азотной кислотой, после аммиачной очистки при pH = 4-5. Технологическая схема позволяет получать марганцевые концентраты  $Mn_2O_3$ , переработка которого дает возможность производить диоксид марганца.

**d-მეტალთა ტეტრათიონათიმონატებსა (V) და მათი ბარდაქმნის პროდუქტებში  
სტიბიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრა**

მადონა სამხარაძე  
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე აუცილებელია რეფერატული ჟურნალისათვის

სტიბიუმისა და მისი გარდაქმნის პროდუქტების რაციონალური გამოყენების ერთ-ერთ აუცილებელ პირობას ამ ელემენტის რაოდენობრივი განსაზღვრის მეთოდის სრულყოფა წარმოადგენს. ეს მეთოდი, უნდა იყოს ზუსტი, ადვილად განხორციელებადი, ხელმისაწვდომი. ნახევარგამტარული სისტემების ყოფა-ცხოვრებაში დანერგვასთან დაკავშირებით, რომლის ერთ-ერთი ძირითადი კომპონენტი სტიბიუმიც, მკვეთრად გაიზარდა ამ უკანასკნელის ანალიზური ქიმია, თუმცა მისი რაოდენობრივი განსაზღვრის პირველი ცდები თითქმის ორ საუკუნეს მოიცავს [1]. იმის გამო, რომ სტიბიუმის საერთო შემცველობა დედამიწის ქერქში არ აღემატება  $4 \cdot 10^{-5} \%$  (მას.), დღეისათვის დამუშავებულია ეფექტური ხერხები მისი დაკონცენტრირებისა და თვისობრივ-რაოდენობრივი განსაზღვრისა არა მხოლოდ ბუნებრივ ობიექტებში (ნიადაგი, წყალი, ქანები, მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმები), არამედ ორგანულ ნაერთებშიც, რომელთა აბსოლუტური უმრავლესობა ხელოვნურად არის სინთეზირებული.

დღეისათვის ცნობილია და პრაქტიკულადაც გამოიყენება სტიბიუმის განსაზღვრის რამდენიმე ხერხი. მათგან ყველაზე დიდი მნიშვნელობა ტიტრირებულ მეთოდებს გააჩნია. თუმცა ცნობილია აგრეთვე განსაზღვრის გრავიმეტრული მეთოდები, რომლებიც სიზუსტით გამოირჩევიან მოცულობითთან შედარებით, მაგრამ ძალიან შრომატევადია. ანალიზის გრავიმეტრული მეთოდებიდან საყურადღებოა, ის ხერხები, რომლებიც ეყრდნობიან  $Sb_2S_3$ -ის,  $Sb_2O_4$  [2], ან მეტალური სტიბიუმის მიღებას.

სტიბიუმის(III) სულფიდის სახით სტიბიუმის განსაზღვრის საფუძველია, წონაკის გახსნა 2,5 მოლურ მარილმჟავაში გოგირწყალბადის სწრაფი ნაკადით გაჯერებისას  $90-100^{\circ}C$ -ის პირობებში. გაზის გატარების ხანგრძლივობა და კოლბის შიგთავსის მორევა შეადგენს 30-35 წუთს, რათა სტიბიუმის(III) ქლორიდი რაოდენობრივად გადავიდეს სტიბიუმის ტრისულფიდის მდგომარეობაში. გულდასმით გასუფთავების შემდეგ ნალექი  $280-300^{\circ}C$ -ზე გადაჰყავთ ასაწონ ფორამდე, რის მიხედვითაც საზღვრავენ ნიმუშში დომინანტი ელემენტის პროცენტულ შემცველობას.

ზემოაღწერილი მეთოდის ერთ-ერთ ნაკლად უნდა ჩაითვალოს ის, რომ სტიბიუმის განსაზღვრას ხელს უშლის ყველა ის ელემენტი, რომელიც გოგირდწყალბადით ილექება მჟავა არეში შესაბამისი სულფიდის სახით.

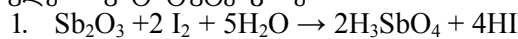
ჩვენს მიერ სინთეზირებულ d-მეტალთა ტეტრათიონათიმონატებსა(V) და მათი გარდაქმნის პროდუქტებში სტიბიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის გამოყენებული იქნა ევინსის მეთოდი. ამ მეთოდის გამოყენების საფუძველს იძლეოდა, პროფ. რ. გიგაურის მიერ ჩატარებული კვლევები - მან აჩვენა [3], რომ ევინსის მეთოდით დარიშხანის რაოდენობრივი ანალიზის ჩატარება შესაძლებელია, დარიშხანშემცველი არაორგანული ნაერთების მიმართ (მათ შორის დარიშხანშემცველ კომპლექსებში) [4,5]. ეს მეთოდი განსაკუთრებულად გამოსაყენებელია, იმ თვალსაზრისის გამო, რომ იგი ეხმარება ექსპერიმენტატორს, როგორც ორგანულ, ისე არაორგანულ ნაერთებში დარიშხანის რაოდენობრივი განსაზღვრაში [3].

იმ გარემოების გათვალისწინებით, რომ სტიბიუმი დარიშხანის ელემენტ-ანალოგს წარმოადგენს, სინთეზირებულ d-მეტალთა ტეტრათიონათიმონატებისა და მათი კომპლექსური ნაერთების ანალიზის პროცესში დაისვა საკითხი: შესაძლოა თუ არა ევინსის მეთოდით სტიბიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრა. ამ პრობლემის გადაწყვეტა შესაძლოდ ითვლება, რადგან სტიბიუმი ზემოთხსენებულ ნაერთებში იმყოფება  $SP^3$  ჰიბრიდიზებულ მდგომარეობაში ე.ი. იოდის ტიტრირების ხსნარით გატიტრების მეთოდი აქ გამოყენებადი. სინთეზირებულ ნივთიერებათა მჟავით ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ) დამუშავებისას, ადგილი აქვს სტიბიუმის(V) სულფიდის წარმოქმნას თითქმის 80% გამოსავლიანობით, სადაც სტიბიუმის დაჟანგულობის ხარისხი +5-ის ტოლია. ე.ი. საჭირო იყო საანალიზო ნიმუშის კონდიციამდე მიყვანა, ანუ სტიბიუმის სრული აღდგენა +3 დაჟანგულობის მდგომარეობამდე. ეს მოთხოვნა მაქსიმალურად

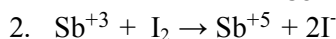
მიღწევადია ევინსის მეთოდით დარიშხანის რაოდენობრივი განსაზღვრისას, როგორც ორგანულ, ისე არაორგანულ ნაერთებში.

პირველივე ცდებმა ცალსახად დაგვარწმუნეს, რომ გარდამავალ მეტალთა(II) ტეტრათიონათიონატებში(V) სტიბიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრა იოდომეტრული ხერხით სავსებით გამართლებულია, თუ ნიმუშს საანალიზოდ მოვამზადებთ ისეთ პირობებში, როგორც ეს აღწერილი აქვს ევინსს, დარიშხანის განსაზღვრისას ორგანულ ნაერთებში. ამ ხერხის დეტალურმა შესწავლამ გვაჩვენა ისიც, რომ იოდომეტრია ერთ-ერთი ყველაზე მისაღები მეთოდია ტიტრირებულ მეთოდებთან, თვით ბრომატომეტრიასთან შედარებითაც კი.

ჩვენს მიერ გამოყენებულ მეთოდში ნიმუშის დაშლა ხდება ძლიერ მჟავა გარემოში ( $H_2SO_4$ ), ხოლო აღდგენა-სახამებლის გამოყენებით. მიიღება ხსნარი, რომელშიც სტიბიუმი იმყოფება,  $Sb_2O_3$ -ის სახით ანუ ყველაზე სააღბათოა,  $Sb^{+3}$  იონების მდგომარეობაში. მისი შემდეგი მისი განსაზღვრა არ წარმოადგენს სირთულეს სუსტ ტუტე გარემოში:



ან:



გატიტვრას ახდენენ სოდის ხსნარში, ინდიკატორად გამოიყენება სახამებელი, ხოლო ინტენსიური ლურჯი ფერის წარმოქმნა საანალიზო ხსნარში გატიტვრის დასრულებაზე მიუთითებს. რადგან ეს ხერხი პირველად იქნა გამოყენებული ტეტრათიონათმჟავა მარილებისა და მათი გარდაქმნის პროდუქტებში სტიბიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის, საჭირო გახდა საძიებელი ელემენტის პროცენტული შემცველობის გამოსათვლელი ფორმულის გამოყვანა. ეს საშუალებას მოგვცემდა შემდეგში სტიბიუმი გავგესაზღვრა ნებისმიერი შედგენილობის მარილსა და კოორდინაციულ ნაერთში. როგორც მე-2 ტოლობიდან ნათლად ჩანს, 1 მოლი  $Sb^{+3}$  ექვივალენტურია 1 მოლი იოდის. ამ ფაქტზე დაყრდნობით და იმის გათვალისწინებით, რომ გასატიტრად გამოიყენება იოდის 0,05N ხსნარი, სტიბიუმის რაოდენობრივი შემცველობის გამოსათვლელი ფორმულის გამოყვანა შესაძლებელია შემდეგი თანმიმდევრული მსჯელობით: დაუშვათ საანალიზოდ აღებულია  $x$  გ სტიბიუმის შემცველი ნაერთი და ევინსის მეთოდით დამუშავების შედეგად მიღებული ხსნარის გატიტვრაზე დაიხარჯა  $V$  მლ იოდის 0,05N ხსნარი.,

$$Sb = 0,30436 \cdot V / g \cdot \%$$

ამ ფორმულით ვახდენდით სტიბიუმის პროცენტული შემცველობის გამოთვლას არა მხოლოდ სინთეზირებულ d-მეტალთა(II) ტეტრათიონათიონატებში(V), არამედ შესაბამის კოორდინაციულ ნაერთებშიც.

სტიბიუმის განსაზღვრის მეთოდიკის შემოწმების მიზნით შესწავლილი იქნა სამი სახეობის სტანდარტული ნიმუში  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$  (ქიმიურად სუფთა). მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ  $Sb_2S_3$ -ის შემთხვევაში სტიბიუმის განსაზღვრული რაოდენობა მეტია თეორიულთან შედარებით, ხოლო სხვა შემთხვევებში ეს სიდეები ნაკლებია. მიღებული შედეგების შემოწმების მიზნით იგივე ნივთიერებები შესწავლილ იქნა ბრომატომეტრიის მეშვეობითაც. ამ მეთოდით მიღებული პრაქტიკული მანაცემები თითქმის არ განსხვავდება ევინსის მეთოდით სტიბიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრის შედეგებისაგან. ეს ადასტურებს ამ ხერხის უნივერსალურობას.

ამრიგად, კვლევის შედეგად დაგენილ იქნა, რომ გარდამავალ მეტალთა ტეტრათიონათიონატებში(V) და მათი გარდაქმნის პროდუქტებში სტიბიუმი ყველაზე უკეთ ისაზღვრება ევინსის მეთოდით, რაც გულისხმობს წონაკის დამუშავება-აღდგენას სახამებლით გოგირდმჟავა გარემოში და მიღებული სტიბიუმი (III)-ის გატიტვრას იოდის ტიტრიანი ხსნარით სუსტ ტუტე გარემოში. ამ ხერხის უპირატესობა, სხვა მეთოდებთან შედარებით ის არის, რომ ნიმუში არა მხოლოდ უბრალოდ იხსნება, არამედ სტიბიუმი რა დაჟანგულობის ხარისხიც არ უნდა ჰქონდეს საანალიზო ნივთიერებაში, რაოდენობრივად აღდება, რომლის შემდგომი განსაზღვრა ცნობილი იოდომეტრული მეთოდით სიმწიფეს არ წარმოადგენს.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Аналитическая химия сурьмы. Немодрук А.А. Москва: «Наука», 1978.
2. Практическое руководство по неорганическому анализу. Гиллебранд В.Ф., Лендел Г.Е., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Москва: Госхимиздат, 1957.
3. Гигаური Р.Д. Синтез и превращения органических соединений мышьяка на базе  $As_4O_6$ . Дисс. докт. техн. наук, Тбилиси, 1987.
4. ხელაშვილი გ.კ. d-მეტალთა მონოთიორსენატები და მათი კოორდინაციული ნაერთები აზოტშემცველ ლიგანდებთან. სინთეზი და გამოკვლევა. დის. ქიმ. მეცნ. კანდ., თბილისი, 1998.
5. დიდბარიძე ი.ს. ტეტრათიოდარიშხანმჟავას d-მეტალთა მარილები და მათი კოორდინაციული ნაერთები მონო- და ბიდენტატურ აზოტშემცველ ლიგანდებთან. დის. ქიმ. მეცნ. კანდ., თბილისი, 1998.

**DETERMINATION OF STIBIUM IN TETRATHIOANTHIMONATES(V) OF d-METALS AND IN PRODUCTS OF THEIR TRANSFORMATION**

Madona Samkharadze

*A. Tsereteli Kutaisi State University***SUMMARY**

Possibility of determination of stibium in tetrathioanthimonates(V) of d-metals and products of their transformation by Evins' method has been established. The advantage of the said method in comparison with others is, that model does not only open, but stibium recovers and after this it is not difficult to determine it.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУРЬМЫ В ТЕТРАТИОАНТИМОНАТАХ(V) d-МЕТАЛЛОВ И В ПРОДУКТАХ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

М.Г.Самхарадзе

*Кутаисский Государственный Университет им. Ак. Церетели***РЕЗЮМЕ**

Установлено, что сурьма в тетратиоантимонатах(V) d-металлов и в продуктах их превращения хорошо определяется методом Эвинса, преимущество которого состоит в том, что находящаяся в образце сурьма не только растворяется, но и восстанавливается, после чего сурьму несложно определить иодометрическим методом.

**ტრიმეზინის მჟავას აღსორბცია ვერცხლისწყალზე  
ეთანოლისა და წყალხსნარებიდან**

შუქრი ჯაფარიძე, ირინე გურგენიძე

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რაგლადის არაორგანული  
ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

ბენზოლკარბონმჟავები და კერძოდ, ტრიმეზინის (1,3,5-ბენზოლტრიკარბონ) მჟავა, გამოიყენებიან მედიცინაში და ფარმაკოლოგიაში პერსპექტიული სისხლშემცველების სინთეზისათვის, ორთოპედიის და სტომატოლოგიისათვის საჭირო ბიომასალებისა და კომპოზიციური მასალების დასამზადებლად, ისინი ხასიათდებიან სიმსივნის საწინააღმდეგო აქტიურობით, ამიტომ მათი თვისებების შესწავლას შეეძენებოდა მნიშვნელობის გარდა, პრაქტიკული მიზანიც გააჩნია.

ბიოლოგიურად აქტიური ბენზოლკარბონმჟავების ელექტროქიმიური კვლევა ჩატარებულ იქნა ვოლტამპერული გაზომვების მეთოდის გამოყენებით მყარ ელექტროდებზე როგორც წყალხსნარებში, ასევე ეთილის სპირტისა და პირიდინის წყალთან ნარევებში [1,2]. დადგენილია, რომ აღნიშნული მჟავების ვოლტამპეროგრაფებზე ყველა შემთხვევაში აღინიშნება ტალღები, რომლებიც შეესაბამება წყალბადის იონების განმუხტვას. განზავებულ ხსნარებში ( $10^{-4}$ – $10^{-3}$  M) წყალბადის იონების საერთო კონცენტრაციის მიღების თვალსაზრისით ეს მჟავები შეიძლება განვიხილოთ როგორც სუსტი ორფუძიანი მჟავები.

წარმოდგენილ ნაშრომში შესწავლილია ტრიმეზინის მჟავას აღსორბცია ვერცხლისწყლის ელექტროდზე ეთანოლისა და წყალხსნარებიდან ცვლადი დენის ბოგირის გამოყენებით დიფერენციალური ტევადობის (C) ელექტროდის პოტენციალზე (E) დამოკიდებულების (C,E-მრუდების) გაზომვის მეშვეობით. საკვლევ ელექტროდად გამოყენებული იყო ვერცხლისწყლის დაკიდული წვეთი, რომლის განახლება ხდებოდა ელექტროქიმიურ უჯრედში ჩამონტაჟებული მინის პატარა მოძრავი ნიჩბით. დამხმარე ელექტროდად გამოყენებული იყო უჯრედის ფსკერზე დასმული წრიული რგოლის ფორმის მქონე ვერცხლისწყალი, შესადარებელ ელექტროდად კი – კალომელის ნაჯერი ელექტროდი [3]. საბუშარში გამოყენებული ყველა რეაქტივი გასუფთავებული იქნა ლიტერატურაში არსებული მეთოდების მიხედვით. “Aldrich”-ისა და “Fluka”-ს კომპანიების ტრიმეზინის მჟავა მაღალი სისუფთავის რეაქტივია. გაზომვები ხდებოდა ინერტული ატმოსფეროს მქონე თერმოსტატირებულ ელექტროქიმიურ უჯრედში  $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურის დროს.

ნახ.1-ზე მოცემულია ტრიმეზინის მჟავას შესაბამისი C,E-მრუდები, სადაც მრ.1 შეესაბამება  $0,5$  M  $\text{NaClO}_4$ -ის ხსნარს, ხოლო მრ. 2÷7 კი ტრიმეზინის მჟავას დანამატიან ხსნარებს. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ტრიმეზინის მჟავას მოლეკულები აღსორბირდებიან ვერცხლისწყალზე ეთანოლის ხსნარებიდან, ისევე როგორც წყალხსნარებიდან, ძირითადად ელექტროდის მცირე უარყოფითი პოტენციალების დროს, ანუ C,E-მრუდების ანოდურ უბანში ( $E=0 \div -300$  მვ). ელექტროდის ანოდური პოლარიზაციის დროს ხდება აღსორბატის მოლეკულების  $\pi$ -ელექტრონული ურთიერთქმედება დადებითად დამუხტულ ზედაპირთან [4]. ტევადობის მაქსიმალური შემცირება ( $C' = 18,3$  მკფ/სმ<sup>2</sup>) ხდება  $E = -50$  მვ ფარგლებში. [1]-ის თანახმად ბენზოლკარბონმჟავები განზავებულ ხსნარებში ძირითადად იმყოფება დიდი ზომის არომატული იონის სახით. ამიტომ ელექტროდის ანოდური პოტენციალების დროს ერთმანეთს ედება ზედაპირთან  $\pi$ -ელექტრონული და ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ეფექტი. ელექტროდის კათოდური პოტენციალების ზრდის დროს ( $E = -1200$  მვ) C,E-მრუდებზე (ნახ.1 მრ. 2÷7) აღსორბატის მოლეკულების კონცენტრაციის ზრდისას ადგილი აქვს აღსორბცია-დესორბციის პიკების სიმძლავის შესაბამისი ტევადობის მონოტონურ ზრდას. კათოდური პიკების სიმძლავლე მატულობს და მათი შესაბამისი პოტენციალი კანონზომიერად ინაცვლებს კათოდურ მხარეს, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ისინი აღსორბცია-დესორბციის პიკები არიან. მაღალ უარყოფით პოტენციალებზე ( $E = -1700$  მვ) C,E-მრუდები (მრ. 2÷7) კონცენტრაციის მთელ დიაპაზონში ემთხვევა ფონის მრუდს (მრ.1), რაც ელექტროდის ზედაპირიდან ტრიმეზინის მჟავას მოლეკულების სრული დესორბციის მაჩვენებელია. წყალხსნარებიდან მიღებული ტრიმეზინის მჟავას აღსორბციის შესაბამისი C,E-მრუდები ფორმით, ანუ თვისობრივად, გავს ეთანოლის ხსნარებიდან მიღებულ C,E-მრუდებს. ამ ორი გამხსნელიდან საბაზისო

მრუდების დამუშავებით მიღებული აღსორბციული პარამეტრების მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში 1. აღსორბციული პარამეტრების გამოსათვლელად გამოყენებულ იქნა ელექტროდებზე ორგანულ ნივთიერებების აღსორბციის ფრუჰკინ-დამასკინის თეორიიდან გამომდინარე განტოლებები [4].

C,E-მრუდის (ნახ. 1) ინტეგრირებით გათვლილია ელექტროდის ზედაპირის მუხტის (q) მნიშვნელობები:

$$q = \int C dE \quad (1)$$

და აგებულია q,E-მრუდები (ნახ. 2), რომელთა შემდგომი ინტეგრირებით (2) ფორმულის თანახმად:

$$\sigma = \int q dE \quad (2)$$

გათვლილია სასაზღვრო დაჭიმულობის სიდიდეები და აგებულია  $\sigma$ ,E-მრუდები.

ტოლობიდან:

$$C = C_0(1-\Theta) + C' \Theta, \quad (3)$$

გაითვალა ორგანული ნაერთით ელექტროდის ზედაპირის დაფარვის ხარისხი

$$\Theta = (C_0 - C) / (C_0 - C_1), \quad (4)$$

სადაც  $C_0$  – დიფერენციალური ტევადობა, როცა  $\Theta=0$ ,  $C_1$  – დიფერენციალური ტევადობა, როცა  $\Theta=1$ , ხოლო  $C$  – დიფერენციალური ტევადობა, როცა  $0 < \Theta < 1$ .

მიღებული მონაცემების საშუალებით აგებულია ტრიმეზინის მჟავას აღსორბციის იზოთერმის  $\Theta$ ,c-მრუდი, რომელსაც აქვს S-მაგვარი ფორმა, რაც ახასიათებთ ისეთ ორგანულ ნივთიერებებს, რომელთა აღსორბირებულ მოლეკულებს შორის მიზიდულობითი ურთიერთქმედებაა. ამ ურთიერთქმედების (ატრაქციული მუდმივა a-ს) გასათვლელად გამოვიყენეთ ფრუჰკინის იზოთერმის განტოლება:

$$Bc = [\Theta / (1-\Theta)] \exp(-2a\Theta) \quad (5)$$

და აღსორბატის დაყვანილი კონცენტრაციების ( $y = c/c_{\Theta=0,5}$ ) მნიშვნელობები. მე-(5) განტოლების გარდაქმნით  $\Theta=0,5$  დროს

$$Bc_{\Theta=0,5} = \exp(-a) \quad (6)$$

(6) -ის გაყოფით (5) -ზე მიიღება:

$$y = c/c_{\Theta=0,5} = \Theta / (1-\Theta) \exp[a(1 - 2a\Theta)] \quad (7)$$

ამ განტოლების გარდაქმნით

$$a = 2,3 / (1 - 2a\Theta) [y / (1-\Theta) / \Theta]. \quad (8)$$

ამ მეთოდით გამოთვლილი a-ს მნიშვნელობა 1,70 ტოლი აღმოჩნდა. ატრაქციული მუდმივას მნიშვნელობა გათვლილი იქნა აგრეთვე ფრუჰკინის იზოთერმის გასწორხაზოვნებით, ანუ ლოგარითმულ კოორდინატებში (ნახ. 3) გამოსახვით:

$$\lg[\Theta / [(1-\Theta)c]] = \lg B + 2a\Theta / 2,3 - \lg 17,17 \quad (9)$$

სადაც 17,17 არის 1ლ ეთანოლში მოლების რიცხვი, B – აღსორბციული წონასწორობის მუდმივა. ნახ.3 მოტანილია ტრიმეზინის მჟავის მოლეკულებისათვის  $\lg[\Theta / [(1-\Theta)c]]$ ,  $\Theta$  – გან წრფივი დამოკიდებულება, საიდანაც გათვლილი a-ს სიდიდე ტოლი 1,68 დამაკმაყოფილებელ თანხვედრაშია მე-(8) ფორმულიდან მიღებულ 1,70 მნიშვნელობასთან. ნახ.3 მოტანილი წრფის კვეთა ორდინატთა ღერძზე იძლევა  $\lg B - \lg 17,17$  მნიშვნელობას, საიდანაც გაითვალა აღსორბციული წონასწორობის მუდმივას (B) სიდიდე, რომელიც 12210 ლ/მოლ-ის ტოლი აღმოჩნდა. აღსორბციის სტანდარტული ენერჯის ( $-\Delta G_A$ )-ს მნიშვნელობა 23,2 კჯ/მოლი გათვლილი იქნა ტოლობიდან:

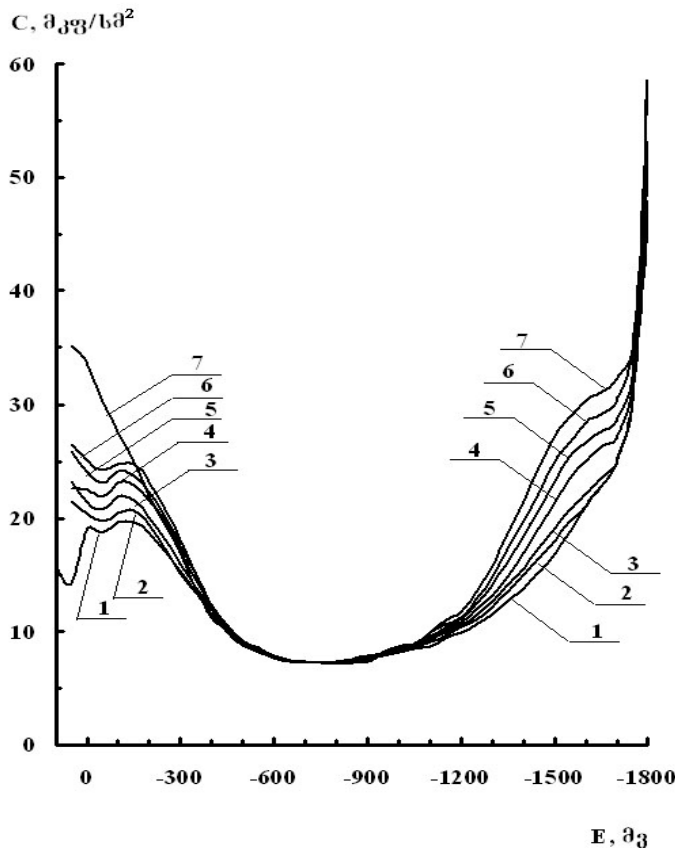
$$-\Delta G_A = RT \ln B. \quad (10)$$

Hg/ეთანოლის ხსნარის და შესადარებლად Hg/წყალხსნარის გამყოფ საზღვრებზე ტრიმეზინის მჟავას ხსნადობა (მოლ/ლ) და გათვლილი აღსორბციის შესაბამისი პარამეტრები (აღსორბციის უბანში დიფერენციალური ტევადობის მინიმალური მნიშვნელობა, C, მკფ/სმ<sup>2</sup>; ელექტროდის ზედაპირის ნახევრად დაფარვის  $\Theta$  შესაბამისი კონცენტრაცია c, მოლ/ლ; აღსორბირებული მოლეკულების ურთიერთქმედების პარამეტრი – ატრაქციული მუდმივა a, განზომილება არ გააჩნია; აღსორბციის შედეგად გამოწვეული პოტენციალის ზღვრული ნახტომი,  $-E_N$ , მვ; აღსორბციის სტანდარტული ენერჯია,  $-\Delta G_A$  კჯ/მოლი) მოცემულია ცხრილში 1.

**ცხრილი 1.** ტრიმეზინის მჟავას ადსორბციული პარამეტრები Hg/ეთანოლის ხსნარის და Hg/წყალხსნარის გამყოფ საზღვრებზე.

გამხსნელი	ხსნადობა მოლ/ლ	C', მკგ/სმ <sup>2</sup>	c,მოლ/ლ როცა $\Theta=0,5$	a, განტ. (8)	a, განტ. (9)	-E <sub>N</sub> , მვ	-ΔG <sub>A</sub> , კჯ/მოლი
ეთანოლი	0,0038	18,3	0,0003	1,70	1,68	400	23,2
წყალი	0.0021	13,0	0,0015	1,45	1,47	-	22,2

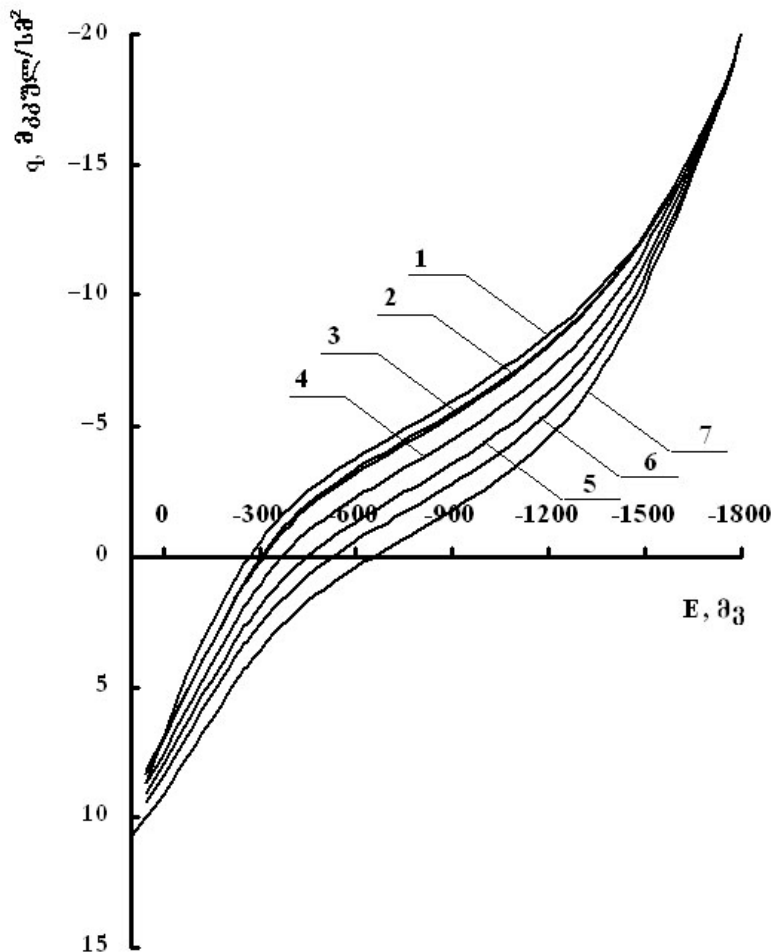
ცხრილიდან ჩანს, რომ ტრიმეზინის მჟავას ხსნადობა ეთანოლში დაახლოებით 2-ჯერ მეტია ვიდრე წყალში. ეს გამოწვეული უნდა იყოს იმით, რომ ორივე გამხსნელი წყალბადური ბმების გამო წარმოქმნის ასოციატებს, ორივე სტრუქტურირებული გამხსნელია, მათში ადგილი აქვს “სტრუქტურული სიცარიელების” წარმოქმნას და ეს “სიცარიელები” ეთანოლში უფრო დიდი ზომისაა, ვიდრე წყალში. ამიტომ ტრიმეზინის მჟავას მოლეკულები სოლვატაციის დროს მათში უფრო კარგად “ეტევა”, ვიდრე წყლის “სტრუქტურულ სიცარიელებში”. ცხრილიდან ჩანს, რომ ორი მეთოდით გათვლილი ატრაქციული მუდმივას მნიშვნელობები დამაკმაყოფილებლად ემთხვევა ერთმანეთს. ეთანოლის ხსნარის შემთხვევაში ადსორბირებული მოლეკულები განიცდიან უფრო მნიშვნელოვან მიზიდულობით ურთიერთქმედებას, ვიდრე წყალხსნარებში. წყალხსნარებიდან ტრიმელითის და მელითის მჟავების ადსორბციის შესაბამისი C,E-მრუდების [5, 6] ანალიზის დროს აღნიშნული იყო, რომ არომატულ ნაერთთა ადსორბციისას დამახასიათებელია ადსორბციის ორი უბნის (კათოდურის და ანოდურის) არსებობა, სადაც შესაბამისი C,E-მრუდებზე შეიმჩნევა დიფერენციალური ტევადობის მინიმუმები. რაც შეეხება ამ ნაერთების ადსორბციას ეთანოლის ხსნარებიდან, როგორც ნახ.1-დან ჩანს, ამ შემთხვევაში ტევადობის მინიმუმები შეიმჩნევა მხოლოდ პოტენციალთა ანოდურ მხარეს. მიუხედავად იმისა, რომ კარბოქსილის ჯგუფი -COOH ელექტროაქტივებელია და მაშასადამე, ამცირებს არომატული ბირთვის π-ელექტრონულ სიმკვრივეს, სამაგიეროდ არომატულ ბირთვში ელექტროაქტივებელი ჩამნაცვლებლები ზრდიან ბენზოლკარბონმჟავათა მჟავიანობას. ამ უბანში ტრიმეზინის მჟავას ადსორბცია, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, გამოწვეული უნდა იყოს როგორც ადსორბატის მოლეკულაში არსებული არომატული ბირთვის π-ელექტრონული ურთიერთქმედებით ელექტროდის ზედაპირთან, ასევე არომატული ანიონის ელექტროსტატიკური მიზიდულობით დადებითად დამუხტული ელექტროდის ზედაპირთან.



**ნახ. 1.** დიფერენციალური ტევადობის (C) დამოკიდებულება ვერცხლისწყლის ელექტროდის პოტენციალისაგან (E) 0,5 M NaClO<sub>4</sub>-ის ეთანოლის ხსნარისათვის ტრიმეზინის მჟავას სხვადასხვა დანამატით; 1 – 0; 2 – 10<sup>-4</sup>; 3 – 3·10<sup>-4</sup>; 4 – 4·10<sup>-4</sup>; 5 – 8·10<sup>-4</sup>; 6 – 1,4·10<sup>-3</sup>; 7 – 3,8·10<sup>-3</sup> M.

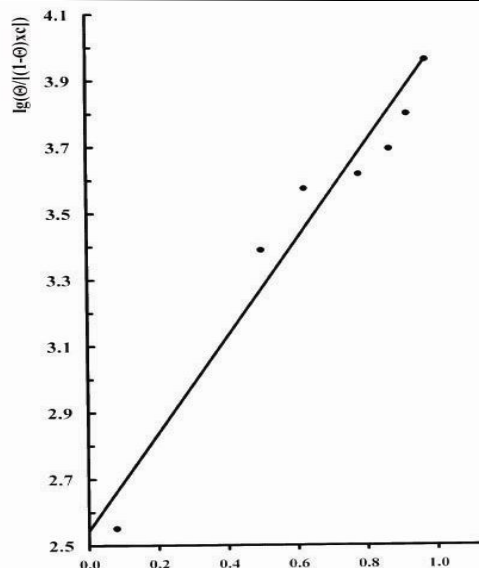


სამეცნიერო ლიტერატურაში [1,2] არის ცნობები ამ მჟავების ორფუძიანობის და წყალხსნარებში დისოციაციის კონსტანტების შესახებ. ნახ.1-დან ჩანს, რომ წყალხსნარებში ამ მჟავების შესაბამის  $C, E$ -მრუდებზე არსებული კათოდური მინიმუმები ეთანოლის ხსნარებში არ შეიმჩნევა. ეს ფაქტი შეიძლება აიხსნას შემდეგნაირად: ეთანოლში ეს მჟავები უკეთ იხსნება ვიდრე წყალში (ცხრ.1), ბენზოლ-კარბონმჟავები წყალხსნარებში ორფუძიანია [1,2], ეთანოლის ხსნარებში დისოციაცია უნდა იყოს შემცირებული, რადგან წყლის დიელექტრიკული შეღწევადობა (81) ბევრად აღემატება ეთანოლისას (24). ტრიმეზინის მჟავაში შემავალი სამი კარბოქსილის ჯგუფიდან ეთანოლის ხსნარებში მიიღება ორი  $H^+$ -ის კათიონი, ხოლო ერთი კარბოქსილის ჯგუფის წყალბადის ატომი სპირტის მოლეკულასთან წარმოქმნის დამატებით წყალბადურ ბმას, მიღებული სოლვატირებული იონები უფრო “შემჭიდროებული” უნდა იყოს და ეთანოლის “სტრუქტურულ სიცარიელებში” უფრო კომპაქტურად განლაგდნენ. ამის გამო ტრიმეზინის მჟავას შესაბამის  $C, E$ -მრუდებზე პოტენციალთა კათოდურ უბანში დიფერენციალური ტევადობის მინიმუმები არ შეიმჩნევა (ნახ.1, მრ. 2÷7), ეს მრუდები ემთხვევა ფონის მრუდს (ნახ.1, მრ. 1). როგორც ჩანს ორმაგ ელექტრულ შრეში იმყოფება ეთანოლით სოლვატირებული ტრიმეზინის მჟავას მოლეკულები, რომლებიც კათოდური პოლარიზაციის მკვეთრი ზრდით ( $E = -1800$  მვ) დესორბირდებიან ელექტროდის ზედაპირიდან. ცხრ.1 ანალიზი ცხადყოფს, რომ  $Hg$ -ზე ტრიმეზინის მჟავას ადსორბციული უნარი ეთანოლის ხსნარებიდან მეტია ვიდრე წყალხსნარებიდან: წყალხსნარებთან შედარებით ეთანოლის ხსნარებში ტრიმეზინის მჟავას 5-ჯერ ნაკლები კონცენტრაციაა საჭირო ელექტროდის სანახევროდ დასაფარად. ნახ. 2-დან მიღებული ადსორბციით გამოწვეული პოტენციალის ზღვრული ნახტომის სიდიდე ( $-E_N = 400$  მვ) და ადსორბციის შედეგად გამოთავისუფლებული ენერგიის მაჩვენებელი (ცხრ.1) მიუთითებს წყალხსნარებთან შედარებით ტრიმეზინის მჟავას უფრო დიდ ადსორბციულ უნარზე  $Hg$ /ეთანოლის ხსნარის გამყოფ საზღვარზე.



**ნახ. 2.** ვერცხლისწყლის ელექტროდის ზედაპირის მუხტის ( $q$ ) დამოკიდებულება პოტენციალისაგან ( $E$ )  $0,5 M NaClO_4$ -ის ეთანოლის ხსნარისათვის ტრიმეზინის მჟავას სხვადასხვა დანამატით;  
 1 – 0; 2 –  $10^{-4}$ ; 3 –  $3 \cdot 10^{-4}$ ;  
 4 –  $4 \cdot 10^{-4}$ ; 5 –  $8 \cdot 10^{-4}$ ;  
 6 –  $1,4 \cdot 10^{-3}$ ; 7 –  $3,8 \cdot 10^{-3} M$ .

**ნახ. 3.** ტრიმეზინის მჟავასათვის  $\lg[\Theta/[(1-\Theta)c]]$  დამოკიდებულება ზედაპირის დაფარვის ხარისხზე  $\Theta$ -ზე  $E=-50$ მვ დროს.



#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Кварацхелия Р.К., Кварацхелия Р.К. Электрохимическое поведение бензолполикарбонновых кислот на твердых электродах. Электрохимия, 42(9), 1-5 (2006).
2. Kvaratskhelia E., Kvaratskhelia R. The Electrolytic Dissociation of Mellitic acid. J. Solution Chem., 37, 1063-1070 (2008).
3. Джапаридзе Дж.И., Тедорадзе Г.А., Джапаридзе Ш.С. Емкость двойного электрического слоя на границе ртуть/этиленгликоль. Электрохимия, 5(8), 951-955 (1969).
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических веществ на электродах. М., Наука, 1968.
5. შჯაფარიძე, ნ.აბულაძე, ი.გურგენიძე. ტრიმელიტის მჟავას ადსორბცია ვერცხლისწყალზე წყალხსნარებიდან. საქ. მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 35, №1, 14–16 (2009).
6. შჯაფარიძე, ნ.აბულაძე, ი.გურგენიძე. მელიტის მჟავას ადსორბცია ვერცხლისწყალზე წყალხსნარებიდან. Georgian Chemical Journal, 9 (2), 136-138 (2009).

#### ADSORPTION OF TRIMEZINIC ACID FROM ETHANOLIC AND AQUEOUS SOLUTIONS AT THE MERCURY

Shukri Japaridze, Irina Gurgenidze

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

#### SUMMARY

Adsorption of trimezinic (1,3,5-benzenetricarboxylic) acid from ethanolic solution is studied by measuring the differential capacity of the stationary dropping Hg-electrode. Analysis of the experimental data in terms of the Frumkin-Damaskin theory shows that adsorption of trimezinic acid conform well to the Frumkin isotherm corresponding to attractive interparticle interaction. It was indicated that at the anodic polarization adsorption was caused by the strong  $\pi$ -electron interaction of the aromatic ring with the electrode surface.

#### АДСОРБЦИЯ ТРИМЕЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА РТУТИ ИЗ ЭТАНОЛЬНЫХ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ш.С.Джапаридзе, И.А.Гургенидзе

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе Тбилисского государственного университета им. Ивана Джавахишвили*

#### РЕЗЮМЕ

Адсорбция тримезиновой (1,3,5-бензолтрикарбонной) кислоты из этанольных и водных растворов изучалась измерением дифференциальной емкости стационарного капельного ртутного электрода. Анализ экспериментальных данных, проведенный на основе теории Фрумкина-Дамаскина, указывает на то, что адсорбция тримезиновой кислоты описывается изотермой Фрумкина, соответствующей притягательному взаимодействию адсорбированных частиц. Показано, что при анодных поляризациях электрода адсорбция обусловлена  $\pi$ -электронным взаимодействием ароматических ядер молекул адсорбата с поверхностью электрода.

## ОДНОВРЕМЕННЫЙ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЕЙ – ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ПЕРБОРАТА НАТРИЯ И ГИПОХЛОРИТА НАТРИЯ В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

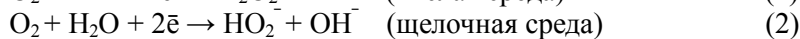
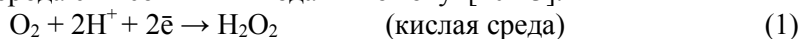
П.О.Николеишвили, Г.С.Цурцумия, В.М.Квеселава, Г.Г.Горелишвили, М.А.Авалиани,  
Р.Р.Куртанидзе, Д.Т.Шарабидзе

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе  
Тбилисского государственного университета им. И. Джавахишвили*

Разработан оригинальный мембранный электрохимический реактор для электросинтеза гипохлорита натрия ( $\text{NaClO}$ ) на аноде (ОПТ) с одновременной генерацией на газ-диффузионном катоде “Black Pearls 2000” пероксида водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) или с получением пербората натрия ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) в католите, содержащем метаборат натрия. В результате 3-часового электролиза выход по току  $\text{H}_2\text{O}_2$  (как и  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) и  $\text{NaClO}$  составил 68% и 72%, соответственно; удельный расход электроэнергии на синтез пербората натрия составил  $1.8 \text{ кВт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$ , на гипохлорит натрия -  $3.6 \text{ кВт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$ .

Пероксид водорода и его производные – перкарбонаты, пербораты, а также гипохлорит натрия относятся к числу сильных окислителей. Ежегодно 2.2 млн. т только пероксида водорода используется в медицине и повседневной жизни как антисептик и дезинфицирующее средство, как отбеливатель в целлюлозно-бумажной промышленности и в мощных средствах. Помимо этого, пероксид водорода служит источником получения  $\cdot\text{OH}$  радикалов, которые в свою очередь являются сильнейшими окислителями после фтора ( $E^0 = 2.8 \text{ В}$ ), использующиеся для обеззараживания сточных вод и их очистки от органических загрязнителей. Разбавленные растворы гипохлорита натрия широко используются в целях дезинфекции и стерилизации [1-9].

В мембранном электрохимическом реакторе фильтр-прессного типа нами в результате восстановления кислорода воздуха на газ-диффузионном катоде был осуществлен электросинтез пероксида водорода с высокими выходами по току [10-13]:



На модифицированном титановом аноде в зависимости от среды протекали реакции:



В указанных процессах при получении целевого продукта ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) потреблялась лишь часть электроэнергии, другая часть расходовалась на аноде на выделение кислорода в атмосферу. С целью рационального использования анодного тока нами была предпринята попытка реализации в одном электролизере одновременного получения окислителей – пероксида водорода или его производного - пербората натрия в катодном пространстве и гипохлорита натрия на аноде.

### Экспериментальная часть

На рис. 1 представлена схема расположения компонентов электрохимического реактора, где катодом использовался газ-диффузионный электрод (1) шведской компании Electro Cell AB. Электрод представлял собой углеродистую ткань ( $10 \times 10$ ) см, покрытую сажей “Black Pearls 2000”, которая помещалась на перфорированной никелевой подложке, служащей токоподводом (2). К обратной стороне газ-диффузионного катода через газовую камеру (3) подавался кислород из баллона или воздух с помощью компрессора. Перфорированная титановая пластинка, размером ( $10 \times 10 \times 0.2$ ) см, поверхность которой была модифицирована смесью  $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ , служила анодом (4) (TECHWIN Co. LTD, Южная Корея). Для разделения катодного и анодного пространств исследовались как анионообменные МА-40 (Россия) и АМІ 7001S (США) мембраны, так и катионообменная мембрана МК-40 (Россия) (5). Для подачи католита и анолита служили, изготовленные из органического стекла, катодный и анодный распределители (6) и (7), соответственно. Между отдельными компонентами реактора помещались резиновые прокладки (8), для компактного соединения их в единое целое использовались плиты из нержавеющей стали (9), отделенные от основных частей реактора тефлоновыми пластинами (10).

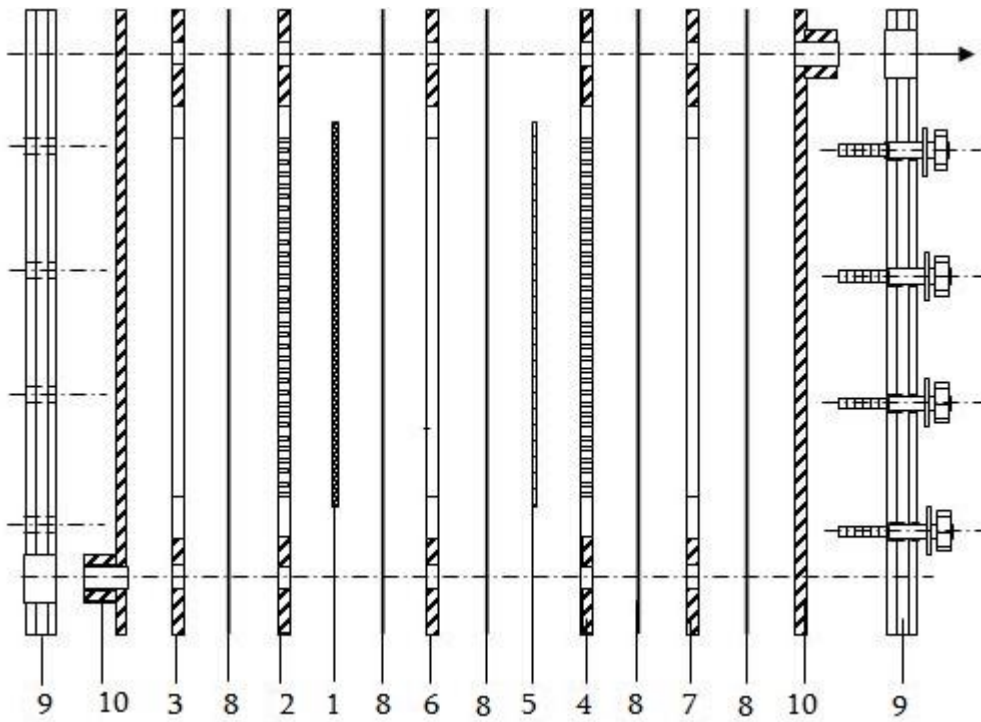


Рис. 1. Расположение компонентов ячейки (описание в тексте)

В качестве источника постоянного тока использовался выпрямитель УК-AD6025 (Китай); ток и напряжение ячейки измерялись амперметром М2015 и вольтметром М106, рН электролита - рН-метром МР512 (Китай).

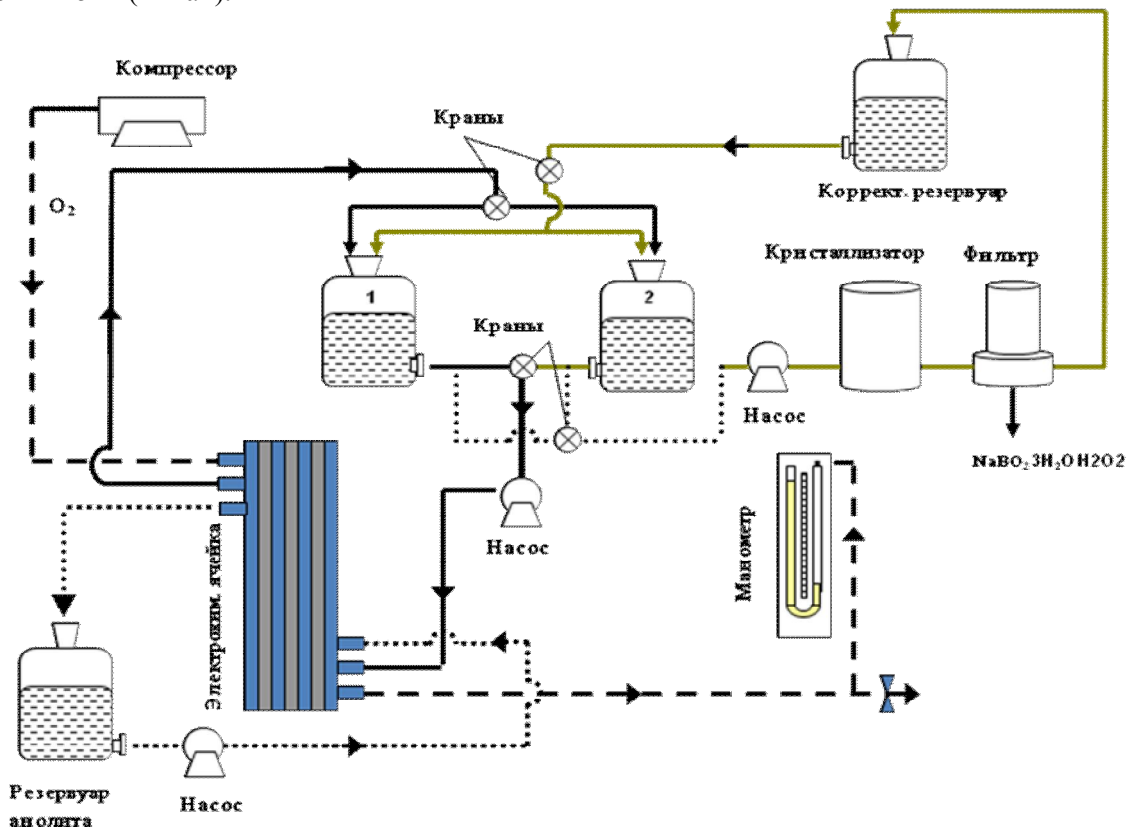
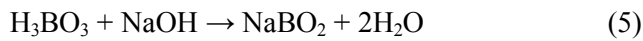


Рис. 2. Экспериментальная установка для генерации  $H_2O_2$ ,  $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$  и  $NaClO$

На рис. 2 показана схема экспериментальной установки. Катодит для получения пербората натрия готовился смешением 0.7M раствора борной кислоты или 0.2M раствора тетрабората натрия с гидроксидом натрия различной концентрации (0.3-2.6M) при температуре 60°C [14]:

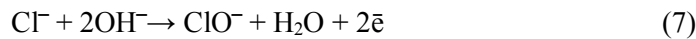


или



Приготовленный раствор охлаждался до 28°C и с помощью центробежного насоса через промежуточный сосуд подавался в циркуляционный контур католита. В течение электросинтеза пербората натрия циркуляция католита происходила через первый резервуар до начала насыщения электролита, после чего катодит с помощью трехходового крана подавался на линию кристаллизации и новая порция католита начинала циркулировать между вторым резервуаром и электрохимической ячейкой до начала насыщения раствора целевым продуктом и т.д. Насыщенный раствор католита охлаждался до 20°C. Полученная суспензия фильтровалась, маточный раствор направлялся в резервуар на корректировку с добавлением определенного количества NaBO<sub>2</sub> и воды. Откорректированный раствор возвращался в цикл через первый резервуар. Полученные кристаллы NaBO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O сушились при 95-100°C. Анолит (1M NaCl) также находился в режиме циркуляции.

Получение гипохлорит-ионов происходило по следующей реакции:



Кристаллы пербората натрия идентифицировались рентгенофазовым анализом на диффрактометре «Дрон-3М» с использованием CuKα излучения в монохроматическом режиме.

Концентрация пероксида водорода определялась волюмометрическим методом с использованием стандартного 0.1н раствора KMnO<sub>4</sub>. Концентрации OH<sup>-</sup> и ClO<sup>-</sup> определялись методами нейтрализации и иодометрическим, соответственно.

Выход по току рассчитывался по следующей формуле:

$$\eta_{\text{прод.}} = m_{\text{реал.}} \cdot 100 / qI\tau \quad (\%), \quad (8)$$

где  $\eta_{\text{прод.}}$  – выход по току продукта (%);  $m_{\text{теор.}}$  – теоретически рассчитанная масса продукта (г);  $q$  – электрохимический эквивалент продукта;  $I$  – подаваемая сила тока (А);  $\tau$  - продолжительность электролиза (ч).

### Обсуждение результатов

#### а) Влияние природы мембраны на электрогенерацию H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на катоде и NaClO на аноде

В процессе электросинтеза пероксида водорода на катоде и гипохлорита натрия на аноде были опробованы катионообменная МК-40 и две анионообменные мембраны, МА-40 и АМІ 7001S.

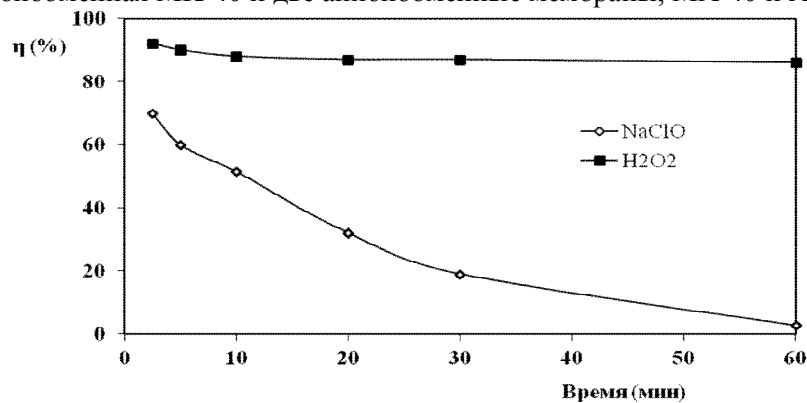
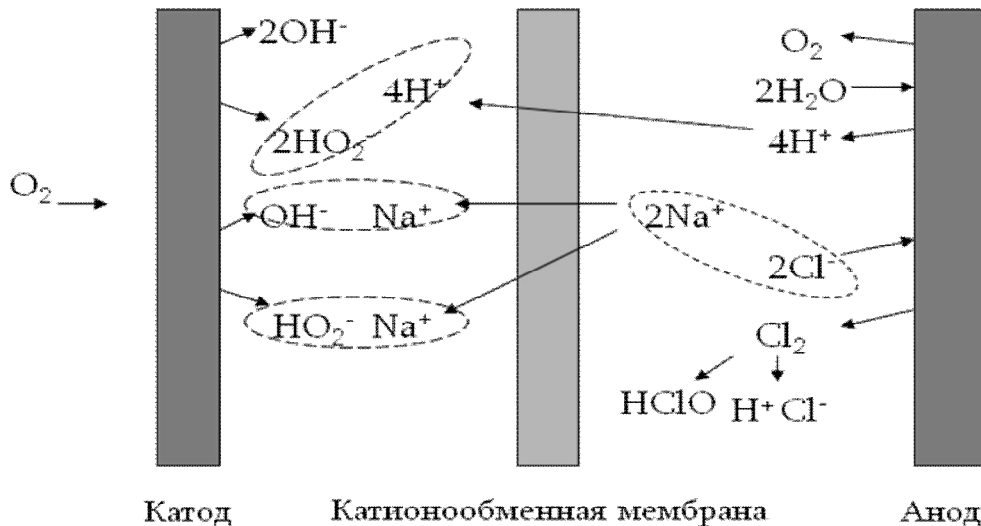
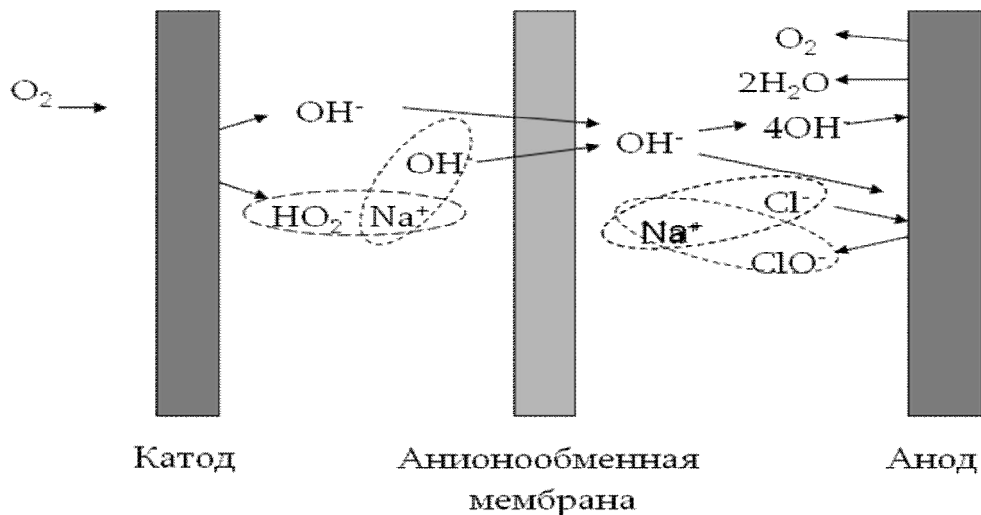


Рис. 3. Зависимость выходов по току H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (на катоде) и NaClO (на аноде) от продолжительности электролиза (электрохимическая ячейка разделена катионообменной мембраной МК-40)

В случае применения мембраны МК-40 католитом использовали 0.5M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , анолитом - 1M  $\text{NaCl}$  + 0.5M  $\text{NaOH}$ . Воздух под давлением 350-400 Pa подавался компрессором к катоду через газовую камеру; катодная плотность тока составляла  $0.07 \text{ A cm}^{-2}$ , напряжение ячейки – 5.5 В. В процессе получения на аноде  $\text{NaClO}$  концентрация  $\text{OH}^-$  и  $\text{Cl}^-$  ионов в анолите уменьшалась, а эквивалентное количество ионов  $\text{Na}^+$  мигрировало через мембрану в катодное пространство. В результате pH анолита уменьшался, в то время как pH католита увеличивался; выход по току  $\text{HO}_2^-$  за один час электролиза изменился от 90% (вначале) до 85%, а  $\text{NaClO}$  – от 60% (вначале) до 2% (рис. 3). Резкое уменьшение выхода по току  $\text{NaClO}$ , вероятно, вызвано уменьшением pH и концентрации ионов  $\text{Na}^+$  в анолите (рис. 4).



**Рис. 4.** Схема миграции ионов в электролизере с катионообменной мембраной (католит не содержит щелочи)



**Рис. 5.** Схема миграции ионов в электролизере с анионообменной мембраной

Дальнейшие исследования осуществлялись в реакторе, разделенном анионообменными мембранами МА-40 и АМІ 7001S при аналогичных, выше указанных экспериментальных условиях (рис.5). Полученные при восстановлении  $\text{O}_2$  (2),  $\text{OH}^-$  ионы мигрируют в анодное пространство, где они частично с хлорид-ионами участвуют в окислительной реакции образования  $\text{ClO}^-$  (7); другая часть их окисляется до  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Как видно из рис.6, за 180 мин электролиза выход по току  $\text{HO}_2^-$  уменьшился с 92% (вначале) до 81%. За этот же период времени выход по току  $\text{ClO}^-$  изменился с 85% (вначале) до 69%. Сравнение работ анионообменных мембран МА-40 и АМІ 7001S в

идентичных условиях показало, что при использовании мембраны AMI 7001S напряжение ячейки уменьшилось на 0.9 В (3.6 В вместо 4.5 В) и выход по току  $\text{OH}_2^-$  увеличился (рис.7), что, вероятно, вызвано высокой селективностью AMI 7001S. Миграция  $\text{ClO}^-$  через мембрану AMI 7001S меньше, поэтому выход по току NaClO на 3-5% выше, чем при использовании мембраны MA-40 (рис.8).

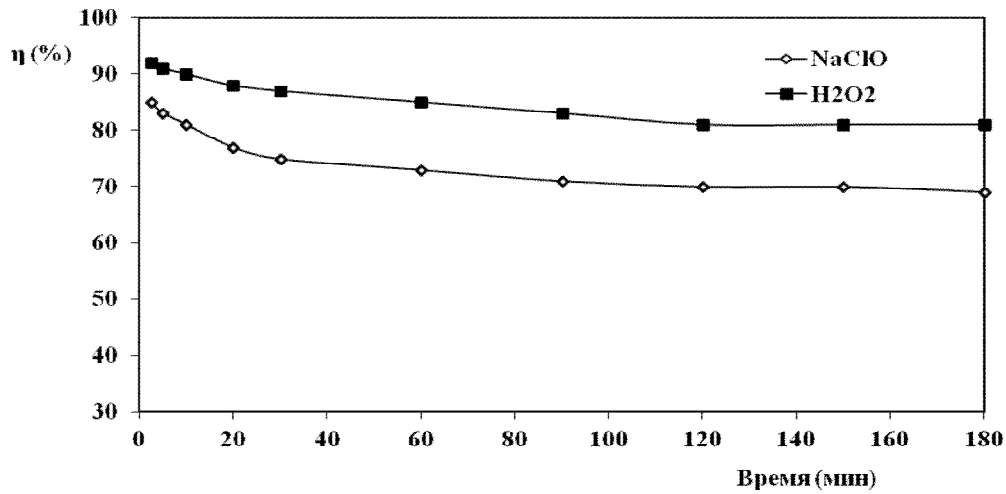


Рис. 6. Зависимость выходов по току  $\text{H}_2\text{O}_2$  (на катоде) и NaClO (на аноде) от продолжительности электролиза (электрохимическая ячейка разделена анионообменной мембраной AMI 7001S).

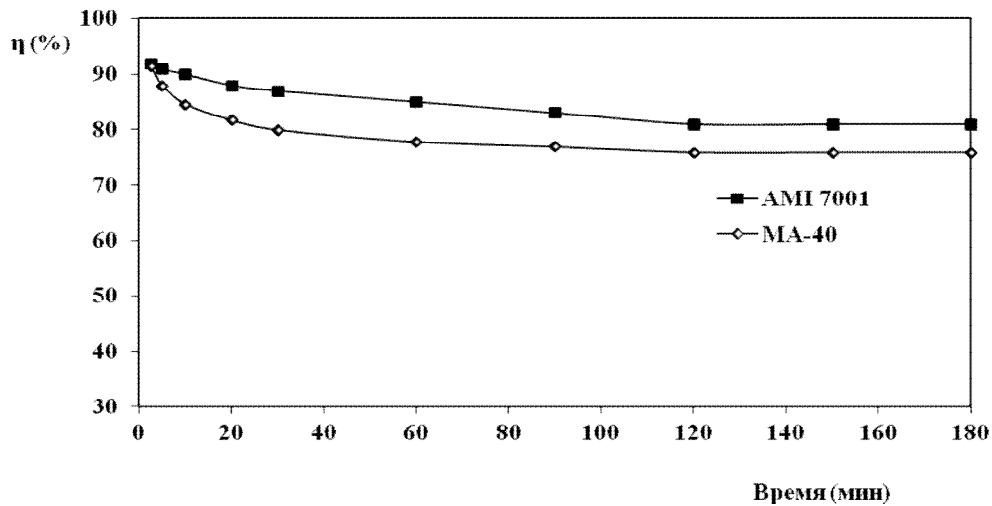


Рис. 7. Выход по току  $\text{H}_2\text{O}_2$  в электролизерах с анионообменными мембранами AMI 7001S и MA-40.

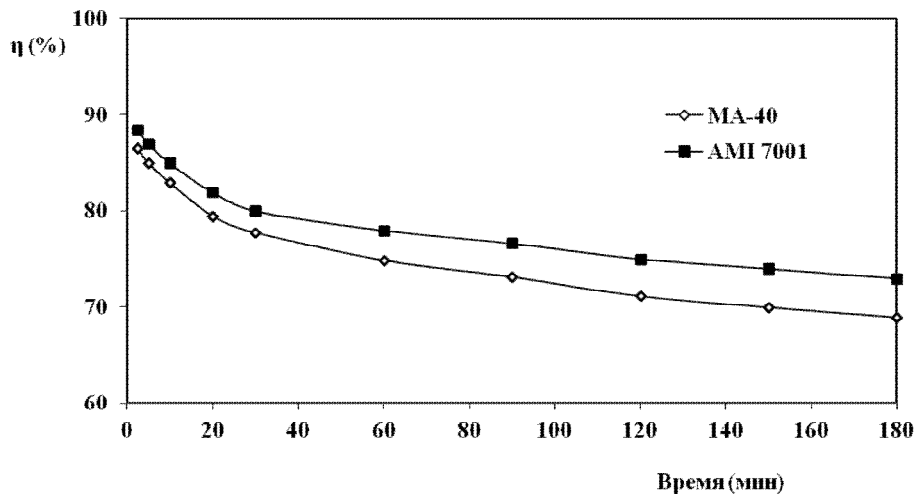


Рис. 8. Влияние анионообменных мембран AMI 7001S и MA-40 на выход по току NaClO.



## ბ) Генерация пербората натрия в католите

В результате двухэлектронного восстановления кислорода на газ-диффузионном катоде, полученный пероксид водорода вступает в реакцию с метаборатом натрия, содержащимся в щелочном католите с образованием малорастворимого пербората натрия по реакции:

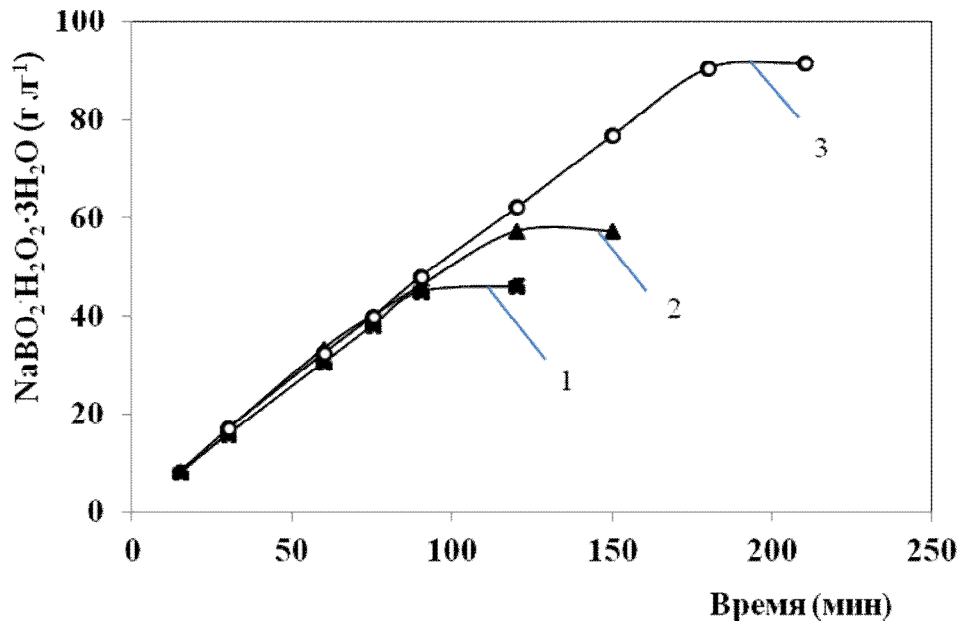
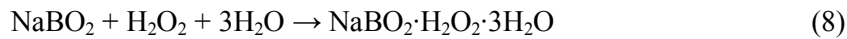
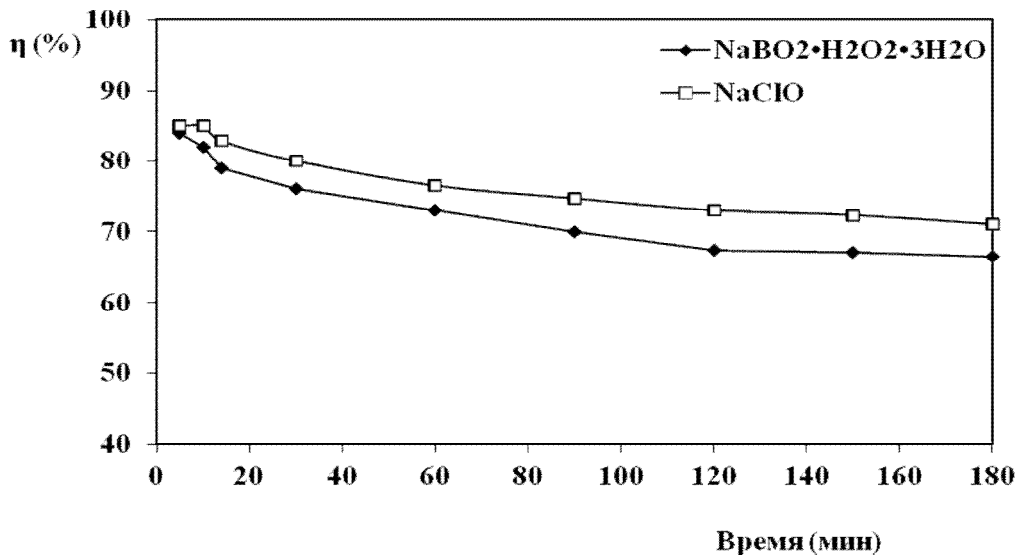


Рис. 9. Зависимость растворимости пербората натрия от концентрации NaOH во времени ( $i = 0.07 \text{ A cm}^{-2}$ ): 1 – 0.3M NaOH; 2 – 0.8M NaOH; 3 – 1.3M NaOH

Изучение процесса получения  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  в метаборатном электролите при разном содержании NaOH (0.3-1.3M), плотности катодного тока  $0.07 \text{ A cm}^{-2}$  и температуре  $28-30^\circ\text{C}$  показало, что с увеличением концентрации щелочи увеличивается растворимость пербората натрия. Например, в 0.3M растворе NaOH кристаллы начинали выпадать при  $45 \text{ г л}^{-1}$ , в 0.8M и в 1.3M растворах NaOH – при  $55 \text{ г л}^{-1}$  и  $89 \text{ г л}^{-1}$  пербората натрия, соответственно (рис.9). Установив растворимость пербората натрия, его электросинтез в указанных условиях осуществляли до определенной концентрации, не доводя раствор до насыщения во избежание забивания пор газ-диффузионного катода кристаллами пербората, после чего циркуляционный контур католита переключался на линию кристаллизации (см. описание выше, рис.2).

## в) Генерация пербората натрия в католите и гипохлорита натрия в анолите

Одновременное получение пербората натрия в католите и гипохлорита натрия в анолите было осуществлено в электрохимическом реакторе, разделенном анионообменной мембраной AMI 7001S. Католитом использовался щелочной раствор метабората натрия состава  $0.7\text{M NaBO}_2 + 0.3\text{M NaOH}$ , анолитом -  $0.5\text{M NaCl} + 0.3\text{M NaOH}$ . Объемы электролитов составляли 0.5л, плотность тока -  $0.07 \text{ A cm}^{-2}$ , напряжение ячейки - 3.5 В, температура католита -  $30^\circ\text{C}$ . За 180 мин электролиза выход по току NaClO составил 72% при расходе удельной электроэнергии  $3.6 \text{ кВт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$ ,  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – 68% при расходе удельной электроэнергии  $1.8 \text{ кВт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$  (рис.10).



**Рис. 10.** Зависимость выходов по току  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaClO}$  от продолжительности электролиза при их одновременной генерации:  $i = 0.07 \text{ A cm}^{-2}$ , мембрана АМІ 7001S, катодит –  $(0.7\text{M NaBO}_2 + 0.3\text{M NaOH})$ , анолит –  $(0.5\text{M NaCl} + 0.3\text{M NaOH})$

### Заклучение

В мембранном электрохимическом реакторе фильтр-прессного типа осуществлен одновременный электросинтез пероксида водорода на газ-диффузионном катоде или пербората натрия ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) взаимодействием полученного  $\text{H}_2\text{O}_2$  с содержащимся в катодите метаборатом натрия, и гипохлорита натрия на аноде. Электрохимический реактор был разделен анионообменной мембраной АМІ 7001S (США); катодитом служил раствор -  $0.7\text{M NaBO}_2 + 0.3\text{M NaOH}$ , анолитом -  $0.5\text{M NaCl} + 0.3\text{M NaOH}$ ; плотность тока  $0.07 \text{ A cm}^{-2}$ ; температура катодита  $28\text{--}30^\circ\text{C}$ . Через 180 мин электролиза выход по току  $\text{H}_2\text{O}_2$  (и соответственно  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) составил 68%, удельный расход электроэнергии  $1.8 \text{ кВт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$ ; выход по току  $\text{NaClO}$  – 72% при расходе удельной электроэнергии  $3.6 \text{ кВт}\cdot\text{ч кг}^{-1}$ .

Представленная статья выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда Шота Руставели (грант № AR/338/6-440/11, договор № 10/04). Все идеи в этой публикации принадлежат авторам и возможно не отражают мнения Национального научного фонда Шота Руставели.

### ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *J.K Edwards, J.G. Hutchings. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 2008., vol. 47, p. 9192.*
2. *H. Amin, A. Amer, A. El Fecky, I. Ibrahim. J. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2008, vol. 42, p. 17.*
3. *E. Brillas, I. Sirés, M. A. Oturan. Chem. Rev., 2009, vol. 109, p. 6570.*
4. *A. Aleboye, Y. Moussa, H. Aleboye. Dyes and Pigments, 2005, vol. 66, p. 129.*
5. *O.M. Alfano, R.J. Brandi, A.E Cassano. Chem. Eng., 2001, vol. 82, p. 209.*
6. *I. Arslan, A.I. Balcioglu. Dyes and Pigments, 1999, vol. 43, p. 95.*
7. *M.I. Stefan, A.R. Hoy, J.R. Bolton. Environmental Science and Technology, 1996, vol. 30, p. 2382.*
8. *A. Vogelpohl, Soo-Myung Kim. J. Ind. Eng. Chem., 2004, vol. 10(1), p. 33.*
9. *J.M. Campos-Martin, G. Blanco-Brieva, J.L.G. Fierro Angew. Chem. Int. Ed., 2006, vol. 45(42), p. 6962.*
10. *G.R. Agladze, G.S. Tsurtsumia, B.-I. Jung, J.-S. Kim and G.G. Gorelishvili. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, vol. 37, p. 985.*

11. G.R. Agladze, G.S. Tsursumia, B.-I. Jung, J.-S. Kim, G.G. Gorelishvili . *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, vol. 37, p. 375.
12. G.R. Agladze, G.S. Tsursumia, B.-I. Jung, J.-S. Kim, G.G. Gorelishvili. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, vol. 37, p. 385.
13. G. Agladze, G. Tsursumia, 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, vol. 34, p. 21.
14. G. Agladze, G. Tsursumia, R. Lacuzbaiaa. GP № 4684, 2008.

**დამქანბვებების – წყალბადის პეროქსიდის, ნატრიუმის პერბორატისა და ნატრიუმის ჰიპოქლორიტის ერთდროული ელექტროსინთეზი მემბრანულ ელექტროქიმიურ რეაქტორში**

პაატა ნიკოლეიშვილი, გიგლა წურწუშია, ვალენტინა კვესელავა, გიორგი გორელიშვილი, მარინე ავალიანი, რუსუდან კურტანიძე, დავით შარაბიძე  
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის  
 რაფელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

**რეზიუმე**

დამუშავებულია ორიგინალური მემბრანული ელექტროქიმიური რეაქტორი, რომლის ანოდზე მიიღება ნატრიუმის ჰიპოქლორიტი, ხოლო კათოდზე – წყალბადის პეროქსიდი ან ნატრიუმის პერბორატი ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), რომელიც წარმოიქმნება მიღებული წყალბადის პეროქსიდის ურთიერთქმედებით კათოლიტში არსებულ ნატრიუმის მატაბორატთან. სამსაათიანი ელექტროლიზის შედეგად  $\text{H}_2\text{O}_2$  (აგრეთვე  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -ის) და  $\text{NaClO}$ -ის დენით გამოსავლებმა შესაბამისად შეადგინეს 68% და 72%. ნატრიუმის პერბორატის სინთეზისათვის ელექტროენერგიის სვედრითმა ხარჯმა შეადგინა 1.8 კვტ·სთ კგ<sup>-1</sup>, ნატრიუმის ჰიპოქლორიტის – 3.6 კვტ·სთ კგ<sup>-1</sup>.

**SIMULTANEOUS ELECTROSYNTHESIS OF OXIDIZERS - HYDROGEN PEROXIDE, SODIUM PERBORATE AND SODIUM HYPOCHLORITE IN THE MEMBRANE ELECTROCHEMICAL REACTOR**

Paata Nikoleishvili, Gigla Tsursumia, Valentina Kveselava, Giorgi Gorelishvili,  
 Marine Avaliani, Rusudan Kurtanidze, David Sharabidze  
 Ivane Javakhishvili Tbilisi State University  
 Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

**SUMMARY**

An original electrochemical cell was developed for simultaneous generation of hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) at the carbon gas-diffusion electrodes (GDE) covered by “Black Pearls 2000” layer and/or sodium perborate ( $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) in the cathode compartment, and sodium hypochlorite ( $\text{NaClO}$ ) at the dimensionally stable anode (DSA) which was the meshed titanium plate, coated with mixed  $\text{TiO}_2$ - $\text{RuO}_2$  oxide layers. The scheme for the extraction of sodium perborate from the reactor was designed. Operational conditions for the cell were selected at comparing of the work of the anion- (MA-40, AMI 7001S) and the cation-exchange (MK-40) membranes. The best results were obtained using AMI 7001S membrane. Current efficiency of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (and respectively of  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) in 3 hours of electrolysis comprises 68%,  $\text{NaClO}$  – 72%. Consumption of specific power calculated on total mass of  $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NaClO}$  comprises 1.8 kWh kg<sup>-1</sup> and 3.6 kWh kg<sup>-1</sup>, respectively.

ადსორბციის და აბსორბციის ეფექტის ბავლენის შესწავლა  
ელექტროლიტების წყალხსნარებში პოლიეთილენტერეფტალატის  
ცოცვადობაზე

ავთანდილ ფორჩხიძე

აკაკი წერეთლის ქუთაისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

პოლიმერის ზედაპირით ხსნარის კომპონენტების ადსორბციის დროს იცვლება ზედაპირული ენერგია პოლიმერი – არეს გაყოფის საზღვარზე.

თუ პოლიმერი იმყოფება ელექტროლიტების წყალხსნარებში, ბუნებრივია ვივარაუდოთ, რომ პოლიმერის დეფორმაცია დამოკიდებული იქნება პოლიმერი – არეს გაყოფის საზღვარზე არსებულ ზედაპირულ ენერგიაზე.

ელექტროლიტების წყალხსნარები, როგორც წესი, არიან ზედაპირულად არააქტიურები და სიდიდე  $\gamma_{\text{პ-ხს}}$  არ განიცდის დიდ ცვლილებას ხსნარში ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდისას. შესაბამისად, ადსორბციული ეფექტის გავლენა ცოცვადობაზე იქნება ძალიან მცირე.

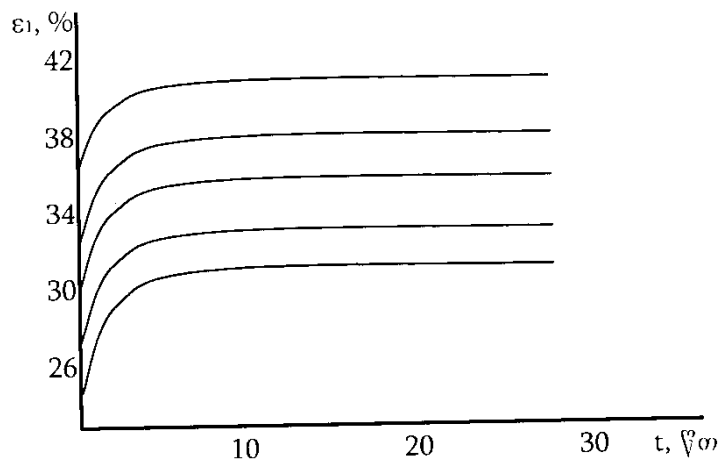
რამდენადაც პოლიმერის ცოცვადობა განპირობებულია მოლეკულათშორისი კავშირების გაწყვეტით, რის შედეგად ადგილი აქვს მაკრომოლეკულების სტრუქტურულ გარდაქმნას და კონფორმაციულ ცვლილებებს, შეიძლება დავუშვათ, რომ პოლიმერის ცოცვადობა იქნება მით მეტი, რაც უფრო სუსტია ეს კავშირები და რაც მეტია სისტემის „თავისუფალი მოცულობა“, რომელიც აუცილებელია მაკრომოლეკულების გადაჯგუფებისათვის. შესაბამისად, დაბალმოლეკულური ნივთიერებების სორბცია მოახდენს გავლენას როგორც მოლეკულათშორისი კავშირების სიმტკიცეზე, ისე თავისუფალი მოცულობის სიდიდეზე.

ჰილდებრანდის და ბონდის მიხედვით, პოლიმერების მიერ დაბალმოლეკულური ნივთიერებების სორბცია რთული პროცესია და დამოკიდებულია პოლიმერების ფაზურ და ფიზიკურ მდგომარეობაზე, მოლეკულათშორის ურთიერთქმედებაზე და პოლიმერის თერმოდინამიკურ სწრაფვაზე სორბატისადმი [1].

კიდევ უფრო რთულია სორბციის მექანიზმი ფოროვანი მინისებური პოლიმერებისათვის. ამ შემთხვევაში ერთდროულად მიმდინარეობს სორბატის ზედაპირული ადსორბცია მიკროფორების ზედაპირით და დაბალმოლეკულური ნივთიერების ჭეშმარიტი გახსნა პოლიმერში [2-4].

ზემოთ მოყვანილი წარმოდგენების გათვალისწინებით, ექსპერიმენტები ჩვენს მიერ ჩატარებული იყო პოლიეთილენტერეფტალატზე, რომელიც წარმოადგენს ჰიდროფობურ პოლიმერს.

პოლიეთილენტერეფტალატის ცოცვადობის მრუდები წყალში და ელექტროლიტების წყალხსნარებში მიღებული იყო სხვადასხვა ტემპერატურების და დაძაბულობის დროს (ნახ.1.)



ნახ. 1. პოლიეთილენტერეფტალატის ცოცვადობის მრუდები წყალში და ელექტროლიტების წყალხსნარებში  $60^{\circ}\text{C}$  და  $\sigma=200$  მპა: 1. წყალი; 2. 10; 3. 25; 4. 50; 5. 60 წონითი %  $\text{KNO}_2$

მიღებული იყო შემდეგი ძირითადი შედეგები: გვაქვს ერთგვარი კრიტიკული დაბაბულობა, რომლის ქვემოთ აპკების ცოცვალობა ჰაერზე და წყალხსნარებში პრაქტიკულად ერთნაირია.  $\sigma$  კრიტიკულის ზემოთ პოლიეთილენტერეფტალატის აპკების ცოცვალობა  $KNO_2$ -ის ხსნარებში მეტია, ვიდრე ჰაერზე, თანაც მით მეტია, რაც უფრო მცირეა მარილის კონცენტრაცია ხსნარში.

პოლიეთილენტერეფტალატის შემთხვევაში ჩვენს მიერ განხილული იყო სამივე შესაძლებელი ეფექტი, რომლებიც განაპირობებენ პოლიმერების ცოცვალობას სითხეებთან მათი კონტაქტის შემთხვევაში. ეს არის ადსორბციის, აბსორბციის და ქიმიური დესტრუქციის პროცესები.

დაბაბულობის  $\sigma=200$  მკპ დროს, 6 სთ-ის განმავლობაში 25-60 °C ტემპერატურის ინტერვალში ვისკოზიმეტრული მეთოდით არ აღმოჩნდა საშუალო ვისკოზიმეტრული მოლეკულური მასის  $\bar{M}_v$  პრაქტიკული ცვლილება.

ამგვარად, შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ ექსპერიმენტის პირობებში პოლიეთილენტერეფტალატის რთულეთერული კავშირის ქიმიური დესტრუქცია პრაქტიკულად არ მიმდინარეობს. რაც შეეხება დანარჩენ ორ ეფექტს, პოლიეთილენტერეფტალატის აპკების ცოცვალობის შემცირება  $KNO_2$ -ის კონცენტრაციის გაზრდისას შეიძლება ახსნილი იქნას როგორც  $\gamma_3$ -ხს-ის შემცირებით, ასევე წყლის აქტიურობის შემცირებით ხსნარში.

ადსორბციული ეფექტი ასევე ახდენს გავლენას პოლიეთილენტერეფტალატის ცოცვალობაზე  $\sigma_{კრიტ.}$  ზემოთ. 25°C-ზე პოლიეთილენტერეფტალატი ხსნის 0,35 % წყალს (ცხრილი 1).

**ცხრილი 1.** ექსპერიმენტში გამოყენებული პოლიეთილენტერეფტალატის ფიზიკური მონაცემები

სიმკვრივე, გ/სმ <sup>3</sup>	6-0,5-1,099
წყლის შთანთქმა, 25 °C	0,35±0,05
გამინების ტემპერატურა	343-350
კრისტალურობის ხარისხი, %	40
დამშლელი დაბაბულობა, მკპ	180-200
$\bar{M}_v$	20 000
აპკის სისქე, მკმ	20±2

$\sigma_{კრიტ.}$  ზემოთ  $\varphi_{H_2O}^0(1+m\sigma) > \varphi_{ფორ}$  და ზღვრული მაღალელასტიური დეფორმაციის სიდიდე ხსნარებში წყლის სხვადასხვა აქტიურობით, მაგრამ  $\gamma_3$ -ხს-ის ახლო მნიშვნელობებით შეიძლება აღწერილი იქნას განტოლებით:

$$\lg \varepsilon_\infty = \lg \varepsilon_\infty^0 + B\beta\varphi_{H_2O}^0(1+m\sigma) \quad (1)$$

წყლის სორბცია პოლიეთილენტერეფტალატში შეიძლება აღწერილი იქნას ჰენრის განტოლებით:

$$\varphi_{H_2O}^0 = K_{განაწ.} C_{H_2O(ხს)} \quad (2)$$

სადაც,  $K_{განაწ.}$  - წყლის განაწილების კონსტანტაა პოლიმერსა და ელექტროლიტის ხსნარს შორის და უდრის 0,31 - 25°C-ზე.

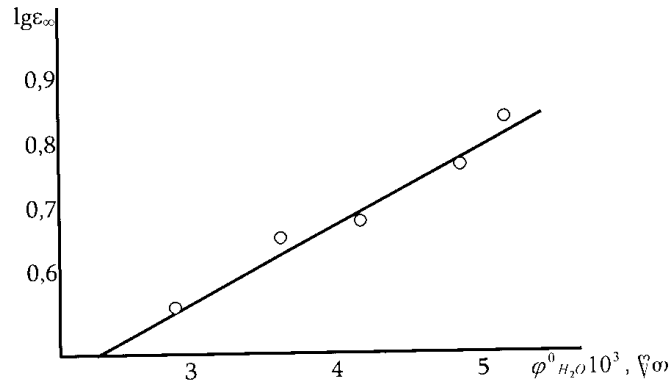
$C_{H_2O(ხს)}$  - წყლის კონცენტრაციაა ხსნარში.

თუ ჩავსვამთ მე-(2)-ს (1)-ში, მივიღებთ განტოლებას, რომლითაც შეიძლება აღწეროთ წყლის კონცენტრაციის გავლენა ხსნარში  $\varepsilon_\infty$ -ზე

$$\lg \varepsilon_\infty = \lg \varepsilon_\infty^0 + B\beta K_{განაწ.} C_{H_2O(ხს)}(1+m\sigma) \quad (3)$$

ნახ. 2-ზე მოცემულია მე-3 განტოლების გრაფიკული გადაწყვეტა პოლიეთილენტერეფტალატისათვის ( $l=20\pm 2$  მკმ) 60°C და  $\sigma=200$  მკპ.

$$B\beta=55, m=6\cdot 10^{-3} \text{ მკპ}^{-1}$$



**ნახ. 2.** განტოლების (3)-ის გრაფიკული გადაწვევა პოლიეთილენტერეფტალატის ცოცვადობისათვის  $KNO_2$ -ის სხვადასხვა კონცენტრაციის წყალხსნარებში.

ამგვარად, პოლიეთილენტერეფტალატის ცოცვადობაზე ელექტროლიტების წყალხსნარებში გავლენას ახდენს როგორც ადსორბციული, ისე აბსორბციული ეფექტი.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. «Наука», Л., 1975. с. 158.
2. Дубинин М.М. Основы проблемы теории физической адсорбции. М., «Наука», 1970. с. 251.
3. Vioth W.R., Sladen K.I. A model for diffusion in a glassy polymer. I. Colloid. Sci., 1965, 20, II 9. p.1014.
4. Vioth W.R., Frangoulis C.S., Rionda I.A. Kinetics of sorption of methane in glassy polystyrene, I. Colloid, Sci., 1966, 22, II 5. p.454.
5. Тагер А.А., Целипоткина И.С. Пористая структура полимеров и механизм сорбции. Успехи химии, 1978. т. XIII, вып. I, с. 152.

#### STUDY OF INFLUENCE OF ADSORPTION AND ABSORPTION EFFECTS ON THE CREEPING OF POLYETHYLENTEREPTELATE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

Avtandil Porchkhidze

*Kutaisi A. Tsereteli State University*

#### SUMMARY

Is discussed the surface sorption and absorption processes in the electrolytes hydrogen's during the polyethilentereptelat's creeping. The done experiments show that on the polyethilentereptelat's creeping in the electrolytes hydrogen's are influenced by both the adsorption and absorption effects.

#### ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТА АДсорбЦИИ И абсорбЦИИ НА ПОЛЗУЧЕСТЬ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А.Порчхидзе

*Кутаисский Государственный Университет им. Ак. Церетели*

#### РЕЗЮМЕ

Рассмотрены процессы поверхностной сорбции в водных растворах электролитов при ползучести полиэтилентерефталата. Проведенные эксперименты показали, что на ползучесть полиэтилентерефталата в водных растворах электролитов оказывают влияние адсорбционные и абсорбционные эффекты.

## PHYSICAL CHEMISTRY

IMPACT OF MIXED MOBILE IONS EFFECT ON ELECTROCONDUCTIVITY OF BOROSILICATE GLASSES DOPED WITH  $A_2B_6$  AND  $A_1B_7$  COMPOUNDS COMPONENTS

R.Janelidze, Yu.Blavidze, G.Mshvelidze, O.Gogolin, E.Tsitsishvili

*Georgian Technical University, V.V.Chavchanidze Institute for Cybernetics, S.Euli 5, 0186, Tbilisi, Georgia, e-mail:heleh.oleg@gmail.com*

We report measurements of dynamic (a.c.) electrical conductivity in borosilicate glasses doped with  $A_2B_6$  (CdSSe, CdSe and CdTe) and  $A_1B_7$  (AgI, CuBr and CuI) semiconductor compounds in a wide temperature range below the glass transition temperature  $T_g$ . The concentration of the mobile dopant ions is governed by specific heat treatment conditions of the glass samples leading to a creation of semiconductor nanocrystals. At temperatures higher than  $150^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$  the a.c. conductivity exhibits the Arrhenius behaviour and the mixed mobile ion effect in all the examined glasses.

### 1. Introduction

Phenomenon discovered for a long time in the glass systems is the so called mixed mobile ion effect (MMIE). The MMIE is observed as a marked decrease in the glass properties related to ionic transport, in particular in the ionic conductivity, when one type of mobile ion is partially replaced by another type of mobile ion [1, 2]. Experimental studies have shown that the strength of the MMIE depends on many factors, e.g. temperature, size and mass difference of the involved ions, etc., see e.g. Refs. [3-10]. The largest MMIE is typical for alkali glasses and in this case is often referred to as mixed alkali effect (MAE). For instance, in the  $\text{Li}_x\text{Rb}_{1-x}\text{PO}_3$  glass system the conductivity at an intermediate composition is a few orders of magnitude lower than that of the single alkali glasses [10]. The  $\text{Ag}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_3$  glasses, however, serve as a model system showing anomalously low magnitude of the MMIE due apparently to the fact that the  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Na}^+$  ionic radii are similar in magnitude [10].

In this paper the MMIE is investigated in borosilicate glasses doped with the components of the some  $A_2B_6$  (CdSSe, CdSe, and CdTe) and  $A_1B_7$  (CuBr, AgI and CuI) semiconductors by means of dynamic (a.c.) conductivity experiments. The glass samples differing by a concentration of the mobile dopant ions were prepared by a technique similar to the one described e.g. in Ref. [11-12]. The method is based on the fact that the borosilicate glasses are perfect host network structures for embedding the semiconductor nanocrystals (NCs) [13]. For the same doped borosilicate glass ingot, the relevant heat treatment process allows to get a series of samples having a different concentration of the dissolved dopant ions. We present here more detailed investigations as previously in [11,12], in particular, an impact of the transition metal ions ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^+$ ) on the electrical conductivity has been studied in a wide temperature range.

### 2. Experimental Procedure

The borosilicate glass ingots were prepared originally by means of a conventional melt-quenching technique. The batches contain the dopants with a concentration of 0.5 wt% - 2 wt% and the  $\text{Na}_2\text{O}$  (or  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) as a modifier with a concentration ranging from 7 wt% to 12 wt% depending on the dopant type. The standard investigations, such as the optical absorption measurements and the TEM studies, indicate that the dopants are fully dissolved in the glass matrix. Below we label the respective **homogeneously doped** samples as  $A^h_{\text{CdSSe}}$ ,  $A^h_{\text{CdSe}}$ ,  $A^h_{\text{CdTe}}$ ,  $B^h_{\text{CuI}}$ ,  $B^h_{\text{CuBr}}$ ,  $B^h_{\text{AgI}}$ . Similarly, the notations  $A^v_{\text{CdSSe}}$ ,  $A^v_{\text{CdSe}}$ ,  $A^v_{\text{CdTe}}$ ,  $B^v_{\text{CuI}}$ ,  $B^v_{\text{CuBr}}$ ,  $B^v_{\text{AgI}}$  are reserved for the respective undoped, that is **virgin**, glasses fabricated in the same manner. In addition, we deal with other sample sets, which undergo an extra heat treatment. Namely, after the rapid melt-quenching (to the room temperature) process the glass ingots are annealed additionally in the gradient temperature furnace (where the temperature ranges from  $400^\circ\text{C}$  to  $750^\circ\text{C}$ ) and then are cut into the pieces according to their colours. During the above heat treatment process a diffusion of the dopant ions leads to a formation of the semiconductor NCs in the glass network matrix [13]. Furthermore, the samples belonging to the same set differ from each other in (average) size of the embedded NCs. This fact is confirmed by the optical absorption measurements performed in the relevant photon energy range and the TEM investigations as well.

Bellow we focus on four specific samples  $A^i_{CdSSe}$  ( $i = 1-4$ ) of the CdSSe-doped glass, the three CuI-doped samples  $B^i_{CuI}$  ( $i = 1-3$ ). For the samples belonging to the above sets, the absorption spectra are presented in Fig.1a) and c) together with the typical TEM images as examples.

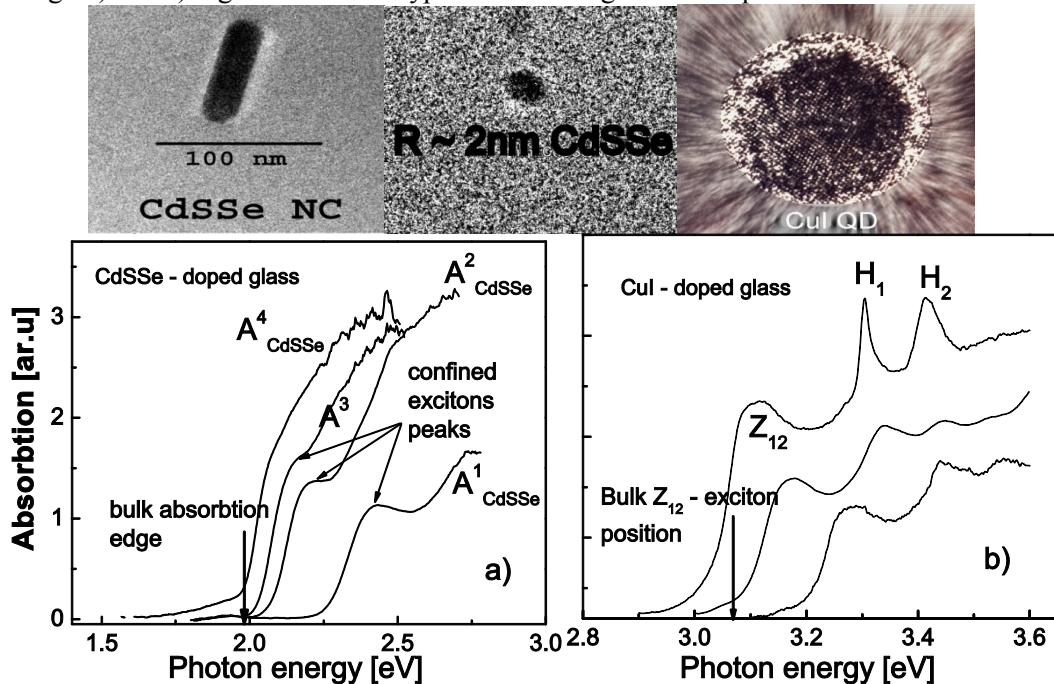


Fig. 1. TEM images (upper row) and absorption spectra : a) CdSSe – , and b) CuI – doped samples.

The absorption spectra exhibit the quantum confinement effects: pronounced excitonic peaks and a blue shift with respect to the bulk gap energy [13]. Moreover, a blue shift differs from sample to sample within the same set which indicates a change of the (average) size of the embedded NCs. Remember that a blue shift of the exciton line in zero-dimensional system is the larger the smaller is a NC [13]. Basing on the results presented in (main panels) Fig.1 we therefore come to the following conclusions.

(i) For the samples belonging to  $A^i_{CdSSe}$  ( $i = 1-4$ ) set, the CdSSe NCs grow in size from sample  $i = 1$  to  $i = 2$ , to  $i = 3$  and finally to  $i = 4$  as is clearly seen in Fig.1 a). Furthermore, the sample  $i = 4$  contains evidently the bulk-like NCs, since no blue shift with respect to the bulk gap energy is observed in this case. These findings are confirmed by the respective TEM investigation: the sample  $i = 4$  mostly contains the large (rod-like) NCs with long axes about 70 nm – 80 nm, see the upper inset in Fig.1a). For the sample  $i = 1$ , on the contrary, the small (nearly spherical) NCs with the radii of 1 nm – 2 nm are detected, see the lower inset in Fig.1 a).

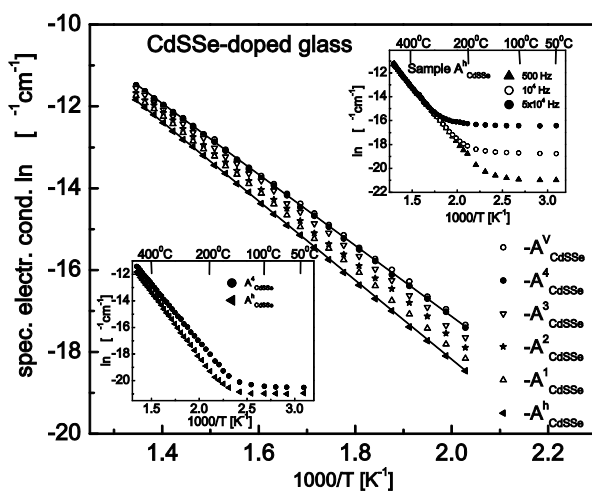
(ii) For the samples belonging to the  $B^i_{CuI}$  ( $i = 1-3$ ) set, a size of the CuI NCs increases from sample  $i = 1$  to  $i = 2$  and to  $i = 3$ , as is seen in Fig.1 b). (Note that the  $Z_{12}$  peaks and the other two  $H_1$  and  $H_2$  peaks seen in Fig.1 c) refer to the wurtzite and hexagonal modification of the CuI crystals [14].) The TEM investigations now show that for the  $B^i_{CuI}$  set the NCs are mostly of a spherical form. For the largest NCs in the  $i = 3$  sample the TEM images are shown in the insets in Figs. 1b), and the respective radii are estimated to be around 10 – 12 nm. Thus, the borosilicate glass samples used here in the a.c. conductivity experiments are the following. Firstly, we have the virgin glass samples  $A^v_{CdSSe}$  and  $B^v_{CuI}$  which contain no dopants, but differ by the batch composition. The conductivity in these samples is mainly due to the metallic  $Na^+$  ions serving as the network modifiers. Next there are the doped glass samples  $A^h_{CdSSe}$  and  $B^h_{CuI}$  which have the same batch composition as for the  $A^v_{CdSSe}$  and  $B^v_{CuI}$  samples, respectively. They contain also the mobile ions coming from a dissociation of the dopants during the glass preparation, for example the  $Cd^{2+}$  (in  $A^h_{CdSSe}$  sample),  $Cu^+$  (in  $B^h_{CuI}$  sample) cations. It is natural to assume that these ions are homogeneously distributed over the sample. Finally, we examine the  $A^i_{CdSSe}$   $B^i_{CuI}$  sets of the glass samples in which a part of the dopant ions forms the semiconductor NCs during a specific heat treatment process. Evidently, a concentration of the mobile dopants in these samples is lower than for the respective original samples  $A^h_{CdSSe}$  and  $B^h_{CuI}$ . Moreover, one can generally suppose that a number of the dopant ions, which remain to be mobile and uniformly dissolved over the sample, is the lower the larger NCs were formed. A



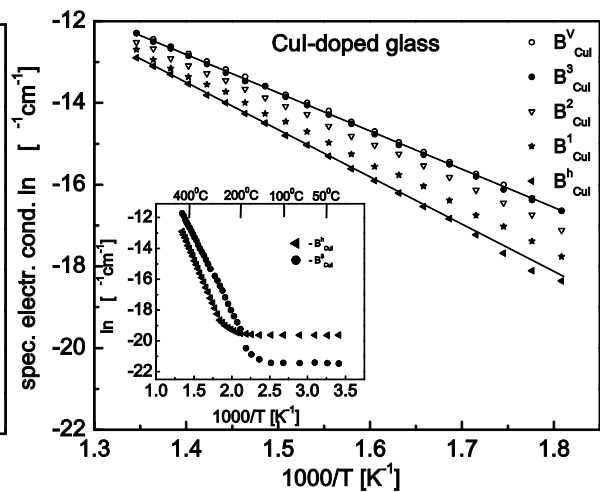
concentration of the mobile dopant ions then will vary from sample to sample decreasing from  $A^h_{CdSe}$  to  $A^i_{CdSe}$  (to  $i = 1$ , to  $i = 2$ , to  $i = 3$ , to  $i = 4$ , to  $i = v$ ) for the CdSe – doped glasses, and from  $B^h_{CuI}$  to  $B^i_{CuI}$  (to  $i = 1$ , to  $i = 2$ , to  $i = 3$ , to  $i = v$ ) for the CuI – doped glasses. Note that in the  $A^4_{CdSe}$  and  $B^3_{CuI}$  samples the NC's sizes remain unchanged under further heat treatment, so that no mobile dopant ions are presented in these samples similar to the case of the undoped glasses.

### 3. Results and Discussion

For the electrical measurements, the examined samples were squared in cross section about 10mm X 10mm X 1mm thick, and the silver paint electrodes were used. The electrical conductivities were measured with the help of the selective nanovoltmeter UNIPAN 237 in a frequency range from 10Hz to  $10^5$  Hz at different temperatures from the ambient temperature to (close) the glass transition temperature  $T_g$ . For the CdSe- and CuI-doped glass samples, the temperature dependence of the a.c. conductivity (in a conventional form of the variation of  $\log \sigma$  versus reciprocal temperature  $1000/T$ ) at 500 Hz is depicted in Figs.2-3, respectively.



**Fig. 2.** Temperature dependence of the a.c. electrical conductivity in the CdSe – doped samples below the glass transition temperature  $T_g$  at 500 Hz (left inset). The Arrhenius part is shown in the main panel. The right inset shows the temperature dependencies at different frequencies. Solid lines serve as a guide to the eye



**Fig. 3.** Temperature dependence of the a.c. electrical conductivity in the CuI – doped samples below the glass transition temperature  $T_g$  at 500 Hz (inset), the main panel shows the Arrhenius part. Solid lines serve as a guide to the eye

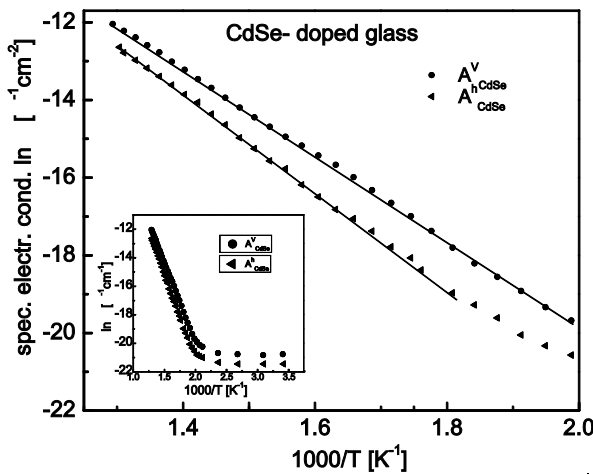
In insets in Figs.2-3 a variation of the conductivities with temperature is shown in a whole temperature range. Here for readability, the presented results refer only to two sample sets ( $A^h_{CdSe}$ ,  $B^h_{CuI}$ ) and ( $A^4_{CdSe}$ ,  $B^3_{CuI}$ ), however, similar behaviour was detected for the conductivities in all the other samples in question. The general trend shown in insets of Figs.2-3 is the following. The conductivities exhibit weak temperature dependence at low temperatures and the Arrhenius behaviour typical for the activation mechanism of the ionic conductivity in the glassy systems [15] at high temperatures. The corresponding threshold temperature ranges from 150<sup>o</sup> C to 200<sup>o</sup> C depending on a type of a doping. What is more important, in Figs.2-3 is clearly seen that generally the measured conductivities are changed in magnitude from sample to sample within the same sample set. The main panels in Figs.2-3 present the high-temperature results. For all the examined samples here the largest values of the conductivity are detected in the virgin, that is undoped, glasses  $A^v_{CdSe}$ , and  $B^v_{CuI}$  in which the electrical transport is due mainly to the metallic  $Na^+$  ions. On the contrary, the conductivities are found to be minimal in the glass samples  $A^h_{CdSe}$ , and  $B^h_{CuI}$ . Now, additionally to the  $Na^+$  ions, the mobile ions due to a doping come into a play. The intermediate values of the conductivity are detected in the samples  $A^i_{CdSe}$ , and  $B^i_{CuI}$  in which some amount of the dopant ions are incorporated into the NCs. Moreover, within these sets the conductivities decrease from sample with a low concentration of the mobile dopant ions to sample with a high concentration of such ions, see the discussion in the previous Section 2. Hence we can conclude that at high temperatures all the examined samples exhibit the mixed mobile ion effect: the conductivities in the

doped glasses are suppressed as compare to the virgin ones. In this context, the fan curves in Figs.2-3, from the upper curve to the lower one, can be viewed as a demonstration of the conductivity reduction with an increase of a concentration of the unlike ions. The respective activation energies calculated by Arrhenius plots in Figs.2-3 are presented in Table I.

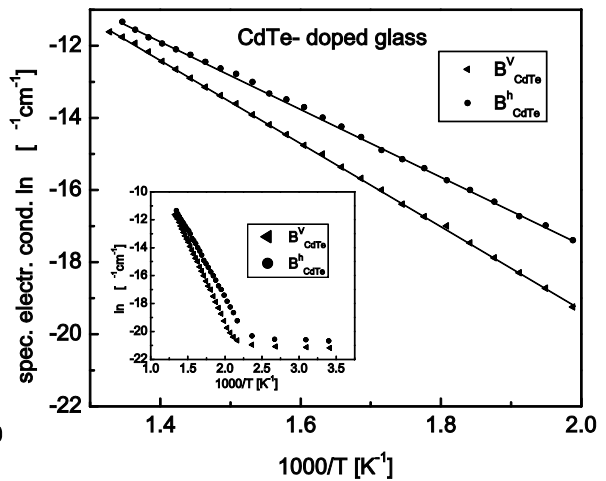
**Table I.** Activation energies calculated from the Arrhenius plots

CdSSe doping	Activation energy [eV]	CuI doping	Activation energy [eV]
A <sup>h</sup>	0.84	B <sup>h</sup>	1.0
A <sup>1</sup>	0.81	B <sup>1</sup>	0.94
A <sup>2</sup>	0.78	B <sup>2</sup>	0.84
A <sup>3</sup>	0.76	B <sup>3</sup>	0.8
A <sup>4</sup>	0.74		

It can be seen that they are close to the values of 1 eV typical for the borosilicate glasses [7], but slightly differ from sample to sample within the same set being the smallest (largest) in the undoped (doped) glasses. It should be noted here that the high temperature conductivities exhibit practically no frequency dependence. For the CdSSe – doped glass system, the temperature dependence of conductivities at different frequencies is illustrated in the right inset in Fig.2. Similar results were obtained for the other studied samples. Note that the CdSSe – doped samples exhibit the MMIE throughout the considered temperature range. Indeed, in the inset in Fig.2 is seen that the conductivity in this case is maximal in the sample A<sup>4</sup><sub>CdSSe</sub>, which contains almost no dopant ions, all the way from approximately 450<sup>0</sup> C up to the ambient temperature. The opposite trend, however, show the CuI – doped samples at temperatures lower than the respective threshold temperature. The largest conductivities now are detected in the homogenous samples A<sup>h</sup><sub>CdSSe</sub>, and B<sup>h</sup><sub>CuI</sub> as shown in (the inset) Fig.2 and Fig.3, respectively. Such different results for the glasses containing the Cd<sup>2+</sup> ions and the glasses with the Cu<sup>+</sup> ions can be partially understood. Although the ionic radii of these ions and the metallic Na<sup>+</sup> ions are similar, the Cu<sup>+</sup> ions are much more mobile than the divalent Cd<sup>2+</sup> cations [16]. In the high temperature range, where all the ions are much more mobile, a mutual blocking of the conduction pathways for the Na<sup>+</sup> ions and the unlike ions seems to be probable.



**Fig. 4.** Temperature dependence of the a.c. electrical conductivity in the CdSe – doped samples below the glass transition temperature  $T_g$  at 500 Hz (inset), the main panel shows the Arrhenius part. Solid lines serve as a guide to the eye

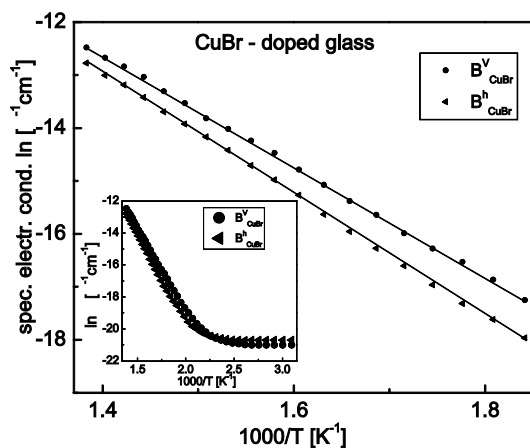


**Fig. 5.** Temperature dependence of the a.c. electrical conductivity in the CdTe – doped samples below the glass transition temperature  $T_g$  at 500 Hz (inset), the main panel shows the Arrhenius part. Solid lines serve as a guide to the eye

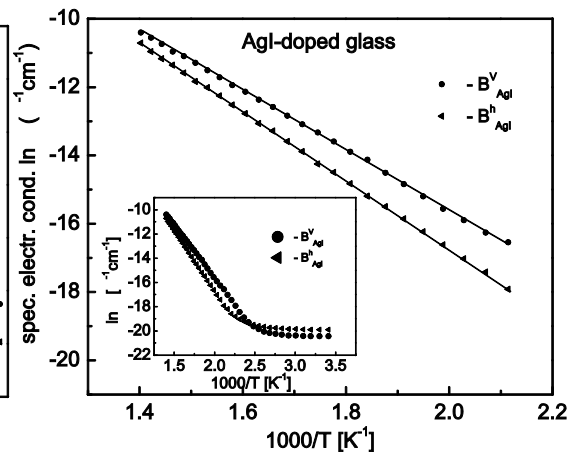
Interestingly, in Figs.2-3 is seen that the measured conductivities in the A<sup>4</sup><sub>CdSSe</sub>, and B<sup>3</sup><sub>CuI</sub> samples, which contain the NCs of the largest sizes, are practically the same in magnitude as for the virgin glasses.

Such a result could be expected. Indeed, almost no dopant ions must be presented in the  $A^4_{CdSe}$ , and  $B^3_{CuI}$  samples, since the created NCs show no growth under further heat treatment, as noted above. Moreover, the above result means that the nanosize crystal formations embedded to the glass matrix do not contribute to the electrical conductivity at all, in the glass systems examined here at least.

To generalize the results, we have also performed measurements similar to the above ones for borosilicate glasses doped with  $CdSe$ -,  $CdTe$ -,  $AgI$ -, and  $CuBr$ -compounds. The (reciprocal) temperature dependence of the respective electrical conductivities shown in Figures 4 – 7 refer to homogeneously doped and virgin samples. It can be seen that these glass samples exhibit similar temperature behaviour as those considered above. The Arrhenius linearity and the mixed mobile ion effect at high temperatures are clearly observed.



**Fig. 6.** Temperature dependence of the a.c. electrical conductivity in the  $CuBr$  – doped samples below the glass transition temperature  $T_g$  at 500 Hz (inset), the main panel shows the Arrhenius part. Solid lines serve as a guide to the eye



**Fig. 7.** Temperature dependence of the a.c. electrical conductivity in the  $AgI$  – doped samples below the glass transition temperature  $T_g$  at 500 Hz (inset), the main panel shows the Arrhenius part. Solid lines serve as a guide to the eye

#### 4. Conclusion

We have investigated an impact of the dopant ions on the a.c. conductivity in borosilicate glasses doped with  $A_2B_6$  and  $A_1B_7$  compounds. Except the originally doped glasses and undoped glasses as well, samples with a concentration of mobile dopant ions lower than the original one have been studied. The latter were prepared by means of an extra heat treatment leading to a creation of the semiconductor nanocrystals in the glass matrix. The optical absorption measurements and the TEM investigations were used to determine the (average) sizes of the embedded nanocrystals. For such samples, it is unfortunately difficult to estimate the actual concentration of the dopant ions remaining to be mobile. It is evident, however, that a number of such dopants must be the smaller the larger nanocrystals are created.

The a.c. conductivity was measured over a wide temperature range below the glass transition temperature  $T_g$  and the following results are obtained. (i) For the  $A_2B_6$  – doped glasses, the conductivity decreases in magnitude with an increase of a number of the mobile dopant ions. The strength of the mixed mobile ion effect decreases with the increase in temperature. (ii) The  $A_1B_7$ -doped glasses exhibit the MMIE only in the high temperature range, where the conductivities show the Arrhenius behaviour. At the lower temperatures no suppression of the a.c. conductivity is found, on the contrary, the values of the conductivity now are larger in the doped samples than in the undoped ones. In general this result would be expected due to a high mobility of the  $Ag^+$  and  $Cu^+$  ions compared to the divalent  $Cd^{2+}$  and ions. Note that some contribution of the NCs to the conductivity is probably absent: the same values of the conductivity was detected for the undoped glass samples and those containing the large NCs which remain unchanged in size under further heat treatment. An increase of the ion mobilities with temperature can lead to the mutual blocking of the conduction pathways for the ions of a different type leading to the MMIE. A role of a negatively charged ions, in particular the  $I^-$  and  $Br^-$  ions in the  $A_1B_7$  –doped glasses, can be probably understood by means of the further structural investigations which are out a scope of this paper.

## ლიტერატურა - REFERENCES -ЛИТЕРАТУРА

1. *J.O. Isard*, J. Non-Cryst. Sol. 1 (1969) 235.
2. *D.E. Day*, J. Non-Cryst. Sol. 21 (1976) 343.
3. *M.Dubiel, B.Roling, M. Fueting*, J.Non-Cryst.Sol. 331 (2003) 11.
4. *F. Funabiki, T. Yano, S. Shibata, M. Yamane*, Sol. State Ionics 160 (2003) 281.
5. *P. Balaya, V.K. Shrikhande, G.P.Kothiyal and P.S. Goyal*, Current Science, 86 (2004) 553.
6. *S. S. Das, V. Srivastava and P. Singh*, Ind. J. Eng. Mat. Sci. 13 (2006) 455.
7. *D. Ehrt and R. Keding*, Phys.Chem.Glasses: Eur. J.Glass Sci. Technol. B 50 (2009) 165.
8. *M. Purina, Sh. Bale, Ch. Srinivas, M.Samee and Syed Rahman*, Bull. Mater Sci. 35 (2012) 383 and references therein.
9. *C.Karlsson, A.Mandanici, A.Matic, J.Swenson and L.Boerjesson*, Phys.Rev. B 68 (2003) 064202.
10. *A. Hall, J. Swenson, Ch. Karlsson, S. Adams, and D. Bowron*, J.Phys.Condens.Matter, 19, (2007) p. 415115; *A. Hall, J. Swenson, S. Adams, C. Meneghini*, Phys.Rev.Lett. 101 (2008) 195901.
11. *R.Janelidze, Yu.Blagidze, G.Mshvelidze, M.Katsiashvili, O.Gogolin, and E.Tsitsishvili*, Proc. Georg. Nat. Ac. Sci. 38 (2012) 172 and references therein.
12. *R.Janelidze, O.Bakradze, O.Gogolin, E.Tsitsishvili, C.Klingshirn*, Chalcogenide Letters, Vol.7, No.9 (2010) 559 and references therein.
13. *U. Woggon*, Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots, Springer, Berlin 1996.
14. *M.Cardona*, Phys.Rev. B129 (1963) 69.
15. *C.A.Angell*, Chem. Rev.90 (1990) 523.
16. *S.Chandra*, Superionic Solids, Principals and applications, North- Holland, Amsterdam 1986

**$A_2Bi_6$  და  $A_1Bi_7$  ნაერთების კომპონენტებით ლეგირებული ბორსილიკატური მიწების ელექტროგამტარობაზე მობილური იონების შერევის ზემოქმედება**

რუსუდან ჯანელიძე, იუჯინ ბლაგიძე, გენადი მშველიძე, ოლეგ გოგოლინი, ელენე ციციშვილი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი,  
ვ.კავჭავანიძის სახ. კიბერნეტიკის ინსტიტუტი, სეულის 5, 0186 თბილისი, საქართველო

## რეზიუმე

ნაშრომში მოცემულია დინამიკური ელექტრული გამტარებლობის გაზომვის შედეგები  $A_2B_6$  (CdSSe, CdSe, CdTe) და  $A_1B_7$  (AgI, CuBr, CuI) ნახევრად გამტარული ნაერთებით ლეგირებულ ბორსილიკატურ მიწებში, ტემპერატურის ფართო დიაპაზონში გამინების წერტილის ( $T_g$ ) ქვემოთ. მობილური მალეგირებელი იონების კონცენტრაცია იმართება ნიშნების სპეციალური თერმული დამუშავების პირობებით, რომლის შედეგად წარმოიქმნება ნახევრად გამტარული ნანოკრისტალები. 150-200°C ტემპერატურის ზემოთ ელექტრული გამტარობა ექვემდებარება არენიუსის კანონს და ჩნდება მობილური იონების შერევის ეფექტი ყველა შესწავლილი ნიმუშისათვის.

**ВОЗДЕЙСТВИЕ СМЕШИВАНИЯ МОБИЛЬНЫХ ИОНОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ЛЕГИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТАМИ СОЕДИНЕНИЙ**

**$A_2B_6$  И  $A_1B_7$**

Р.Б.Джанелидзе, Ю.М.Благидзе, Г.Г.Мшвелидзе, О.В.Гоголин, Е.Г.Цицишвили  
Грузинский технический университет,  
Институт Кибернетики им. В.В Чавчанидзе, С.Эули 5, 0186, Тбилиси, Грузия

## РЕЗЮМЕ

Мы сообщаем результаты измерений динамической электрической проводимости в боросиликатных стеклах, легированных  $A_2B_6$  (CdSSe, CdSe и CdTe) и  $A_1B_7$  (AgI, CuBr и CuI) полупроводниковыми соединениями в широкой области температур ниже точки перехода стекла  $T_g$ . Концентрация мобильных легирующих ионов управляется условиями специальной тепловой обработки образцов, ведущей к образованию полупроводниковых нанокристаллов. При температурах выше 150°C – 200°C электрическая проводимость подчиняется закону Аррениуса и обнаруживает эффект смешивания мобильных ионов для всех изучаемых образцов.

## PHYSICAL CHEMISTRY

SYNTHESIS OF  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) PHOSPHATE AS A PROMISING CATHODE MATERIAL FOR LITHIUM-ION ACCUMULATORS

Eteri Kachibaia, Ruth Imnadze, Tamar Paikidze, Dali Dzanashvili, Tengiz Machaladze

*R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry of Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, 11 Mindeli st., Tbilisi 0186, Georgia* kachibaia@hotmail.com

In recent years, lithium-ion rechargeable batteries are of essential importance in the development of new energy systems. For application in portable electrical devices, electrical appliances and various electrical motors high voltage cathode materials with high capacity are essential [1]. Meanwhile, currently used electrode materials have several drawbacks. In this regard, the search for new advanced materials is relevant. In particular, for the positive electrodes of lithium-ion accumulators materials, capable of reversible lithium insertion/extraction with a rather high potential vs. Li, are required. Recently, lithium-conducting phosphates with olivine structure,  $\text{LiMePO}_4$  – a new class of cathode materials for Li-ion batteries, have attracted much attention of researchers. Olivine-type  $\text{LiMePO}_4$  (Me = Fe, Ni, Mn etc.) is regarded as one of the most promising material for Lithium-ion batteries, especially for electric vehicles, hybrid electric vehicles and so forth. Olivines are characterized by a number of advantages such as lower cost, environmental friendliness, good stability, etc. [2]. Among them particular attention is paid to  $\text{LiFePO}_4$  due to its safety, thermal stability and high electrochemical characteristics. Strong covalent bond between oxygen and  $\text{P}^{5+}$  during formation of the  $(\text{PO}_4)^{3-}$  provides higher stability of structure to compare with commercially used layered oxides, for example  $\text{LiCoO}_2$ . The theoretical capacity of lithium-conducting phosphates with olivine structure,  $\text{LiMPO}_4$  (M = Fe, Mn, Co, Ni) is 170mAh/g, that exceeds the capacity of  $\text{LiCoO}_2$ -oxide (practical specific capacity).  $\text{LiCoPO}_4$  (4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) is characterized by the highest energy density. However, the specific capacity of  $\text{LiCoPO}_4$  is less than 100mAh/g. A disadvantage of this compound is significant capacity fading during cycling. In the case of  $\text{LiFePO}_4$ , the drawback is its inherent low electronic conductivity and diffusivity, which prevents its application in high-voltage batteries. There were various attempts of many researchers to overcome main disadvantage of  $\text{LiFePO}_4$  restricting its application.

Nowadays,  $\text{LiFePO}_4$  cathode has become one of the main commercial cathode materials for lithium batteries. The successful development of a high performance and safety of  $\text{LiFePO}_4$  cathode encouraged great interest of researchers to study other olivine structured cathode,  $\text{LiMnPO}_4$ , which is even more attractive than lithium iron phosphate because of its higher theoretical energy density due to the higher operating voltage of 4.1 V, which is comparable with that of the present  $\text{LiCoO}_2$  cathode, and lies within the stability window of the common non-aqueous electrolytes. This advantage is especially important for the large scale applications, e.g. electric transportation and power back-up systems. However, high ionic and electronic resistance restricts usage of the above-mentioned advantages. Some authors suggest that the creation of nanosized  $\text{LiMnPO}_4$  can lead to a decrease in the length of the diffusion path and improve the performance of  $\text{LiMnPO}_4$ . Small particles allow the diffusion length of lithium-ions to have a shorter path through the lattice from the core of the particle to the surface that can provide high electrochemical characteristic and good capacity retention. Nanoparticles with high crystallinity should promote faster lithium-ion diffusion and hence higher rate capability. One of the methods to improve cathode materials features could be  $\text{LiMnPO}_4$  doping with aliovalent or isovalent cations in manganese sites. [3].

Physico-chemical features and electrochemical characteristics of cathode materials are determined by the method of their preparation. Conventional solid-phase reaction has a number of drawbacks, namely high-energy consumption due to prolonged high temperature multi-step process, heterogeneous composition and agglomeration of particles.  $\text{LiMnPO}_4$  as a cathode material can be obtained by soft chemistry methods (hydrothermal method, co precipitation, etc.) that are using low concentration of starting materials, which leads to the very low production rate. Thus, these processes could not be used for the commercial production of cathode materials. The development of particular synthesis methods, suitable for designing nanosized cathode material on the basis of  $\text{LiMnPO}_4$  can improve its kinetic characteristics. Decreasing the particle size to nano-scale offers potential for higher electrode/electrolyte surface contact,

less mechanical strain upon lithium deintercalation from the lattice and path length reduction for lithium-ion/electron transport through the cathode material [3].

In this work, in order to enhance performances of based on  $\text{LiMnPO}_4$  cathode materials for Li-ion accumulators simple, relatively low-temperature, solid-state method of nanosized  $\text{LiMe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  type samples ( where Me is doping metal (in this case Cr) and  $(0 \leq x \leq 1)$ ) production is proposed. At the first step (mechanochemical activation) of the synthesis to the stoichiometric amount of initial agents -  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  - appropriate amount of alcohol, as dispersant of the mixture, was added. This mixture has been subjected to the elements of mechanochemistry. After heating up to  $60^\circ\text{C}$  to remove alcohol, adding sucrose and subsequent mechanochemical treatment, at the second step of synthesis (formation of intermediate product) mixture was calcined at  $350^\circ\text{C}$ . To obtain the desired compound the intermediate product was heat treated in the  $400 - 700^\circ\text{C}$  range. To improve the electrical conductivity of the cathode material by means of carbon deposition on the surface of the particles a certain amount of sucrose was added during the synthesis.

Table 1 and 2 show diffraction characteristics, crystal lattice parameters and particle size of  $\text{LiMnPO}_4$  samples. Table 3 summarizes characteristics of lithium-manganese phosphates  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$  - samples, doped with chromium. During the synthesis  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oxide has been used as chromium containing agent.

**Table 1.** Diffraction characteristics of  $\text{LiMnPO}_4$  samples

Sample №1 $T_1=350^\circ\text{C}$		Sample №2 $T_2=500^\circ\text{C}$		Sample №3 $T_2=500^\circ\text{C}$		Sample №4 $T_2=600^\circ\text{C}$		ASTM 13-336, $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$	
$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.32	18	4.35	24	4.32	4.32	18	4.35	24	4.32
4.15	8	3.99	18	3.98	4.15	8	3.99	18	3.98
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.52	52	3.53	55	3.53	3.52	52	3.53	55	3.53
3.06	88	3.06	83	3.06	3.06	88	3.06	83	3.06
2.94	29	2.95	14	2.93	2.94	29	2.95	14	2.93
2.78	25	2.80	23	2.80	2.78	25	2.80	23	2.80
2.71	14	-	-	-	2.71	14	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.54	100	2.55	100	2.55	2.54	100	2.55	100	2.55
2.49	29	2.49	37	2.49	2.49	29	2.49	37	2.49
2.40	16	2.40	14	2.40	2.40	16	2.40	14	2.40
2.30	26	2.29	28	2.29	2.30	26	2.29	28	2.29
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.15	18	2.14	14	2.14	2.15	18	2.14	14	2.14
2.06	12	2.06	14	2.06	2.06	12	2.06	14	2.06
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.86	12	1.86	14	1.86	1.86	12	1.86	14	1.86
-	-	1.83	14	1.83	-	-	1.83	14	1.83
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.76	24	1.76	28	1.75	1.76	24	1.76	28	1.75
1.67	21	1.67	17	1.67	1.67	21	1.67	17	1.67
-	23	-	-	-	-	23	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.50	-	-	-	-	1.50	-	-	-	-

**Table 2.** Crystal lattice parameters of  $\text{LiMnPO}_4$  samples

Conditions of samples production (T, $\tau$ )	a, Å	b, Å	c, Å	Particle size d, nm
1. $T_1 = 350^\circ\text{C}$ , $\tau_1 = 5$ hr	6.12	10.23	4.80	20.8
$T_1 = 350^\circ\text{C}$ , $\tau_1 = 5$ hr 2. $T_2 = 500^\circ\text{C}$ , $\tau_2 = 5$ hr	6.12	10.34	4.80	16.7
$T_1 = 350^\circ\text{C}$ , $\tau_1 = 5$ hr 3. $T_2 = 500^\circ\text{C}$ , $\tau_2 = 5$ hr	6.12	10.34	4.80	16.7
$T_1 = 350^\circ\text{C}$ , $\tau_1 = 5$ hr 4. $T_2 = 600^\circ\text{C}$ , $\tau_2 = 5$ hr	6.06	10.39	4.76	-
ASTM,13-336 $\text{Li}(\text{Mn, Fe})\text{PO}_4$	6.05	10.32	4.71	-

**Table 3.** Diffraction characteristics of  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$  samples

Sample №5 $T_1=350^\circ\text{C}$		Sample №6 $T_2=500^\circ\text{C}$		Sample №7 $T_3=600^\circ\text{C}$		Sample №8 $T_2=700^\circ\text{C}$		ASTM 13-336, $\text{Li}(\text{Mn,Fe})\text{PO}_4$	
$d_{\text{exp}}$	$I/I_0$	$d_{\text{exp}}$	$I/I_0$	$d_{\text{exp}}$	$I/I_0$	$d_{\text{exp}}$	$I/I_0$	$d_{\text{exp}}$	$I/I_0$
-	-	-	-	-	-	-	-	5.12	10
4.26	27	4.32	28	4.30	42	4.30	16	4.26	70
3.92	20	3.92	14	3.92	23	3.92	10	3.92	40
-	-	-	-	-	-	-	-	3.69	10
3.50	60	3.51	59	3.51	100	2.52	58	3.47	80
-	-	-	-	3.08	57	-	-	-	-
3.06	100	3.05	80	3.05	85	3.04	66	3.01	90
2.92	38	2.93	18	-	-	-	-	-	-
2.80	24	2.80	22	2.79	23	2.80	19	2.78	50
-	-	2.71	14	-	-	-	-	-	-
2.64	22	-	-	2.58	57	2.59	30	-	-
2.53	93	2.55	100	2.54	94	2.54	100	2.53	100
2.47	49	2.48	28	2.47	21	2.48	27	2.47	50
-	-	2.33	14	-	-	-	-	2.38	40
2.27	22	2.29	26	2.29	21	2.29	21	2.29	50
-	-	-	-	-	-	-	-	2.27	50
2.14	33	2.14	12	2.14	6	2.14	7	2.15	40
2.06	15	-	-	2.06	11	2.06	6	2.05	10
-	-	-	-	-	-	-	-	2.02	10
-	-	1.86	21	1.86	13	1.86	7	1.86	30
1.83	18	1.83	21	-	-	-	-	1.83	30
-	-	-	-	-	-	-	-	1.81	10
1.75	18	1.75	20	1.74	32	1.75	28	1.75	60
-	-	-	-	-	-	-	-	1.68	50
1.66	33	1.67	29	1.66	25	1.67	19	1.67	50
-	-	-	-	-	-	-	-	1.64	60
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1.60	30
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1.52	50
-	-	-	-	-	-	-	-	1.51	70
a = 6.12 Å b = 10.71 Å c = 4.93 Å		a = 6.10 Å b = 10.23 Å c = 4.90 Å		a = 6.10 Å b = 10.23 Å c = 4.75 Å		a = 6.08 Å b = 10.20 Å c = 4.94 Å		a = 6.05 Å b = 10.32 Å c = 4.71 Å	

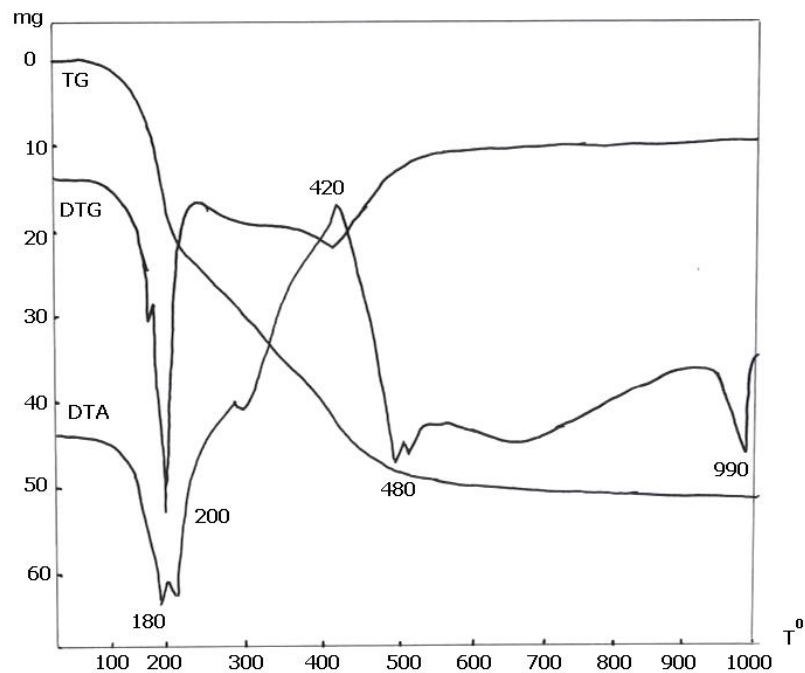


Fig.1 Thermogravimetric curves of the initial mixture for  $\text{LiMnPO}_4$  preparation

X-ray studies were carried out on a diffractometer DRON-3M in  $\text{CuK}\alpha$ -radiation. The phase identification was implemented by means of diffractometric databases for inorganic compounds, as well as by the newest literature data regarding the lithium manganese phosphate. Evaluation of the coherent scattering ( $d$ , nm) was carried out by the Debye-Scherrer equation:  $d = 0.9\lambda/\beta\cos\theta$ , where  $\lambda$  is wavelength,  $\beta$  is width of the main diffraction peak at half height, and  $\theta$  is diffraction angle. Thermogravimetric studies were carried out on derivatograph Q-1500°C with simultaneous recording the following curves: curve of temperature changing (T), curve of weight changing (TG), and corresponding differential curves (DTA) and (DTG). The heating rate was 10 / min, the scale's sensitivity - 100 mg. Figure 1 shows the thermogram of the initial mixture of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  and  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ , used for  $\text{LiMnPO}_4$  preparation. Endo-effects at low temperature region could be attributed to the transition of  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  to  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  at  $\sim 70^\circ\text{C}$ ; melting without weight loss and decomposition of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  into  $\text{P}_2\text{O}_5$  between 150-190-250°C; melting (190°C) and sucrose decomposition at a temperature above 200°C. Endo-effects detected within higher temperature range ( $>500^\circ\text{C}$ ) could be caused by combustion of decomposition products of sucrose. The endothermic effect without weight loss with maximum at 990°C is associated with the melting of manganese phosphate. Results of X-ray phase, X-ray structure and thermal analysis confirm, that phase pure, nanosized ( $d = 16.7\text{-}20.8\text{nm}$ )  $\text{LiMnPO}_4$  samples obtained by the developed method over the range 400 to 500°C are consistent with ordered olivine structure in orthorhombic *Pnmb* group. With increasing temperature up to 600°C main phase is fixed, but disintegration of the structure is observed. As in the case of undoped  $\text{LiMnPO}_4$  samples, the optimal temperature for obtaining the phase-pure, nanostructure ( $d \sim 20\text{ nm}$ )  $\text{LiCr}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{PO}_4$  samples corresponds to 500°C. Heat treatment above 500°C leads to decay of structure and appearance of new peaks.

Work upon development of cathode materials based on lithium-manganese phosphates for Li-ion accumulators will be in progress to improve methods for their production and insure high features.

#### ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. J.M. Tarascon and M. Armand. Nature, 2001. v.414, p.359
2. Chen Zao-Yong, et al. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2010, 641-618
3. Li. Wang et al. Int. J. Electrochem. Sci. 2011, v.6, pp.2022-2030
4. D H Kim, T R Kim et al. IOP PUBLISHING. Phys. Ser. 2007, T.129, pp31-34

#### $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) ფოსფატების, როგორც ლითიუმ-იონური აკუმულატორების პერსპექტიული საკათოდო მასალების, სინთეზი

ეთერი ქაჩიბაია, რუფი იმნაძე, თამარ პაიკიძე, დალი ძანაშვილი, თენგიზ მაჩალაძე  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რაფიელ აგლაძის არაორგანული  
ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი  
რეზიუმე

შემუშავებულია ლითიუმ-მანგანუმიანი ფოსფატების –  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), როგორც Li-იონური აკუმულატორების საკათოდო მასალების მიღების მარტივი და შედარებით დაბალტემპერატურული, ეფექტური მყარფაზური მეთოდი, რომელიც საშუალებას იძლევა მიღებული იქნას გაუმჯობესებული მახასიათებლების მქონე ნანოსტრუქტურული, ჰომოგენური ნიმუშები. რენტგენოფაზური, რენტგენოსტრუქტურული და ანალიზის სხვა მეთოდების შედეგები ამტკიცებს, რომ ფაზურად-სუფთა, ნანოზომის ნიმუშებს, რომლებიც მიღებული იყო ოპტიმალურ პირობებში  $T \sim 400\text{-}500^\circ\text{C}$ -ზე, შეესაბამება *Pnmb*-ორთორომბული ჯგუფის მქონე ოლივინის მოწესრიგებული სტრუქტურა. შემუშავებული ნაერთები საინტერესოა დიდი სიმძლავრის ლითიუმ-იონური ბატარეებისათვის საკათოდო მასალად.

#### СИНТЕЗ $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ ( $0 \leq x \leq 1$ ) ФОСФАТОВ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Э.И.Качибая, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе, Д.И.Дзанашвили, Т.Мачаладзе  
Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.Агладзе при Тбилиском  
Государственном Университете им И.Джавახишвили

#### РЕЗЮМЕ

Разработан простой и сравнительно низкотемпературный, эффективный твердофазный метод получения литий-марганцевых фосфатов –  $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ , ( $0 \leq x \leq 1$ ) в качестве катодных материалов Li-ионных аккумуляторов. Метод позволяет получать наноразмерные гомогенные образцы с улучшенными характеристиками. Результаты рентгенофазового, рентгеноструктурного и других методов анализа подтверждают, что фазово-чистым, наноразмерным образцам, полученным в оптимальных условиях при  $T \sim 400\text{-}500^\circ\text{C}$ , соответствует упорядоченная структура оливина орторомбической группы *Pnmb*. Полученные соединения могут представить интерес в качестве катодного материала литий-ионных батарей большой мощности.



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАСАДОЧНЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ КОЛОНОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В БЕНЗИНЕ

Т.Н.Кордзахия, Л.Г.Эприкашвили, М.Г.Зауташвили, Н.В.Пирцхалава, М.А.Дзагания

*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавახишвили; Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили 0186 Тбилиси, ул.Политковской 5а, Грузия E-mail: tkordzaxia@rambler.ru*

Разработан упрощённый метод для идентификации углеводородного состава топлива с помощью газовой хроматографии. В аппаратурном оформлении использование капиллярных колонок весьма проблематично и дорогостояще. Использование же насадочных колонок в рутинных анализах наиболее оправдано.

В последние годы резко повысились и продолжают ужесточаться требования к качеству моторных топлив. Проблема некачественного топлива в мире стоит достаточно остро, при этом, от некачественного бензина страдают не только автовладельцы, рискуя своим автомобилем и безопасностью, но и окружающая среда.

Современные автомобильные бензины, представляют собой смеси компонентов, получаемых различными технологическими процессами. В бензинах, в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии получения, может содержаться более 200 индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых, а также их взаимодействие между собой определяют свойства бензина. Наличие такого большого числа компонентов приводит к сложностям оптимизации состава потоков [1]. Интервал температур кипения этой сложной смеси, содержащей насыщенные углеводороды, олефины и ароматические соединения, чрезвычайно широк: от –42(пропан) примерно до 216<sup>0</sup>С (н-додекан) [2].

Целью данной работы является разработка более упрощённой методики для идентификации углеводородного состава топлива хроматографическим методом.

В предыдущей работе [3] было исследовано влияние полярности неподвижной жидкой фазы и температуры нагрева хроматографической колонки на её разрешающую способность на примере анализа градуировочных смесей некоторых предельных и ароматических углеводородов, входящих в состав бензинов. Исследование эффективности приготовленных насадочных колонок показало, что наилучшее разделение этих веществ получено на колонке длиной 4.7м, заполненной сорбентом 15%вес. неподвижной жидкой фазы (НЖФ) 1,2,3трис(цианэтокси)пропан на твёрдом носителе целит-545.

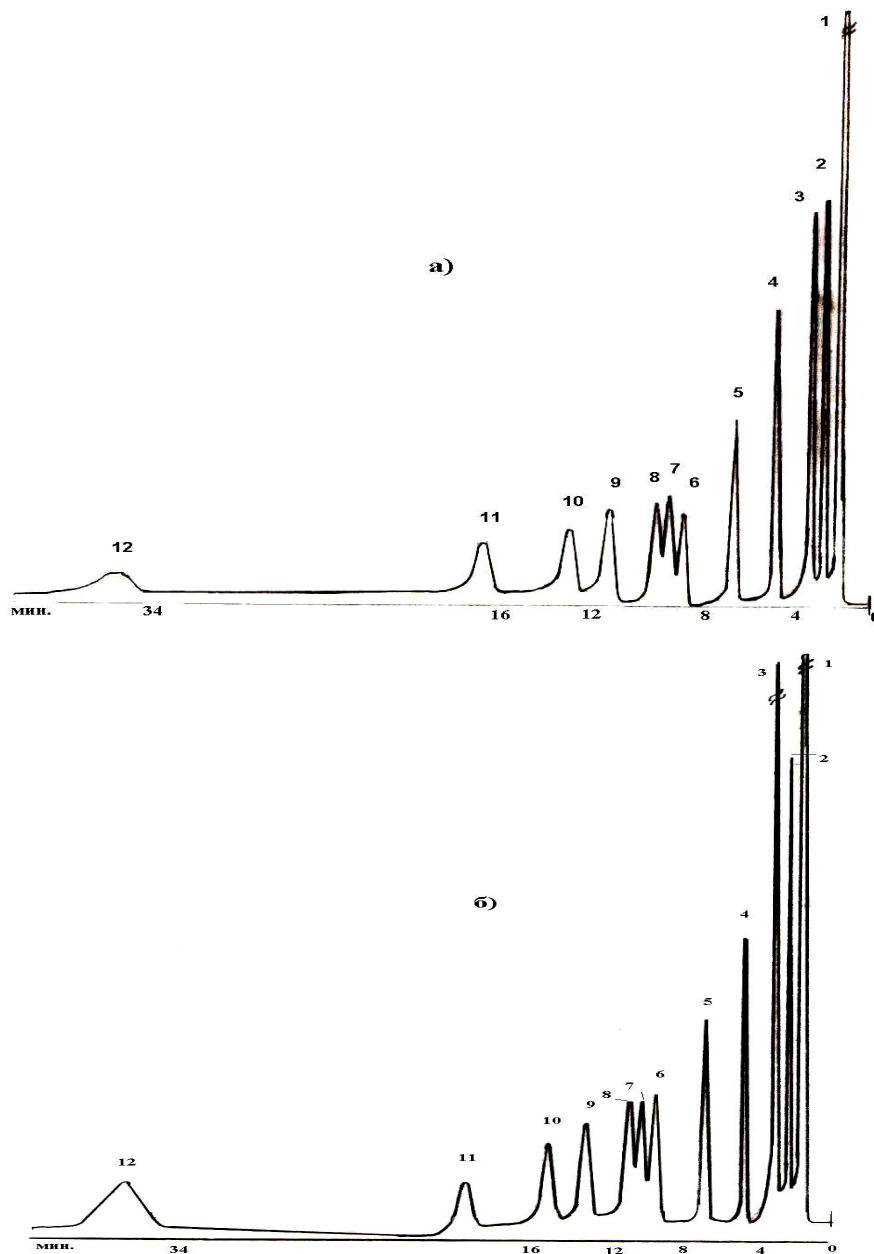
В настоящей работе определение индивидуального и суммарного содержания ароматических углеводородов осуществлялось по методике межгосударственного стандарта ГОСТ 30557-98 [4], с той лишь разницей, что вместо капиллярной колонки, была использована насадочная колонка. Сущность метода анализа, положенного в основу стандарта, заключается в газохроматографическом разделении углеводородов бензина на капиллярной хроматографической колонке с высокополярной селективной неподвижной фазой, обеспечивающей элюирование ароматических углеводородов после насыщенных и олефиновых углеводородов и определении индивидуального и суммарного содержания ароматических углеводородов. При использовании хроматографов, предназначенных для работы с капиллярными колонками, необходимо испаритель хроматографа снабдить устройством для деления потока, а детектор - устройством для ввода вспомогательного потока газа-носителя. В аппаратурном оформлении использование капиллярных колонок весьма проблематично и дорогостояще. Использование же насадочных колонок в рутинных анализах наиболее оправдано. Для определения концентрации ароматических углеводородов использовался метод газожидкостной хроматографии, идентификация компонентов осуществлялась с помощью детектора катарометра на хроматографе «Хром-4» (Чехия), газ-носитель гелий. Эксперимент проводился на предложенной в работе [4] насадочной колонке при оптимальных условиях. При определении массовой доли ароматических углеводородов использовался метод внутреннего стандарта с использованием н-декана в качестве последнего.

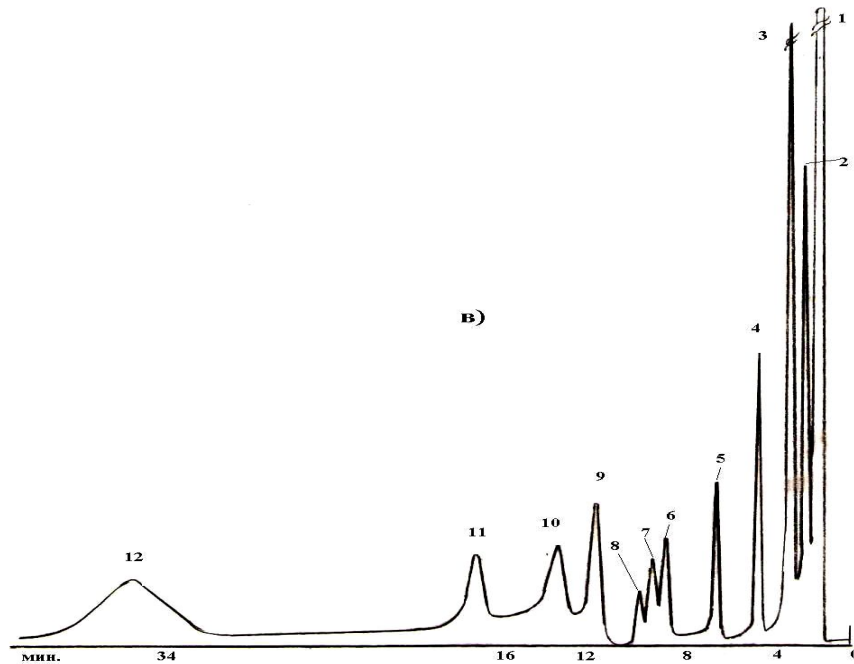
Очень важным моментом при использовании метода внутреннего стандарта является этап подготовки пробы, который заключается в приготовлении, как правило, гравиметрическим методом смеси, содержащей точно измеренное количество вещества, принимаемого за стандарт. Обычно для приготовления пробы используют небольшие количества веществ, количество стандарта должно соответствовать содержанию примесей в анализируемом продукте [5].

Характер вещества – стандарта и его расположение на хроматограмме оказывает существенное влияние на погрешность результатов определения количественного состава анализируемой смеси. Наименьшая ошибка достигается в том случае, когда за стандарт принимают вещество, площадь хроматографического пика которого определяется с наименьшей погрешностью. При нарушении требований, предъявляемых к выбору вещества – стандарта, в частности при неполном разделении его с одним из компонентов смеси, погрешность анализа может значительно возрастать.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость отношения высот или площадей хроматографических пиков, определяемых веществ и *n*-декана от отношения их концентраций в растворе, устанавливали по трём стандартным градуировочным растворам [4]:

Хроматографирование каждого раствора осуществлялось не менее пяти раз, начиная с самой низкой концентрации определяемых компонентов. На рисунке 1 приведены хроматограммы углеводов, входящих в состав указанных растворов.





**Рис. 1.** Хроматограммы разделения углеводородов: а) раствор №1; б) раствор №2; в) раствор №3  
1- гексан; 2 – нонан; 3 – декан; 4 – бензол; 5 – толуол; 6 – этилбензол; 7 – *m*-ксилол; 8 –  
изопропилбензол; 9 – *o*-ксилол; 10 – 1,3,5триметилбензол; 11 – 1,2,4триметилбензол; 12 –  
тетраметилбензол.

При определении массовой доли ароматического углеводорода использовали метод внутреннего стандарта. В методе внутреннего стандарта градуировка состоит в определении градуировочных коэффициентов  $K_i$ . Градуировочный коэффициент чувствительности к углеводороду ( $K_i$ ) вычисляют по формуле [4]:

$$K_i = m_i S_{st} / m_{st} S_i,$$

где  $m_i$  – масса компонента в калибровочной смеси, г;  
 $S_{st}$  – площадь пика стандарта;  
 $m_{st}$  – масса стандарта (*n*-декан), г;  
 $S_i$  – площадь пика компонента в калибровочной смеси.

В таблице 1 приведены данные градуировочного коэффициента чувствительности к углеводороду ( $K_i$ ).

**Таблица 1.** Градуировочный коэффициент чувствительности к углеводороду ( $K_i$ ).

Компоненты	Коэффициент чувствительности к углеводороду ( $K_i$ )		
	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3
Нонан	3.10	1.90	1.07
Бензол	4.08	1.74	1.18
Толуол	6.61	2.22	1.36
Этилбензол	6.92	3.32	1.78
<i>m+n</i> -ксилол	7.09	6.35	2.35
изопропилбензол	6.61	3.01	3.11
<i>o</i> -ксилол	5.95	2.93	0.97
1,3,5триметилбензол	6.92	3.20	1.08
1,2,4триметилбензол	6.92	4.22	1.39
тетраметилбензол	5.95	1.59	0.29

Для определения массовой доли ароматического углеводорода в бензине, приготовили раствор *n*-декана в бензине с концентрацией *n*-декана 5-10% и хроматографировали. На рисунке 2 приведена хроматограмма приготовленного раствора.

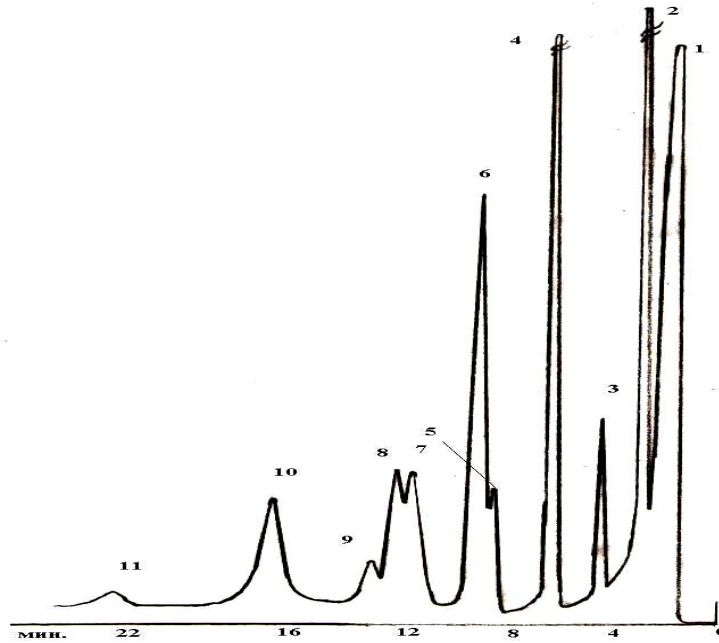


Рис. 2. Хроматограмма разделения пробы бензина.

Массовую долю ароматического углеводорода ( $X_i$ ) в процентах вычисляли по формуле:

$$X_i = K_i S_i C_{st} / S_{st} [4]$$

где,  $K_i$  – градуировочный коэффициент чувствительности;  
 $S_i$  – площадь пика компонента в калибровочной смеси;  
 $C_{st}$  – массовая доля стандарта (*n*-декан), % = 10%;  
 $S_{st}$  – площадь пика стандарта = 274.

Данные по бензину приведены в таблице 2.

**Таблица 2.** Градуировочный коэффициент чувствительности к углеводороду ( $K_i$ ) и массовая доля ароматического углеводорода ( $X_i$ ) в процентах, площадь пика стандарта ( $S_{st}$ ) и их содержание в бензине.

Компоненты	Градуировочный коэффициент чувствительности к углеводороду ( $K_i$ )	Площадь пика компонента в калибровочной смеси ( $S_i$ )	Массовая доля ароматического углеводорода ( $X_i$ )
нонан	2.02	97.5	7.19
бензол	2.33	90.75	7.72
толуол	3.40	69.23	8.59
этилбензол	4.01	52.67	7.71
<i>m+n</i> -ксилол	5.26	38.08	7.31
изопропилбензол	4.24	48.17	7.45
<i>o</i> -ксилол	3.28	72.17	8.64
1,3,5-триметилбензол	3.73	64.50	8.78
1,2,4-триметилбензол	4.18	53.00	8.09
тетраметилбензол	2.61	167.33	15.94

Таким образом, установлено, что насадочные колонки можно использовать для рутинных анализов ароматических углеводородов входящих в состав бензина.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Рогов С. Энергетическая политика // Нефтегазовая вертикаль, 2009, №7, с.3
2. Хефтман Э. Хроматография. Практическое приложение метода, часть 2, 1986, 422с.
3. Кордзахия Т.Н., Эприкашвили Л.Г., Заутаშвили М.Г., Пирцхალავა Н.В., Дзаганია М.А. Анализ некоторых нефтепродуктов методом газо-жидкостной хроматографии. Известия НАН Грузии, сер. хим., 2012, т. 38, № 2-3, с.182-185.
4. ГОСТ 30557-98 Бензины Автомобильные, метод определения индивидуального и суммарного содержания ароматических углеводородов.
5. Сакодынский К.И., Бражников В.В., Волков С.А., Зельвенский В.Ю., Ганкина Э.С., Шатц В.Ю. Аналитическая хроматография, М.:Химия, 1993, 463с.

### ბენზინში არომატული ნახშირწყალბადების განსაზღვრა ჩანაწერობიანი ქრომატოგრაფიული სვეტების გამოყენებით

თეიმურაზ კორძახია, ლუბა ეპრიკაშვილი, მარინე ზაუტაშვილი, ნინო ფირცხალავა, მაია ძაგანია  
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული  
ქიმიის ინსტიტუტი.

პოლიტკოვსკაიას ქ.№5, თბილისი 0186, საქართველო *E-mail: tkordzaxia@rambler.ru*

### რეზიუმე

შემუშავებულია საწვავში შემავალი ნახშირწყალბადების იდენტიფიკაციის გამარტივებული აირ-ქრომატოგრაფიული მეთოდი. აპარატურულ გაფორმებაში კაპილარული სვეტები პრობლემური და ძვირადღირებულია, ხოლო რუტინული ანალიზისათვის ჩანაწერობიანი სვეტების გამოყენება უფრო ხელმისაწვდომი და მიზანშეწონილია.

### THE USE OF CHROMATOGRAPHIC PACKED COLUMN FOR DETERMINATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN GASOLINE

Teimuraz Kordzakhia, Luba Eprikashvili, Marine Zautashvili, Nino Pirtskhalava,  
Maia Dzagania

*Ivane Javachishvili Tbilisi State University, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry,  
5 Politkovskaya str., Tbilisi 0186, Georgia E-mail: tkordzaxia@rambler.ru*

### SUMMARY

A simplified method of identification of hydrocarbon composition of the fuel by gas chromatographic method has been developed. The use of capillary columns is very problematic and expensive, but the use of packed columns in the common analyses is more proved.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ С ЗАРАНЕЕ  
ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПРИ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Н.Т.Лоладзе, Э.Р.Кутелия, М.П.Церодзе, Н.И.Майсурадзе, Ю.Г.Дзидзишвили, С.И.Заславский

*Грузинский технический университет*

Синтетические алмазы, а также поликристаллические материалы на базе искусственных алмазов и кубического нитрида бора являются, основным сырьем для производства инструментов, оснащенных алмазосодержащим слоем – алмазкомпозиционным материалом (АКМ). Обособленно следует отметить АКМ предназначенные для обработки особо труднообрабатываемых материалов, поскольку они содержат дорогие высококачественные алмазные монокристаллы. В основном применяются искусственные алмазы, поскольку благодаря современному уровню алмазного синтеза по многим физико-химическим параметрам они превосходят природные алмазы.

Известно, что по настоящее время потенциальные возможности высококачественных крупных алмазных кристаллов, которыми армированы выше отмеченные типы инструмента – используется на очень низком уровне и их к.п.д. составляет не более 20%-ов [1].

Повышение эффективности использования алмазов в инструменте возможно лишь увеличением времени нахождения алмазного кристалла в металлической связке АКМ до его выпадения, т.е. увеличением сил алмазоудержания металлической связкой, а также существенным повышением режущей способности отдельно взятых зерен запеченных в связке. Известно, что силы алмазоудержания складываются от сил механического захвата металлической матрицей алмазных кристаллов и сил химического взаимодействия и адгезии на конкретной поверхности алмаз-металл. Силы адгезии между алмазом и металлами и сплавами имеют конкретные предельные значения, и они определяются химией и природой реагентов. Высококачественные – высокопрочные алмазы представляют собой в основном кубоктаэдрические кристаллы, с зеркальными гранями приближающиеся по форме к шару – механический захват и прочное удержание которых в связке практически невозможно. Удержание алмазов лишь за счет сил адгезии в условиях повышенных нагрузок, явно не достаточно, а именно при таких условиях работы предназначены алмазы высокой марки. Поэтому, дальнейшее совершенствование технологии синтеза алмазов и повышение качества алмазных кристаллов неразрывно требует нахождения новых инновационных способов, дающие возможность существенно повысить к.п.д. их использования в инструменте. Добиться этого на наш взгляд возможно в основном двумя путями:

- нахождением способов получения высококачественных и термостойких алмазных кристаллов с геометрией обеспечивающим их прочное механическое закрепление в металлической связке;
- снижение в процессе работы удельной нагрузки приходящихся на единичные алмазные кристаллы за счет повышения режущей способности отдельно взятого кристалла закрепленного в связке.

Рассматривая кристалл как микрорезец, повышения его режущей способности, возможно, подбором оптимальной геометрии и конфигурации режущей поверхности. Эти вопросы сопряжены с возможностью выращивать алмазные кристаллы определенной оптимальной, заданной геометрией и связаны эти вопросы с физикой и химией процесса роста кристаллов алмаза из растворов углерода в металлах.

Из теории и практики алмазной обработки известно [2-4], что наибольшее влияние на эффективность алмазной обработки – режущую способность и величину удельного износа инструмента оказывают такие параметры, как угол при вершине алмазного зерна и число острых зерен. Основываясь на эти данные, можно с уверенностью констатировать, что высококачественные, высокопрочные алмазные монокристаллы, обладающие преимущественно кубоктаэдрической огранкой и приближенные к сферической форме, как миниатюрный резец не очень привлекательный своей геометрией в качестве режущего элемента. Наиболее приближенные к теоретической модели резца могли бы быть пригодны алмазные монокристаллы октаэдрического габитуса, а наличие на их поверхности определенных скульптурировок или шероховатостей облегчило бы их удержание в металлической матрице.

Вопрос армирования АКМ алмазными монокристаллами октаэдрического габитуса с желательной морфологией сопряжены с решением конкретных задач в области алмазного синтеза, а конкретнее, совершенствованием технологии по получению алмазов с заданными свойствами. В этой связи представляется необходимым привести некоторые теоретические предпосылки и экспериментальные данные по получению алмазных кристаллов заданных форм.

Известно [5-7], что на габитус сформированного кристалла при кристаллизации алмазов в условиях высоких  $P$  и  $T$  в системе  $Me - C$  сказывается пресыщение системы. Изменение химического потенциала при постоянном давлении:

$$\Delta v = v_{gr} - v_{алм} = -RT \ln \frac{v_{gr}}{v_{алм}}$$

Где  $v_{gr}$  и  $v_{алм}$  – растворимость графита и алмаза в металле и сплаве в области устойчивости алмаза  $v_{gr} > v_{алм}$ . Изменение давления также оказывает влияние на растворимость алмаза и графита. Габитус кристалла зависит от скоростей роста граней. Наибольшая площадь поверхности кристалла принадлежит граням, линейные скорости которых были самими низкими в процессе роста данного кристалла [8-10]. Сопоставление изменения габитусных форм кристаллов алмаза от  $P - T$  условия кристаллизации с влиянием величины давления на растворимость графита и алмаза или же на степень пресыщения ( $\Delta v, \Delta v^*$  рис.1) позволяет утверждать, что при малых пресыщениях ( $\Delta v$ ) медленно растущими гранями являются грани октаэдра, а при больших грани куба. При каких-то умеренных значениях пресыщения ( $\Delta v$ ) скорость роста октаэдрических и кубических граней равны и кристаллы приобретают кубоктаэдрический габитус.

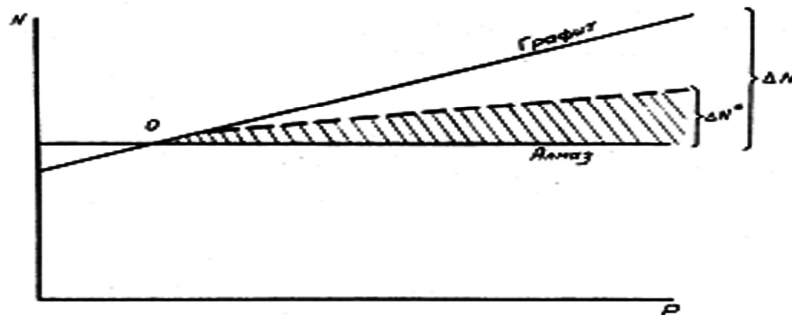


Рис. 1. Зависимость изменения растворимости  $\Delta v$  алмаза и графита от величины давления

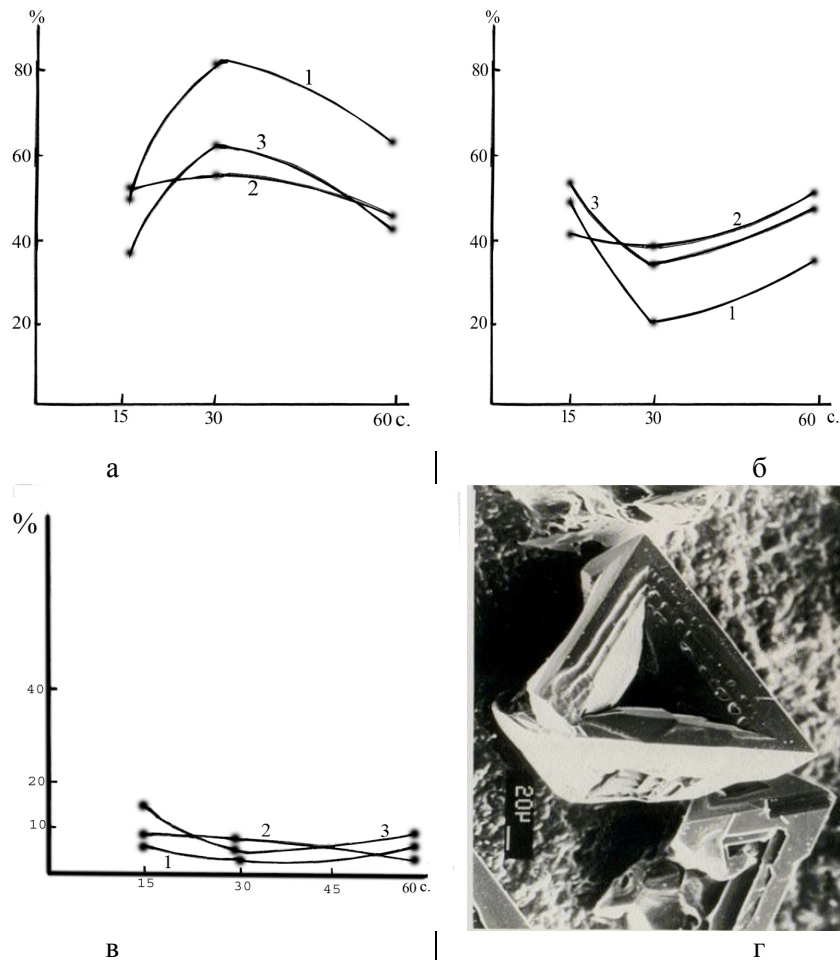
При формировании куба имеет место отношение скоростей роста граней октаэдра ( $v_{окт.}$ ) и граней куба ( $v_{куб.}$ ) -  $v_{окт.}/v_{куб.} \geq \sqrt{3}$ ; при формировании октаэдра  $v_{окт.}/v_{куб.} \leq \frac{\sqrt{3}}{3}$ . Если отношение скоростей принимает промежуточное значение, то кристалл приобретает форму кубоктаэдра. Другими словами при идентичных условиях (концентрация углерода в растворе), степень пресыщения раствора будет выше по отношению к тем пирамидам роста, растворимость которых меньше. Это приводит к тому, что объемная скорость роста этих пирамид будет выше объемной скорости роста пирамид, растворимость которых больше. Габитус алмаза будет определяться скоростями роста различных граней, и кристалл гранится наиболее медленно растущими гранями. В конкретной  $Me - C$  системе при неизменных  $P - T$  условиях процесса пресыщение системы будет зависеть от разных растворимостей графита и алмаза  $\Delta C(C_{gr} - C_{алм})$ , что в свою очередь зависит от удаления от линии равновесия  $Графит \rightarrow Алмаз$ . С другой стороны пресыщение в кристаллизационном объеме зависит от количества образованных центров кристаллизации в единице объема  $N/V$ , а также размеров образованных растущих кристаллов. Влияя каким либо способом при неизменных  $P - T$  условиях, на интенсивность зародышеобразования в конкретной  $Me - C$  системе можно на определенном уровне менять условия в кристаллизационной среде и тем самым менять габитус и морфологию растущих кристаллов.



Такую возможность дала разработанная нами методика [11-13] позволяющая при неизменных термодинамических условиях процесса в широком диапазоне регулировать интенсивность зародышеобразования. Изменение концентрации центров кристаллизации достигается применением в качестве исходного углеродного сырья композиции из углеродных материалов различной структуры и фазового состава.

Состав шихты был подобран таким образом, что реализовывалась концентрация центров кристаллизации  $N_1/V = 200 \text{ ц.к./мм}^3$ ;  $N_2/V = 130 \text{ ц.к./мм}^3$  и  $N_3/V = 40 \text{ ц.к./мм}^3$  соответственно. Изучали изменение процентного содержания различных габитусных типов алмазов в ряду куб, кубоктаэдр, октаэдр во времени при различных значениях  $N/V$ .

Анализ данных о влиянии количества центров кристаллизации в ростовой среде показывает существенное изменение в процентном распределении габитусных типов алмазов. Проявляется это прежде всего, в том, что со снижением числа центров кристаллизации (ц.к.) при длительности  $>15 \text{ с}$ , происходит увеличение процентного содержания кристаллов октаэдрической формы и соответственно, уменьшение количества кристаллов кубоктаэдрических форм (рис 2а,б).



**Рис. 2.** Зависимость процентного содержания алмазов различных габитусных типов от времени кристаллизации и концентрации центров кристаллизации ( $N/V$ ) в кристаллизационной среде: а – кубоктаэдры, б – октаэдры, в – кубы (1 –  $N_1/V = 200 \text{ ц.к./мм}^3$ ; 2 –  $N_2/V = 130 \text{ ц.к./мм}^3$ ; 3 –  $N_3/V = 40 \text{ ц.к./мм}^3$ ) г – микрофотография скелетных кристаллов алмаза фракции.250/200мкм при концентрации  $N_3/V = 40 \text{ ц.к./мм}^3$

Одной из причин повышения количества кристаллов октаэдрических форм, вероятно, связано с тем, что снижение концентрации зародышей способствует формированию более крупных по размерам кристаллов, особенно с увеличением длительного процесса ( $>15 \text{ с}$ ). Наличие заметного количества сравнительно крупных кристаллов в кристаллизационной среде способствует более

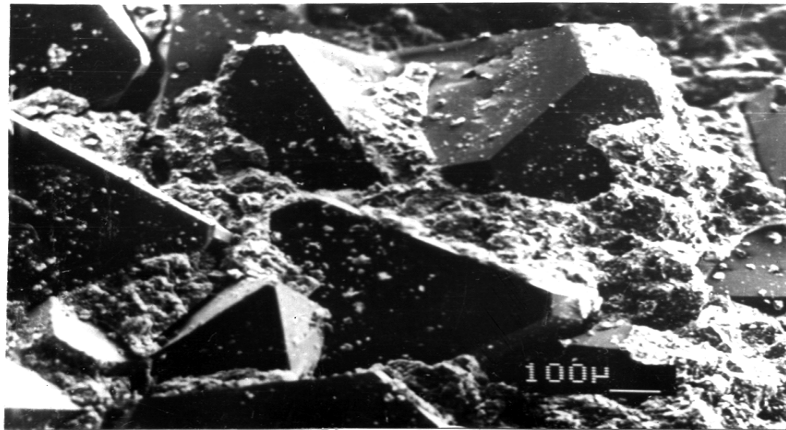


ощутимому понижению концентрации углерода в расплаве. Снижается пересыщения, создаются благоприятные условия для формирования октаэдрических граней.

Дальнейшее снижение плотности ч.ц.к. до значения  $40 \text{ у.к./мм}^3$  в процессе кристаллизации способствует формированию еще более крупных алмазных кристаллов. При этом пересыщение раствора углерода по отношению к ним становится еще выше (ниже равновесная концентрация углерода из за меньшей кривизны поверхности). В таких условиях имеет место формирования кристаллов с характерным строением рис.2г. Образование большого количества так называемых «отрицательных» кристаллов обусловлено высокими скоростями роста в специфических условиях ненасыщенного раствора [14].

Еще более выражено влияние ч.ц.к. в кристаллизационном объеме на габитус и морфологию монокристаллов алмаза синтезированных ( $P=4.3 \cdot 10^9 \text{ Па}$ ,  $T=1420 \text{ К}$ ) при длительности процесса 10 мин. Целенаправленное снижение ч.ц.к. в процессе алмазобразования благоприятствует получению совершенных кристаллов, а также преимущественному развитию граней [III].

Подтверждением этого факта является микрофотография характерного участка спека полученного при незначительном снижении ч.ц.к. (рис. 3).



**Рис. 3.** Микрофотография характерного спека, полученного из шихты с содержанием 1 усл.ед. УПМ при  $P = 4,5 \cdot 10^9 \text{ Па}$ ,  $T = 1420 \text{ К}$  и  $\tau = 600 \text{ с}$

Алмазы сравнительно крупных размеров представлены в основном в виде октаэдров с притупленными гранями, поверхность кристаллов сравнительно гладкая без каких-либо заметных скульптуровок: что свидетельствует о наличии в кристаллизационной среде условий для умеренных скоростях роста кристаллов. Необходимо отметить, что при синтезе алмазов с использованием в качестве источника углерода только графитной фазы, кристаллы октаэдрической формы размером  $0.4 - 0.6 \text{ мм}$  такие, как кристаллы на рис.3 встречаются крайне редко.

Регулируя соотношение различных по структуре фаз в исходном углеродном материале и тем самым, создавая определенные композиции в качестве сырья для синтеза алмазов удается в широких пределах контролировать плотность центра кристаллизации [11 - 13]. Выше показано, что не меняя термодинамических условия синтеза при определенных концентрациях ч.ц.к. создаются условия для формирования кристаллов преимущественным развитием октаэдрических граней [III] рис. 3, а также специфического строения рис. 2г.

Содержание кристаллов октаэдрического габитуса при получении в производственных условиях серийных марок алмазов типа  $AC 15 - AC 65$  с использованием общепринятого состава исходной шихты (*Графит* + *Me*) не более 5 - 15% от общей массы синтезированных алмазов, а при получении алмазов высоких марок - типа  $AC 80 - AC 160$  их содержание не превышает 3 - 5% в общей массе.

Применение экспериментальных (разработанных) реакционных смесей [11 - 13] определенного состава дает возможность не снижая производительность процесса (а в некоторых случаях повышая) получать алмазы специфической формы и октаэдрического габитуса порядка 30 - 65% в общей массе синтезированных алмазов в зависимости от режима синтеза ( $AC 6 - AC 160$ ).

Разработанная методология и полученные результаты, несомненно, являются еще одним шагом к решению сложной задачи - получения алмазов с заранее заданными конкретными физико-

химическими и физико-механическими свойствами для определенных конкретных нужд, на пример, получения высокоэффективного алмазного сырья для инструментальной промышленности.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Лоладзе Т.Н., Бокучава Г.Б. Износ алмазов и алмазных кругов. Москва: Машиностроение, 1967, 112 с.
2. Федорович В.А., Козакава Н.В. Влияние фактической площади контакта в системе «РПК – СТМ» на эффективность шлифования. Висოკი, технологи в машинобუდუვანნი. 2004, №2(9), с. 210-220.
3. Козакова Н.В., Федорович В.А. // Влияние прочностных свойств элементов «круг-деталь» на оптимальную концентрацию алмазных зерен «Резание и инструмент в технологических системах. 2003, №64, с. 133-140.
4. Федорович В.А., Наконечный Н.Ф., Аносов В.И. // Теоретический анализ величины удельного расхода и износа алмазных зерен // Резание и инструмент в технологических системах. 2006, №70, с. 472-477.
5. Г.Н.Безруков, В.П.Бутузов, В.А.Лаптев. Кинетика роста искусственных кристаллов алмаза различных габитусных типов. ДАН СССР, т. 200, №5, 1971, с. 1088-1091.
6. Г.Н.Безруков, В.П.Бутузов, М.И.Самоилович. Синтетические алмазы. Москва: Недра, 1976, 118 с.
7. Ю.А.Литвин, В.П.Бутузов. О кинетике роста алмаза из раствора в расплаве металла. Рост кристаллов. Москва: Наука, т. 9, 1972, с. 65-69.
8. Ю.А.Литвин. О механизме образования алмаза в системах металл-углерод. Неорганические материалы. т.IV, №2, 1968, с.175-181.
9. В.К. Agarwala, В.Р. Singh and S.К. Singhal. A Study of Graphite-Diamond Conversion Using Nickel, Invar and Monel as Catalyst-Solvents. J. Crystal Growth. 74, 1986, 77-88.
10. Ю.А.Литвин, Г.Н.Безруков, Г.П.Капранов, Д.Б.Чернов. Перекристаллизация и перенос в системе металл-углерод, в сб. Экспериментальные исследования минералообразования в сухих окисных и силикатных системах., Москва: Наука, 1972, с. 30-36.
11. Елютин В.П., Поляков В.П., Федосеев Д.В., Лоладзе Н.Т. Влияние аморфного углерода на зародышеобразование и рост кристаллов алмаза. // ДАН СССР, т. 297, № 4, 1987. с.854-857.
12. В.П. Поляков, Н.Т. Лоладзе, В.Ф. Романом, Г.Н. Безруков и др. Шихта для получения алмазов. Авт св. 1120631. 1984.
13. Н.Т. Лоладзе, В.П. Поляков, А.А. Удоев и др. Композиция для получения алмазов. Авт. св. 1127231. 1984.
14. Н.Т. Лоладзе, М.П. Церодзе. Физикохимия и Технология Синтеза Алмазов в Системе Me-C, “Технический Университет”, Тбилиси, 2009, 278 с.

### საონტანური კრისტალიზაციისას წინასწარ განსაზღვრული თვისებების მქონე ხელოვნური ალმასების მიღების შესაძლებლობის შესახებ

ნიკოლოზ ლოლაძე, ელგუჯა ქუთელია, მედეა წეროძე, ნოდარ მაისურაძე,  
იური ძიძიშვილი, სერგეი ზასლავსკი  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
რეზიუმე

განხილულია ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური და ფიზიკურ-მექანიკური მოთხოვნები, რომელიც წაყენებათ ალმასის კრისტალებს ალმასურ ინსტრუმენტებში მათი ეფექტური გამოყენებისათვის. ქსპერიმენტულად ნაჩვენებია, რომ უცვლელ  $P - T$  პირობებში, შემუშავებული შემადგენლობის სარეაქციო ნარეების გამოყენება საშუალებას იძლევა ვარეგულირთ კრისტალიზაციის ცენტრების სიმკვრივე და ამით გავზარდოთ წინასწარ განსაზღვრული ფორმისა და მორფოლოგიის კრისტალების გამოსავლიანობა.

### THE POSSIBILITY TO PRODUCE SYNTHETIC DIAMOND CRYSTALS WITH PREDETERMINED PROPERTIES IN CONDITION OF SPONTANEOUS CRYSTALLIZATION

Nikoloz T. Loladze, Elguja R. Qutelia, Medea P. Tserodze, Nodar I. Maisuradze,  
Iura G. Dzidzishvili, Sergei I. Zaslavski  
Georgian Technical University

#### SUMMARY

In paper, the basic requirements of the physical-chemical and physical-mechanical properties of diamond crystals for their effective application in diamond tools are stated. Experimentally shown that using the developed composition of the reaction mixtures at constant  $P - T$  conditions allow significant control over the nucleation density and thus increase the yield of crystals with preset forms and morphology.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
НА ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИАТОМИТА

К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе

ТГУ Кавказский институт минерального сырья им. А.Твалчрелидзе

Качество твердого носителя, как известно, оказывает существенное влияние на результат хроматографического исследования. Одним из основных требований, предъявляемых к твердым носителям, является инертность (химическая, каталитическая, адсорбционная) и оптимальная удельная поверхность. Примесь глины или других минеральных фаз, способных проявлять каталитическую активность и адсорбционную способность по отношению к разделяемым веществам, вызывает нежелательные эффекты; поэтому при получении твердых носителей из диатомитов последние подвергаются предварительной очистке от этих примесей. Диатомитовые твердые носители не являются инертными и требуют дополнительного модифицирования, в результате которого происходит устранение вредного влияния активных центров и соответственно улучшение их качества; это может быть достигнуто и путем высокотемпературной обработки [1-4].

Целью данного исследования являлось изучение влияния термической обработки диатомита на его разделительные свойства.

В работе в качестве объекта изучения был использован диатомит месторождения Кисатиби (его серая разновидность): исходный (ДТ) и подвергнутый термической обработке при  $t=500^{\circ}\text{C}$  (ДТ-500) и  $t=1000^{\circ}\text{C}$  (ДТ-1000). По данным рентгенофазового анализа как исходный диатомит, так и термически обработанный, представлены рентгеноаморфной фазой  $\text{SiO}_2$ ; химический состав (% вес.) этих образцов приведен в табл. 1. Серая разновидность диатомита, в отличие от белой [5], характеризуется более низким содержанием кремнезема и сравнительно высоким содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 1. Химический состав исходного и термически обработанного диатомита

Оксидные компоненты, (% вес.)	Диатомит ДТ	Диатомит ДТ-500	Диатомит ДТ-1000
$\text{SiO}_2$	77,50	83,50	88,30
$\text{Al}_2\text{O}_3$	5,20	5,90	7,00
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,40	1,60	1,60
$\text{FeO}$	0,14	0,14	0,11
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,12	0,12	0,13
$\text{MnO}$	< 0,01	< 0,01	< 0,01
$\text{CaO}$	1,36	1,53	1,64
$\text{MgO}$	0,66	0,86	1,00
$\text{Na}_2\text{O}$	1,20	1,20	1,20
$\text{K}_2\text{O}$	0,50	0,50	0,50
Влажность	7,80	2,90	0,30
П.п.п.	3,46	2,66	0,10

По данным дифференциального термического анализа диатомит характеризуется только одним широким низкотемпературным эндотермическим эффектом при  $100-130^{\circ}\text{C}$ , который связан с выделением адсорбированной воды. ИК-спектры поглощения в области валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп и сорбированной воды показывают, что природный диатомит характеризуется широкой полосой поглощения с максимумом при  $3440\text{ см}^{-1}$ , характерным для молекул сорбированной воды, и слабо выраженным перегибом на кривой при  $3620\text{ см}^{-1}$ , характерным для возмущенных водородной связью гидроксильных групп кремнезема; высокотемпературная термическая обработка диатомита сопровождается дегидроксилированием его поверхности, причем в первую очередь удаляются гидроксилы, возмущенные водородной связью [1, 6].

В данной работе использованы неподвижные жидкие фазы (НЖФ) Апиезон L, полидиметилсилоксан ПМС-200 и Карбовакс 400; степень нанесения на гранулы диатомита НЖФ составляла 5; 10; 15 и 20% 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 30-170<sup>0</sup>С; 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<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> n-парафиновые и C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> ароматические углеводороды. В качестве объекта сравнения был использован диатомитовый твердый носитель для газо-жидкостной хроматографии – Динохром П.

В процессе проведения исследования установлены оптимальные условия разделения: количество нанесенной НЖФ, длина колонки, температура эксперимента, скорость газа-носителя. На основании экспериментальных данных для каждого компонента смеси вычислены величины удельных удерживаемых объемов на образцах диатомита ДТ, ДТ-500 и ДТ-1000 до и после нанесения неподвижных жидких фаз при разных температурах хроматографической колонки.

Исследование показало, что диатомит в исходной форме (ДТ) сильно удерживает как n-парафиновые, так и ароматические углеводороды (вплоть до температуры 150<sup>0</sup>С). На диатомите ДТ-500 пики индивидуальных компонентов появляются уже при t=100<sup>0</sup>С; с повышением температуры форма их становится более симметричной и при t=170<sup>0</sup>С, так же, как и на образце ДТ, наблюдается более четкое разделение. Величины удельных удерживаемых объемов компонентов на образце ДТ-500 снижаются по сравнению с исходным ~ в 1,0-1,7 раз, а на образце ДТ-1000 - ~ в 2,6-5,5 раз. Относительно лучшая картина разделения n-парафиновых и ароматических углеводородов получена на образце ДТ-1000 соответственно при t=90 и 130<sup>0</sup>С (рис. 1); компоненты смесей элюируются из хроматографической колонки, в основном, в виде симметричных пиков и в последовательности, соответствующей увеличению температуры их кипения; время анализа составляет ~ 5 мин.

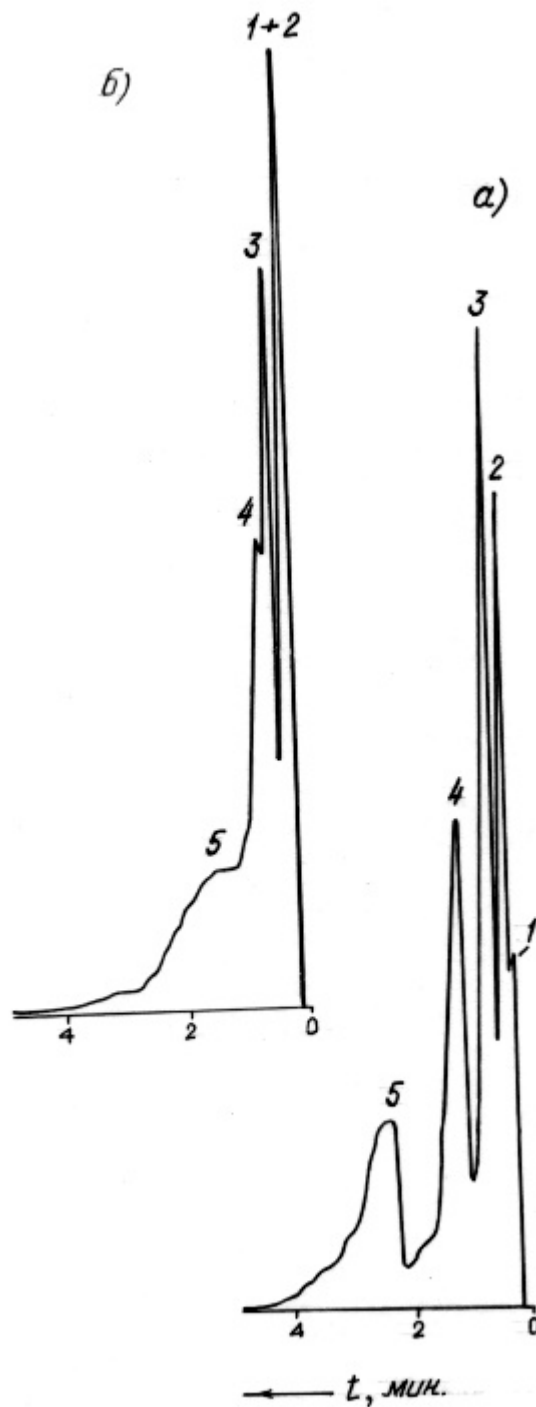
Как показывают полученные результаты, нанесение неподвижных жидких фаз заметно улучшает качество разделения используемых смесей при соответствующих установленных оптимальных условиях хроматографирования. Примечательно, что после нанесения на образцы диатомита ДТ, ДТ-500 и ДТ-1000 полярной НЖФ Карбовакс 400, они перестают существенно отличаться друг от друга по своей разделительной способности. Так, на образцах ДТ и ДТ-500 с оптимальным количеством (10%) нанесенной НЖФ уже при t=30<sup>0</sup>С имеет место полное разделение смеси n-парафиновых углеводородов; с повышением температуры разделение несколько ухудшается, но при этом значительно сокращается время анализа. На рис. 2 представлены хроматограммы разделения C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> n-парафиновых углеводородов на всех трех исследуемых образцах диатомита. Следует отметить, что по качеству разделения смеси C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> ароматических углеводородов исходный образец уступает ДТ-500 и ДТ-1000, на которых наблюдается почти полное ее разделение соответственно при температуре 45 и 55<sup>0</sup>С, но при этом бензол и толуол элюируются из колонки с одинаковыми временами удерживания.

В табл. 2 приведены величины удельных удерживаемых объемов компонентов смесей на образцах ДТ-500 и ДТ-1000 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400.

**Таблица 2.** Удельные удерживаемые объемы (V<sub>г</sub>, мл/г) отдельных компонентов на образцах ДТ-500 и ДТ-1000 с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 в количестве 10% при разных температурах хроматографической колонки; скорость газа-носителя v = 40 мл/мин.

Компоненты	Диатомит ДТ-500			Диатомит ДТ-1000		
	Температура хроматографической колонки, <sup>0</sup> С					
	40	50	60	40	50	60
н-Гексан	9,1	6,9	5,6	8,2	6,8	6,5
н-Гептан	17,2	11,2	7,3	14,4	6,8	9,6
н-Октан	38,3	22,7	17,5	31,6	19,2	17,0
н-Нонан	96,5	52,0	36,1	76,4	40,7	33,6
н-Декан	238,3	131,0	80,4	205,2	98,08	71,7
Бензол	32,3	22,1	17,5	38,2	27,4	22,5
Толуол	32,3	22,1	17,5	38,2	27,4	22,5
Этилбензол	134,4	83,2	58,6	149,9	96,3	76,3
Кумол	215,9	129,4	87,7	222,7	137,7	106,6
Псевдокумол	424,5	243,6	162,2	-	265,4	201,4

Как видно из данных таблицы, эти образцы характеризуются высокой удерживающей способностью по отношению к ароматическим углеводородам.

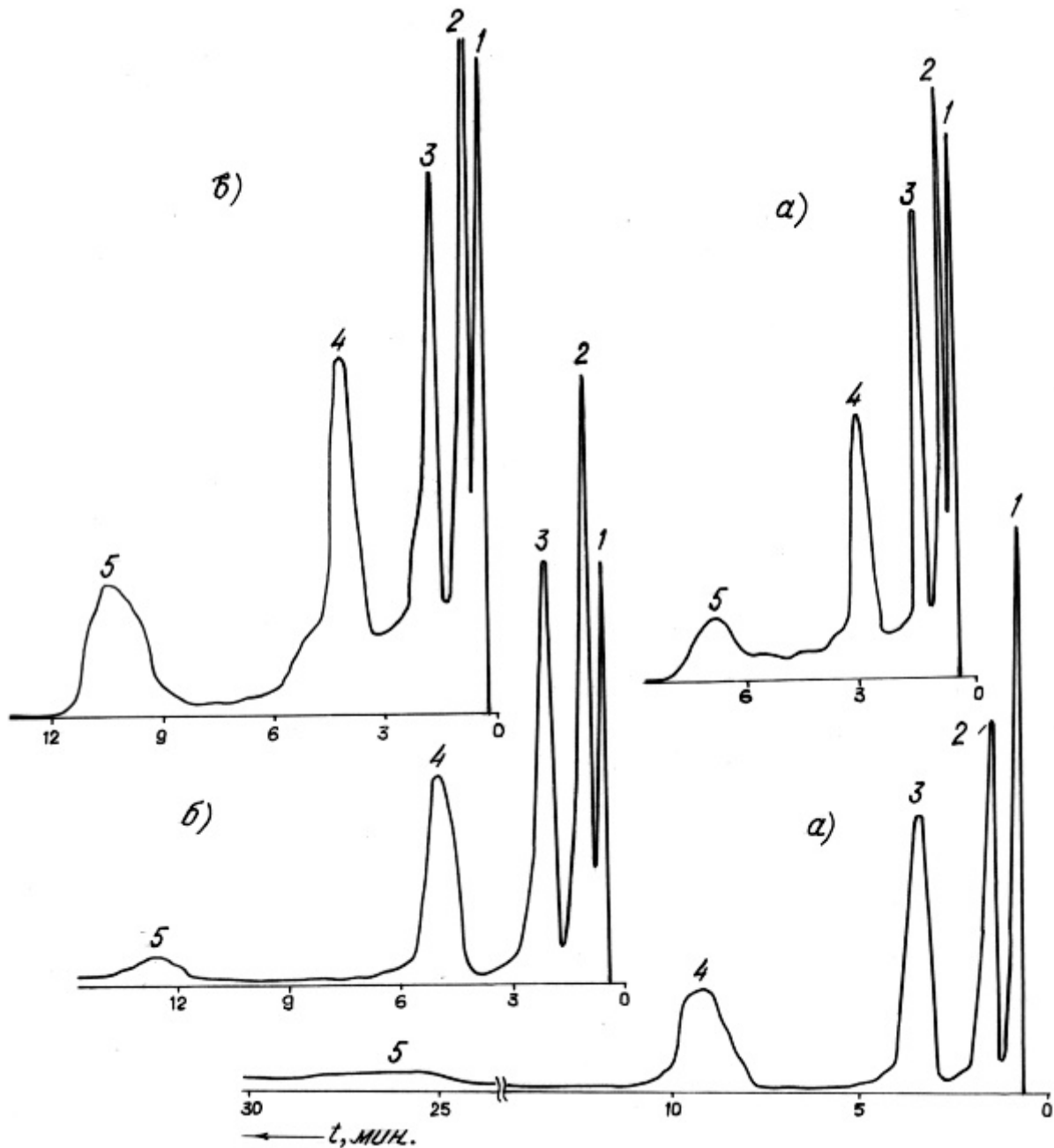


**Рис.1.** Хроматограммы разделения смеси  $C_6$ - $C_{10}$  н-парафиновых (а) и  $C_6$ - $C_9$  ароматических (б) углеводородов на диатомите ДТ-1000 :

а)  $t=90^{\circ}C$ ; 1 – н-гексан; 2 – н-гептан; 3 – н-октан; 4 – н-нонан; 5 – н-декан;

б)  $t=130^{\circ}C$ ; 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – кумол; 5 – псевдокумол;

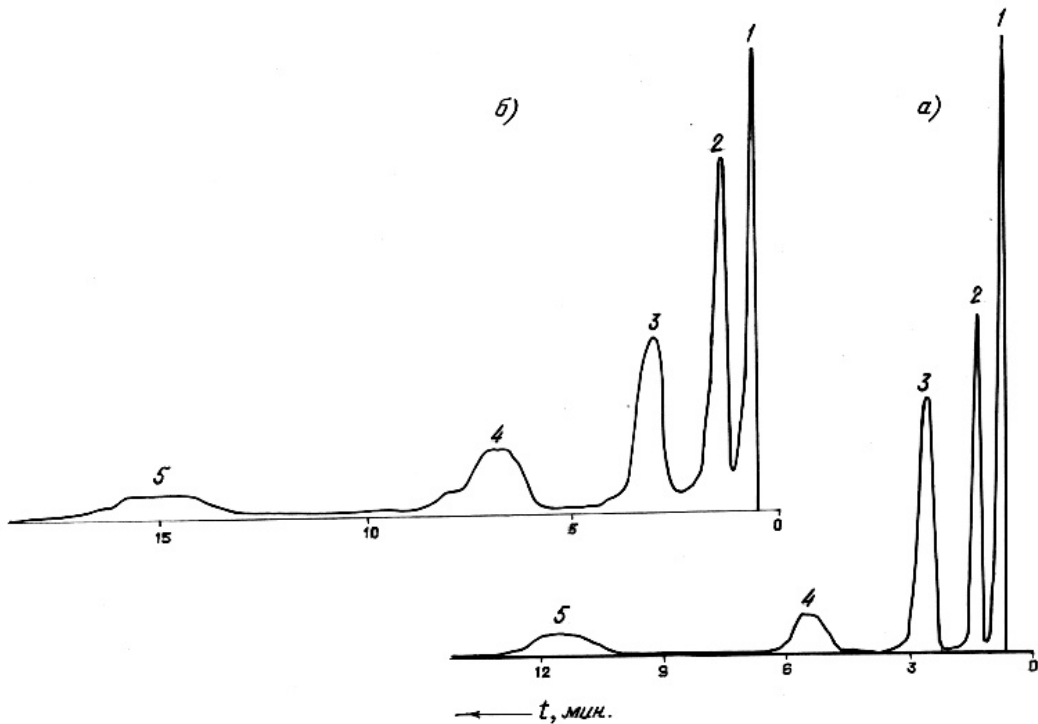
скорость газа-носителя  $v = 40$  мл/мин.



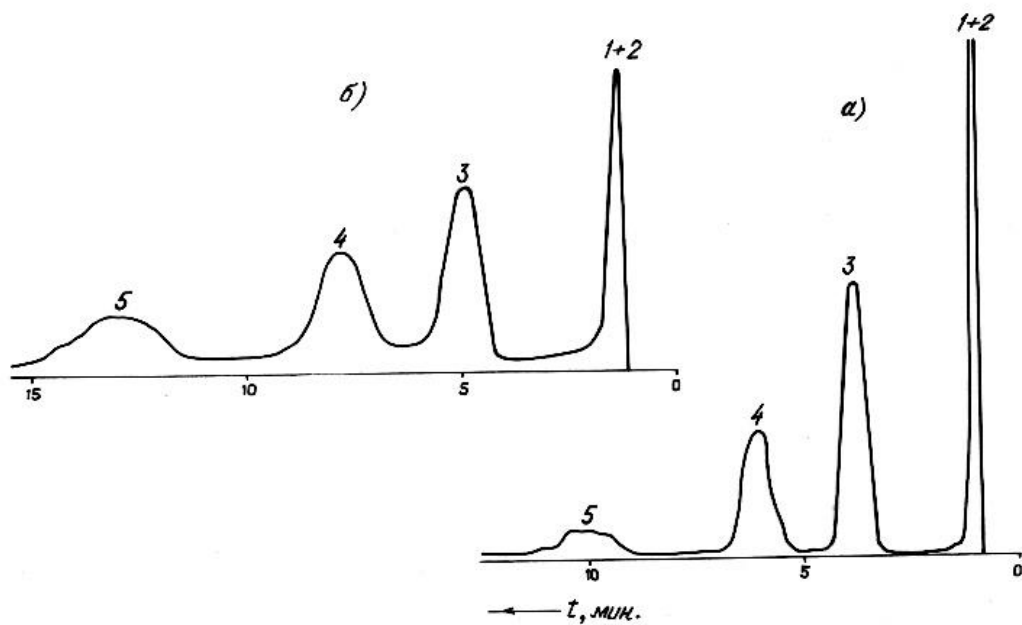
**რის. 2.** Хроматограммы разделения смеси  $C_6-C_{10}$  н-парафиновых углеводородов на образцах диатомита: а) ДТ ( $t=30$  и  $50^{\circ}C$ ); б) ДТ-500 ( $t=40^{\circ}C$ ) и в) ДТ-1000 ( $t=40^{\circ}C$ ) с нанесенной НЖФ Карбовакс 400 со степенью пропитки 10% : 1 – н-гексан; 2 – н-гептан; 3 – н-октан; 4 – н-нонан; 5 – н-декан; скорость газа-носителя  $v = 40$  мл/мин.

Нанесение на исследуемые образцы неполярной НЖФ ПМС-200 по-разному сказывается на их разделительной способности, причем для диатомита в исходной форме ощутимого эффекта улучшения разделения не наблюдается. Для диатомита ДТ-500 оптимальная степень нанесения этой НЖФ составляет 20%, а оптимальной температурой для разделения исследуемых смесей является  $t=70^{\circ}C$ , при которой форма пиков приобретает симметричность. На диатомите ДТ-1000, на котором получены лучшие результаты, практически полное разделение как н-парафиновых, так и ароматических углеводородов наблюдается при температуре хроматографической колонки  $t=70^{\circ}C$  и 15%-ном нанесении ПМС-200; с повышением степени пропитки НЖФ до 20% возрастает

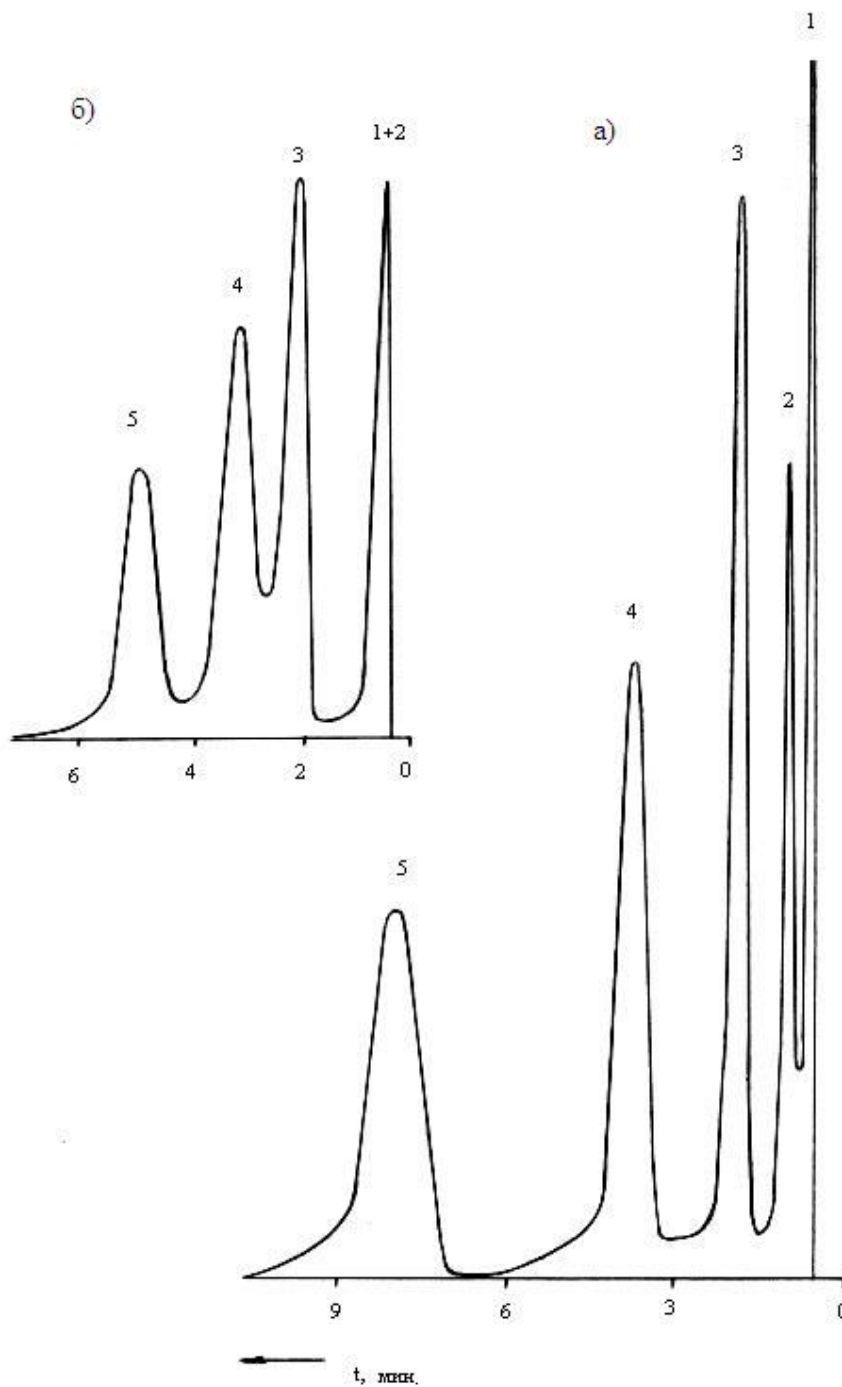
продолжительность разделения, но при этом четкость разделения практически не меняется (рис.3 и 4).



**Рис. 3.** Хроматограммы разделения смеси  $C_6-C_{10}$  n-парафиновых углеводородов на диатомите ДТ-1000 с нанесенной НЖФ ПМС-200 со степенью пропитки : 15 (а) и 20 (б) % ; 1 – н-гексан; 2 – н-гептан; 3 – н-октан; 4 – н-нонан; 5 – н-декан; температура хроматографической колонки  $t = 70^{\circ}C$ ; скорость газа-носителя  $v = 40$  мл/мин.



**Рис. 4.** Хроматограммы разделения смеси  $C_6-C_9$  ароматических углеводородов на диатомите ДТ-1000 с нанесенной НЖФ ПМС-200 со степенью пропитки: 15 (а) и 20 (б) % ; 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – кумол; 5 – псевдокумол; температура хроматографической колонки  $t = 70^{\circ}C$ ; скорость газа-носителя  $v = 40$  мл/мин.



**Рис. 5.** Хроматограммы разделения смеси  $C_6-C_{10}$  н-парафиновых (а) и смеси  $C_6-C_9$  ароматических (б) углеводородов на Динохроме П с нанесенной НЖФ Апиезон L со степенью пропитки 10% (а) и с нанесенной НЖФ ПМС-200 со степенью пропитки 20% (б): а)  $t = 90^\circ C$ ;  
 1 – н-гексан; 2 – н-гептан; 3 – н-октан; 4 – н-нонан; 5 – н-декан;  
 б)  $t = 105^\circ C$ ; 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – кумол; 5 – псевдокумол;  
 скорость газа-носителя  $v = 40$  мл/мин

Результаты данного исследования показывают, что предварительная термическая обработка диатомита при  $t=500$  и  $1000^\circ C$  по-разному влияет на его удерживающую способность и после нанесения НЖФ: так, образец ДТ-1000 после нанесения НЖФ Карбовакс 400 характеризуется, в основном, более низкими по сравнению с образцом ДТ-500 значениями удельных удерживаемых объемов н-парафиновых углеводородов и более высокими – ароматических углеводородов, а после нанесения НЖФ



ПМС-200 на этом образце для всех компонентов имеет место повышение величин  $V_g$  по сравнению с ДТ-500.

Нанесение неполярной НЖФ Апиезон L с оптимальной степенью пропитки 10% за-метно улучшает разделительную способность даже исходного диатомита ДТ, на котором при  $t=70^{\circ}\text{C}$  наблюдается почти полное разделение н-парафиновых углеводородов, которое с повышением температуры до 80 и  $90^{\circ}\text{C}$  ухудшается лишь очень незначительно, а разделение ароматических углеводородов имеет место при температуре  $90^{\circ}\text{C}$ , но оно неполное. Хорошие результаты получены на диатомите ДТ-500, на котором при  $t=60^{\circ}\text{C}$  происходит полное разделение компонентов изучаемых смесей; при этом критерии разделения отдельных бинарных смесей имеют достаточно высокие значения ( $\Psi=0,94-0,98$  и  $K=2,20-2,60$ ).

Сравнивая полученные на ДТ-500 и ДТ-1000 хроматограммы разделения после нанесения на них неподвижных жидких фаз с оптимальной степенью пропитки с таковыми, полученными нами на Динохроме П с теми же НЖФ (рис.5), а также сравнивая с приведенными в работе [7] хроматограммами, можно заключить, что термически обработанные образцы диатомита с нанесенными НЖФ по качеству разделения смесей н-парафиновых и ароматических углеводородов при установленных оптимальных условиях хроматографирования не уступают и даже несколько превосходят Динохром П.

Таким образом, проведенное исследование показало, что диатомит месторождения Кисатиби (его серая разновидность) после термической обработки при  $t=500$  и  $1000^{\circ}\text{C}$ , по-видимому, может быть предложен в качестве твердого носителя в газо-жидкостной хроматографии, а после нанесения неподвижных жидких фаз Карбовакс 400, ПМС-200 и Апиезон L с оптимальной степенью пропитки – может быть использован для анализа смесей, содержащих  $C_6-C_{10}$  н-парафиновые и  $C_6-C_9$  ароматические углеводороды.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гаврилова Т.Б., Киселев А.В. Модифицированные носители для газо-жидкостной хроматографии. В кн.: Газовая хроматография. Тр. III Всес. конф. по газ. хромат. Дзержинск, изд. Дзержинского филиала ОКБА, 1966, с.204-211.
2. Гольберт К.А., Вигдергауз М.С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974, 376 с.
3. Wiedemer Robert T., McKinley Sharon L. "Abstr. Pap. presented Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosk., Atlantic City, N.I.", 1982, p.789.
4. Брызгалова Н.И. и др. Нефтехимия, 1969, т.9, №3.
5. Уротадзе С.Л., Мдивнишвили О.М., Уридия Л.Я., Лаперашвили Л.Я. В кн.: Адсорбенты и твердые носители в газовой хроматографии. Тб.: Мецниереба, 1979, с.70-75.
6. Мдивнишвили О.М., Уридия Л.Я., Акопов М.Я. Физико-химические особенности и способы направленного модифицирования диатомитов с целью их использования в различных отраслях народного хозяйства. – В кн.: Юбилейный сборник трудов КИМС. Тбилиси: Мецниереба, 1979, с.231-238.
7. Андроникашвили Т.Г., Крупеникова А.Ю., Окуджава Н.Г., Лаперашвили Л.Я., Мгебришвили Л.Г. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т.12, № 4, с.267-271.

#### თერმული დამუშავების გავლენა დიატომიტის ქრომატოგრაფიულ თვისებებზე

კარინე ხაჩატურიანი, ლეილა მახარაძე  
 თსუ კავკასიის ათვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი  
 რეზიუმე

ჩატარებულია ქისათიბის საბადოს დიატომიტის საწყისი, თერმულად დამუშავებული ( $500$  და  $1000^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე) და ზოგიერთი უძრავი თხევადი ფაზით (უთფ) დაფენილი ფორმების ქრომატოგრაფიული კვლევა. დადგენილია დაყოფის ოპტიმალური პირობები. ნაჩვენებია, რომ თერმულად დამუშავებული დიატომიტი, დაფენილი ოპტიმალური რაოდენობის უთფ-ით (კარბოვაქსი 400, პმს-200, აპიეზონი L), შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას  $C_6-C_{10}$  ნ-პარაფინული და  $C_6-C_9$  არომატული ნახშირწყალბადების შემცველი ნარევების საანალიზოდ.

#### INFLUENCE OF THE THERMAL TREATMENT ON THE CHROMATOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF DIATOMITE

Karine Khachaturian, Leila Makharadze  
 TSU Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources

#### SUMMARY

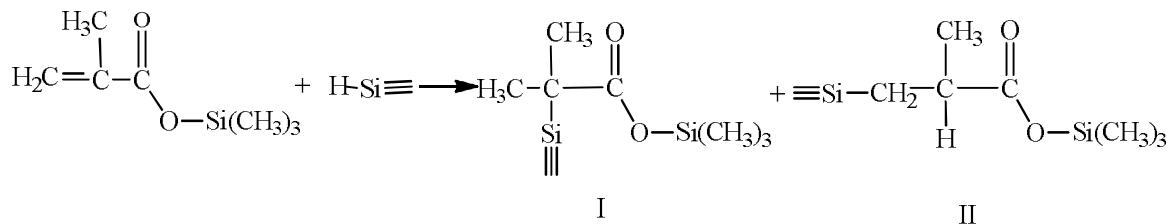
Chromatographic investigations of the initial forms of diatomites (Kisatibi deposit), their thermally treated (at  $500$  and  $1000^{\circ}\text{C}$ ) forms and coated with some stationary liquid phase (SLP) have been carried out. The optimal separation conditions have been established. It has been shown that the thermally treated diatomites coated with the optimal amount of SLP (Carbovax 400, PMS-200, Apieson L) might be used for the analysis of the mixtures containing  $C_6-C_{10}$  n-paraffins and  $C_6-C_9$  aromatic hydrocarbons.

**α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის  
ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან ჰიდროსილილირება  
კვანტურ-ქიმიური მოდელირება**

ზურაბ ფაჩულია, ნანა ფირცხელიანი

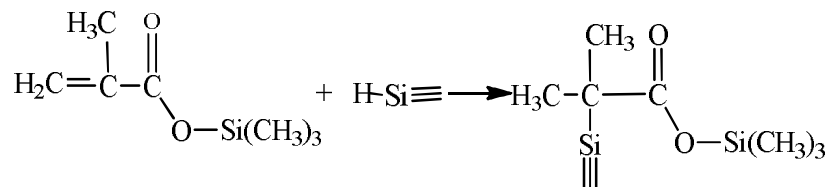
სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან მიერთებისას შესაძლებელია ჰიდროსილილირება წარმართოს ორი მიმართულებით:



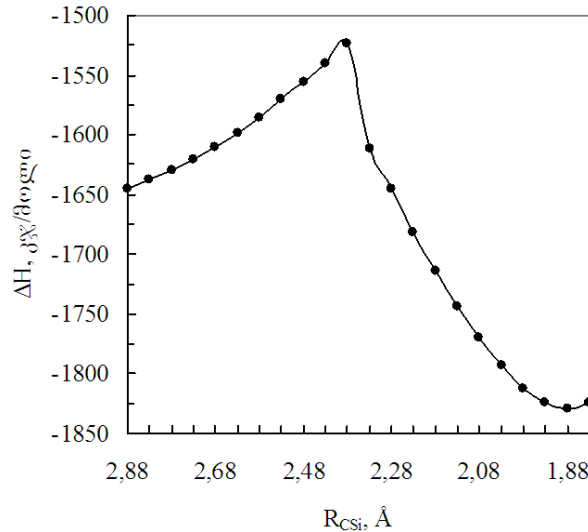
მიერთების რეაქციის სრული დახასიათებისათვის, მოდელური რეაქციისათვის, ჩატარებულ იქნა გათვლები ნახევრადემპირიული კვანტურ-ქიმიური მეთოდით AM1 [1]. ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის მოდელურ რეაქციაში გათვლილ იქნა წარმოქმნის სითბობები ( $\Delta H_f$ ), სისტემის ენერჯიის ცვლილება ( $\Delta H$ ) ბმის მანძილის ( $R_{\text{C-Si}}$ ) ცვლილებისას, აგრეთვე მუხტების მნიშვნელობები ატომებზე ( $q_i$ ), დიპოლური მომენტები ( $\mu$ ) და ბმის რიგები ( $P_{ij}$ ).

პირველად განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან α,ω-ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს I მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



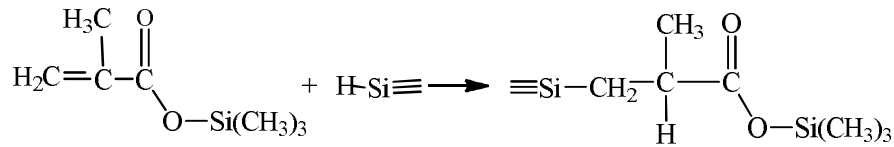
ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანის ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ( $C_1$  და  $C_2$ ) ატომებსა და სილიციუმის ატომს შორის მანძილი აღებულ იქნა 1.0Å-ით მეტი, ვიდრე ბმის მანძილი საბოლოო პროდუქტში.  $R_{\text{C}_2-\text{Si}}$  მანძილის ცვლილება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის  $C_2$  ატომს შორის ხდებოდა 0.05Å-ის ინტერვალით. სისტემის ენერჯიის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმის ატომსა და ორმაგ ბმასთან მდგომ ნახშირბადის ატომს შორის  $R_{\text{C}_2-\text{Si}}$  მანძილზე მოცემულია პირველ ნახაზზე.

როგორც პირველი ნახაზიდან ჩანს, სილიციუმის ატომის მიახლოებისას ნახშირბადის  $C_2$  ატომთან  $R_{\text{C-Si}}=2.38\text{Å}$  მანძილამდე, სისტემის ენერჯია იზრდება, ბმის რიგი  $C_1$  და  $C_2$  ატომებს შორის ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანის მოლეკულაში მცირდება 1.863-დან 1.584-მდე. ასევე მცირდება ბმის რიგი სილიციუმის ატომსა და წყალბადს შორის ( $P_{\text{Si-H}} = 0.847-0.606$ ) და მოდელურ ნივთიერებაში შეიმჩნევა ახალი ბმების წარმოქმნა ( $P_{\text{C}_2-\text{Si}} = 0.012-0.053$  და  $P_{\text{C}_1-\text{H}} = 0.005-0.132$ ). სილიციუმის ატომსა და ნახშირბადის  $C_2$  ატომს შორის 2.33 Å მანძილზე სისტემის ენერჯია მკვეთრად მცირდება, ორმაგი ბმა გადადის ორდინარულ C-C ბმაში ( $P_{\text{C}_1-\text{C}_2} = 0.998$ ) და ბმის რიგი სილიციუმისა და ნახშირბადის  $C_2$  ატომებს შორის აღწევს 0.560-ს. ამგვარად, წყალბადის ატომი სრულად წყდება სილიციუმის ატომს ( $P_{\text{Si-H}} = 0.016$ ) და უერთდება ნახშირბადის ატომს  $C_1$  მდგომარეობაში ( $P_{\text{C}_1-\text{H}} = 0.935$ ).

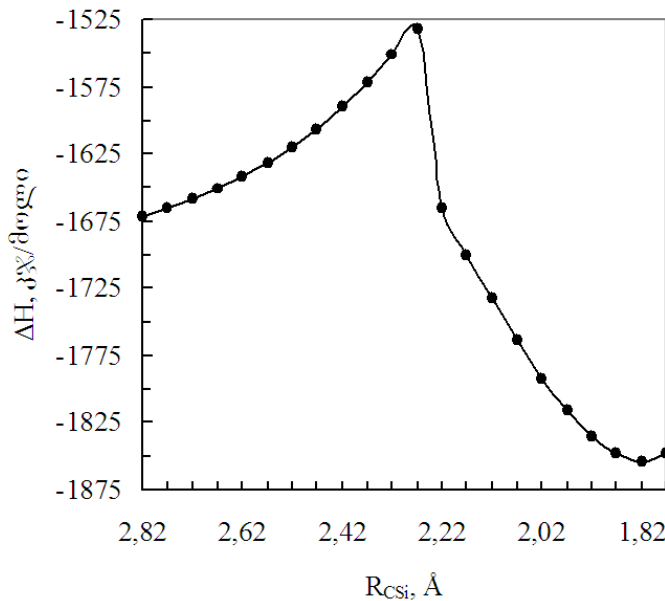


**ნახაზი 1.** სისტემის ენერგიის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის  $R_{C_2-Si}$  მანძილზე ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)-მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

მეორედ განხილულ იქნა მოდელურ რეაქციაში ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირება, რომელიც მიმდინარეობს II მოდელური ნაერთის წარმოქმნით, შემდეგი სქემით:



იგივე გათვლები ჩატარებულია სილიციუმის ატომის მიერთებით  $C_1$  ნახშირბადის ატომთან (ნახ. 2).



**ნახაზი 2.** სისტემის ენერგიის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის  $R_{C_1-Si}$  მანძილზე ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან  $\alpha, \omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)-მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში.

სილიციუმისა და ნახშირბადის ატომებს შორის მანძილის შემდგომი შემცირებისას სისტემის ენერგია მცირდება და ხდება წარმოქმნილი ახალი ბმების განმტკიცება. აქტივაციის ენერგია  $C_2$ -ში მიერთების შემთხვევაში  $E_{აქტ}=121.29$  კჯ/მოლი, ხოლო  $C_1$ -ში მიერთების შემთხვევაში  $E_{აქტ}=139.38$  კჯ/მოლი. რეაქციის სითბური ეფექტები შესაბამისად  $-184.31$  და  $-182.59$  კჯ/მოლის ტოლია.

აქტივაციის ენერგიებისა და რეაქციის სითბური ეფექტების შედარებიდან გამომდინარე, ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანთან  $\alpha,\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილოქსი)-მეთილჰიდრიდსილოქსანის ჰიდროსილილირებისას მოდელურ რეაქციაში  $C_2$ -ში მიერთება (მარკოვნიკოვის მიხედვით) ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე  $C_1$ -ში მიერთება (ფარმერის მიხედვით). ბმ სპექტრული მონაცემები და ანალიზის შედეგები [2] მიუთითებენ, რომ კატალიზატორის – პლატინაქლორწყალბადმჟავას თანაობისას მარკოვნიკოვის წესის მიხედვით ჰიდროსილილირების პროდუქტი ნაკლები რაოდენობით წარმოიქმნება ფარმერის წესის მიხედვით მიერთების პროდუქტთან შედარებით. აქ სახეზეა კატალიზატორის მეტი გავლენა ტრიმეთილმეთაკრილოქსისილანის მოლეკულაში სივრცითი დაბრკოლების გადალახვაზე განხილული მექანიზმების პირველ შემთხვევაში, ვიდრე მეორეში.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., and Stewart J.J.P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model. J.Am.Chem.Soc., 1985, 107, p. 3902.
2. O. Mukbaniani, N. Pirtskheliani, T. Tatrishvili. „Hydrosilylation Reactions of Methylhydride-siloxane to Trimethylsilylated and Triethoxysilylated“ „Modification Reactions of Oligomethylhydridesiloxanes“, Nova Science publishers, Inc. New York, 2007, Chapter 3, pp. 37-56.

### QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF HYDRIDE ADDITION OF $\alpha,\omega$ -BIS(TRIMETHYLSILOXY)METHYLHYDRIDESILOXANE TO TRIMETHYLMETHACRYLOXYSILANE

Zurab Pachulia, Nana Pirtskheliani  
Sokhumi State University

### SUMMARY

The reaction of hydrosilylation of  $\alpha,\omega$ -bis(trimethylsiloxy)methylhydridesiloxane to trimethylmethacryloxysilane were investigated by quantum-chemical semiempirical method AM1. It was shown, that the reaction proceeds according to Markovnikov rule with more probability, than to Farmer rule.

### КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРИДНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ $\alpha,\omega$ -БИС(ТРИМЕТИЛСИЛОКСИ)МЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНА К ТРИМЕТИЛМЕТАКРИЛОКСИСИЛАНУ

З.В.Пачулия, Н.А.Пирцхелиани  
Сухумский государственный университет

### РЕЗЮМЕ

Реакция гидросилилирования  $\alpha,\omega$ -бис(триметилсилокси)метилгидридсилоксана к триметилметакрилоксисилану была исследована квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1. Было показано, что реакция протекает с большей вероятностью по правилу Марковникова, чем по правилу Фармера.

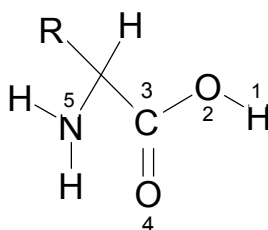
## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
АЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

Н.Шенгелия, Дж.Кереселидзе\*, З.Пачулия

*Сухумский государственный университет**\*Тбилиский государственный университет им. И. Джавахишвили*

Известно, что физико-химические свойства аминокислот зависят от электронного строения R-группы, что со своей стороны обусловлено природой алкильных, гидроксильных, амидных, кислотных и основных функциональных групп. В зависимости от свойств этих функциональных групп ациклические аминокислоты можно разделить на следующие группы: 1 - алифатические аминокислоты (1-5); 2 - аминокислоты, R-группы которых содержат неароматические гидроксильные группы (6,7); 3 - аминокислоты, R-группы которых содержат атомов серы (8,9); 4 - аминокислоты, R-группы которых содержат кислотные и амидные группы (10-13) и 5 - аминокислоты, R-группы которых проявляют свойства оснований (14-15).



В литературе встречается квантово-химическое изучение отдельных аминокислот [1,2], однако они не дают полную картину для систематического и сравнительного описания всех известных ациклических аминокислот. С целью количественного и систематического описания физико-химических свойств ациклических аминокислот квантово-химическим методом теории функционала плотности (ТФП) [4] были вычислены дипольные моменты ( $\mu$ ), потенциалы ионизации (I), плотности заряда на атомах кислорода ( $q_O$ ) карбонильной группы и азота ( $q_N$ ) аминной группы, порядок связи карбонильной группы ( $P_{C=O}$ ) и дипольный момент гидроксильной группы ( $\mu_{OH}$ ). Для расчётов использовалась компьютерная программа „Природа“ [5]. Результаты расчётов приведены в таблице 1.

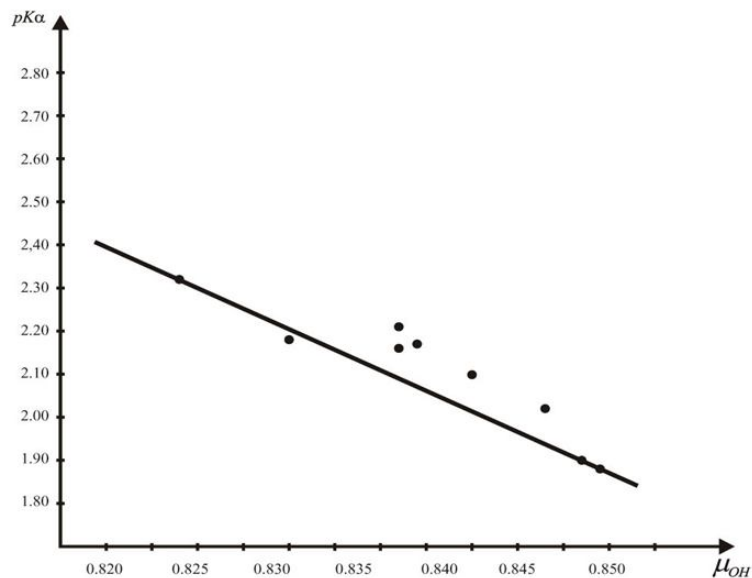
Для количественного описания кислотных и основных свойств исследуемых аминокислот проведен анализ расчётных данных таблицы 1. Согласно данных энтальпии ( $\Delta H$ ) [3], высокой устойчивостью характеризуются изолейцин (0.02), лизин (0.03), валин (0.17) и глутаминовая кислота (0.17), а низкой устойчивостью – глицин (0.94), аргинин (0.98) и аспарагиновая кислота (0.80). Высокие значения дипольного момента ( $\mu$ ) и, соответственно, высокая полярность характерны для глутаминовой и аспарагиновой кислоты (5.24 и 4.35 Д), что надо было ожидать для аминокислот, содержащих кислотные R-группы. Низкое значение дипольного момента ( $\mu$ ) и вместе с ним и низкая полярность наблюдается для аминокислот, которые содержат аминные (0.81), алкильные (1.35) и серосодержащие (1.40 и 1.86) R-группы. Известно, что потенциал ионизации (I) характеризует способность протонизации атома азота за счет заселённости  $2s^2$ - орбитали. В частности, чем меньше значение потенциала ионизации, тем легче ионизируется атом азота. Цистеин (-0.186), аргинин (-0.197), лизин (-0.198) и глутаминовая кислота (-0.199) характеризуются низкими, а аспарагин (-0.223), аспарагиновая кислота (-0.220), треонин (-0.217) и валин (-0.214) – высокими значениями потенциала ионизации.

Одной из важнейших характеристик аминокислот является плотность заряда на атоме кислорода карбонильной группы ( $q_O$ ), высокое значение которой и, соответственно, высокое значение протонакцепторной способности, характерно для серина (-0.262), лизина (-0.259), аргинина (-0.258), аспарагина (-0.255), треонина (-0.254) и валина (-0.253).

**Таблица 1.** Значения дипольного момента ( $\mu$ ), потенциала ионизации ( $I$ ), плотности заряда на атомах кислорода ( $q_O$ ) карбонильной группы и азота ( $q_N$ ) аминной группы, порядка связи карбонильной группы ( $P_{C=O}$ ) и дипольного момента гидроксильной группы ( $\mu_{OH}$ ),  $pK_a$  и  $\Delta H$

аминокислота	R-группа	$\mu$ , Д	$I$ , эВ	$q_O$	$q_N$	$P_{C=O}$	$\mu_{OH}$ , Д	$pK_a$ COOH	$\Delta H$ , ккал/моль [3]
1. Глицин	H	2.01	-0.208	-0.246	-0.230	1.81	0.841	2.34	0.94
2. Аланин	CH <sub>3</sub>	2.03	-0.207	-0.245	-0.225	1.80	0.841	2.34	0.58
3. Валин	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.35	-0.214	-0.253	-0.216	1.82	0.824	2.32	0.17
4. Лейцин	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.29	-0.200	-0.239	-0.232	1.74	0.843	2.36	0.36
5. Изолейцин	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1.95	-0.205	-0.242	-0.220	1.78	0.843	2.36	0.02
6. Серин	CH <sub>2</sub> OH	2.49	-0.208	-0.262	-0.227	1.80	0.836	2.21	0.32
7. Треонин	CH(OH)CH <sub>3</sub>	2.14	-0.217	-0.254	-0.213	1.80	0.831	2.71	0.37
8. Цистейн	CH <sub>2</sub> SH	1.40	-0.186	-0.257	-0.212	1.82	0.840	2.10	-
9. Метионин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	1.86	-0.211	-0.252	-0.223	1.87	0.846	1.90	-
10. Аспарагин. к-та	CH <sub>2</sub> COOH	4.35	-0.220	-0.250	-0.232	1.87	0.847	1.88	0.80
11. Аспарагин	CH <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2.11	-0.223	-0.255	-0.208	1.83	0.844	2.02	0.74
12. Глутамин. к-та	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	5.24	-0.199	-0.245	-0.231	1.81	0.836	2.16	0.17
13. Глутамин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CONH <sub>2</sub>	2.92	-0.211	-0.237	-0.221	1.82	0.837	2.17	0.67
14. Аргинин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHCNHNH <sub>2</sub>	2.64	-0.197	-0.258	-0.211	1.83	0.834	2.17	0.98
15. Лизин	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> NH <sub>2</sub>	0.81	-0.198	-0.259	-0.212	1.83	0.830	2.18	0.03

Особенное значение имеет дипольный момент гидроксильной группы -  $\mu_{OH}$ , который коррелирует с экспериментальным индексом кислотности аминокислот ( $pK_a$ ). В частности, для валина (3), серина (6), цистейна (8), метионина (9), аспарагиновой кислоты (10), глутаминовой кислоты (12) и лизина (15) была найдена антибатная зависимость индекса кислотности  $pK_a$  от  $\mu_{OH}$  (рис.1).



**Рис. 1.** Зависимость  $pK_a$  некоторых аминокислот от дипольного момента гидроксильной группы  $\mu_{OH}$ .

Это значит, что увеличение полярности гидроксильной группы кислотного фрагмента вызывает уменьшение значения  $pK_a$ , т.е. увеличение кислотности рассмотренных аминокислот.

Таким образом, квантово-химическим методом теории функционала плотности (ТФП) возможно количественное прогнозирование характера кислотности и основности ациклических аминокислот.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Robert H. Havlin, Hongbiao Le, David D. Laws, Angel C. deDios, and Eric Oldfield, J. Am. Chem. Soc., 1997, v. 119, p. 11951
2. S.Michielsens, M.Maiti, M. Maiti, N. Dyubankova, P. Herdewijn, and A. Ceulemans, J. Phys. Chem. A 2012, v. 116, p. 644
3. Myung-Jae Lee and Ui-Rak Kim, Bull. Korean Chem. Soc., 2004, v. 25, p.1046
4. W. Kohn, A.D. Becke, R.G. Parr, 1996 J. Phys. Chem. v.100, p.12974
5. D.N. Laikov, Yu.A.Ustynyuk 2005, Russ Chem Bull Int. Edn v.54 p. 820

## აცეკლური ამინომჟავების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ქვანტურ-ქიმიური აღწერა

ნათია შენგელია, ჯუმბერ კერესელიძე\*, ზურაბ ფაჩულია

*სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

*\*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

## რეზიუმე

სიმკვრივის ფუნქციონალის თეორიის (სფთ) ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით გამოთვლილ იქნა აციკლური ამინომჟავების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები. შესრულებულია განხილული ამინომჟავების მჟავე და ფუძე თვისებებზე R-ჯგუფის გავლენის სისტემატური და რაოდენობრივი აღწერა. ზოგიერთი ამინომჟავისთვის ნაპოვნია კორელაცია მჟავიანობასა და ჰიდროქსილის ჯგუფის დიპოლურ მომენტს შორის. გაკეთებულია დასკვნა ამინომჟავების მჟავე და ფუძე თვისებების შესაძლო პროგნოზირების შესახებ.

## THE QUANTUM-CHEMICAL DESCRIPTION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ACYCLIC AMINO ACIDS

Nathia Shengelia, Jumber Kereselidze\*, Zurab Pachulia

*Sokhumi State University*

*\*Ivane Javachishvili Tbilisi State University*

## SUMMARY

The physico-chemical characteristics of the acyclic amino acids by the quantum-chemical method - density functional theory (DFT) are calculated. The regular and quantitative description of influence of side R-group on acidity and basicity properties of amino acids is carried out. For some amino acids the correlation between acidity and dipole moment of the hydroxyl group is found. Is marked about possibility of forecasting of a acidity and basicity of amino acids.

ХИМИЧЕСКИЕ КОМПОНЕНТЫ НАДЗЕМНЫХ ЧАСТЕЙ  
*Ononis arvensis* ФЛОРЫ ГРУЗИИ

М.Б.Сичинава, М.Г.Сутиашвили, М.Д.Алания, В.Май-Леддет\*, Э.Оливье\*

Институт фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе

Тбилисского государственного медицинского университета

\*Лаборатория фармакогнозии, этнофармакологии и гомеопатии Марсельского университета

С применением современных методов исследования растительных материалов из надземных частей *Ononis arvensis* изолированы тритерпеновый спирт  $\alpha$ -оноцерин и изофлавоны – формонетин, ононин, дайдзеин, дайдзин. Структура выделенных соединений установлена на основании изучения физико-химических свойств и данных ИК, УФ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и масс спектрометрии.

Род стальник *Ononis* (сем. leguminosae L.) насчитывает до 80 видов. Его представители распространены в Евразии и на севере Африки. Центром видовой многообразия является Средиземноморье [1-3]. На территории Грузии произрастает 3 вида [2].

Представители рода *Ononis* являются источниками различных биологически активных веществ – фенольных, терпеновых и стероидных соединений; углеводов, сапонинов и циклитолов [1,4,5]. Доминирующими являются фенольные соединения. Содержание упомянутых групп веществ в различных видах определяло применение отдельных видов в народной [6] и в научной медицине в виде диуретиков [8], а также антибактериальных и гипотензивных [9], гипогликемических [10] и камневыводящих [1] средств.

Ранее мы сообщали о результатах предварительного изучения отдельных частей *Ononis arvensis* флоры Грузии и о выделении из корней тритерпенового спирта –  $\alpha$ -оноцерина [1,2]. Продолжая изучение надземной части этого растения из спирто-водного извлечения, после соответствующей обработки и разделения суммы экстрактивных веществ, выделили соединения 1-5.

Структуру изолированных соединений устанавливали на основании анализа физико-химических констант и данных ИК, УФ,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии, в том числе ЯМР-корреляционными методами, и масс-спектрометрией.

**Вещество 1** - белого цвета игольчатые кристаллы с т.пл. 238-239 $^{\circ}\text{C}$ , состава  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ , растворимые в метаноле, этаноле, нерастворимые в воде и хлороформе. ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3371 (OH), 3077( $\text{CH}_2$ ), 2923-2854 ( $\text{CH}_3$ ), 1457, 1380( $\text{CH}$ ).

Сравнением физико-химических свойств и данных ИК,  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров  $\alpha$ -оноцерина, с ранее нами выделенного из корней этого же вида [11] и вещества 1 они оказались идентичными. В результате соединение 1 охарактеризовано как  $\alpha$ -оноцерин. Его содержание в надземной части растения намного ниже (0.05 %) по сравнению с содержанием в корнях (0.32 %) [2].

**Вещество 2** - состава  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 268 ( $\text{M}^+$ , 100), т.пл. 255-257  $^{\circ}\text{C}$  (метанол). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3480, 3350 (OH), 2900 ( $\text{OCH}_3$ ), 1653 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1605, 1565, 1515 (Ar). УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 250, 300пл; + AcONa 335пл, 258; + EtONa 340, 258; ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  данные приведены в таблице 1.

Вещество под действием разведенных растворов кислот и щелочи не меняется. На Б/Х и ТСХ проявляется на уровне достоверного формонетина. На основании полученных данных вещество 2 идентифицировано как 7-гидрокси-4'-метокси-изофлавоны (формонетин) [12-13].

**Вещество 3** – состава  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_9$ , масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 430 ( $\text{M}^+$ , 100), т.пл. 210-212  $^{\circ}\text{C}$  (метанол). ИК спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3500, 3350 (OH), 2890 ( $\text{OCH}_3$ ), 1653 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1605 (Ar); УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 232пл, 250, 280, 303пл; + AcONa 250, 260; + EtONa 260, 251.

Вещество 3 гидролизует 2 % раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дает агликон с т.пл. 252-254  $^{\circ}\text{C}$  и D-глюкозу. Изучением физико-химических свойств агликона и сравнением его с заведомым образцом охарактеризовали как 4'-метокси-7-гидрокси-изофлавоны -формонетин [13]. Исходя из анализа данных УФ и ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии углеводная часть присоединена к C-7 атому агликона, что подтверждается смещением сигнала углерода C-7 в сильное поле на 1.13 м.д по сравнению с таковым агликона [9,10]. Следовательно, вещество 3 представляет собой 7-O- $\beta$ -D-глюкопиранозид формонетина или ононин [12-16].



Таблица 1. Данные  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР изофлавонов надземной части *Ononis arvensis* (400 МГц,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$ , м.д., J/Гц)

Атомы	2		3		4		5	
	$\delta\text{H}$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{H}$	$\delta\text{C}$
2	8.06, s	150.81	8.15, s	153.8	8.15	150.10	8.36, s	153.0
3	-	124.87	-	124.8	-	123.95	-	123.7
4	-	177.60	-	176.8	-	-	-	175.8
5	8.08, d(8,7)	128.10	8.13, d(8,8)	127.2	7.09, d(8,8)	128.0	8.04, d(8,8)	127.8
6	7.42, dd(8,7; 2,3)	116.01	7.16, d(2,3)	115.9	7.48, dd(8,7; 2,3)	114.9	7.22, d(2,7)	115.6
7	-	163.71	-	162.58	-	161.30	-	161.0
8	6.92, d(2,3)	102.92	7.43	103.9	7.10, d(2,3)	102.86	7.14, d(8,8; 2,2)	103.4
9	-	159.0	-	158.45	-	158.80	-	157.2
10	-	117.73	-	119.80	-	118.70	-	118.5
1'	-	125.16	-	125.10	-	122.17	-	122.0
2',6'	7.55, d(8,9)	129.00	7.45, d(8,9)	130.77	7.50, d(8,9)	127.30	7.40, d(2,1)	127.0
3',5'	6.96, d(8,9)	114.45	6.97, d(8,9)	113.90	6.82, d(8,6)	115.15	6.80, d(8,6)	115.6
4'	-	160.27	-	160.10	-	166.9	-	167.0
4'-OCH <sub>3</sub>	3.82, s	55.61	3.82, s	55.62	-	-	-	-
1''			5.6, d(7,6)	101.86			5.10, d(7,5)	100.8
2''			3.54, m	73.87			3.51, m	70.2
3''			3.52, m	77.48			3.54, m	77.1
4''			3.49, m	70.48			3.41, m	73.4
5''			3.56, m	78.34			3.57, m	77.1
6''A			3.35, dd (12,0; 8,0)	61.93			3.39, dd(12,5.2)	61.3
6''B			3.48, dd(12,0; 2,2)				3.70, dd(12,0; 2,2)	

**Вещество 4** – состава  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 254 ( $\text{M}^+$ , 100), т.пл. 253-254 °С (метанол). ИК спектр (КВг,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3480, 3350 (ОН), 1653 (C=O), 1605, 1565, 1515 (Ar); УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 303, 260пл.; 269пл, 249, 238; +  $\text{CH}_3\text{COONa}$ : 315, 258; EtONa 332, 256; на Б/Х проявляется на уровне достоверного дайдзеина. Вещество идентифицировано как 7,4'-дигидроксиизофлавонон [13-16].

**Вещество 5** – белые кристаллы, состава  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$ , масс-спектр (ЭУ, 70 эВ),  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 416 ( $\text{M}^+$ , 100), т.пл. 215-218 °С. ИК спектр (КВг,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3300, 3350 (ОН), 1653 (C=O), 1605 (Ar); УФ-спектр (EtOH,  $\lambda_{\text{max}}$ , нм): 310, 258; + EtONa 350, 270. В условиях кислотного гидролиза соединение 5 расщепляется на агликон (т.пл. 252-255 °С), который идентифицирован как дайдзеин [8]. В углеводной части гидролизата обнаружена D-глюкоза. Анализ данных  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров, аналогично веществу 3, приводит к заключению, что углеводная часть к генину присоединена к ОН-группе при С-7 генина. Следовательно, вещество 5 охарактеризовано как 4'-гидрокси-7-О- $\beta$ -D-глюкопи ранозилизофлавонон или дайдзин [13-16].

Вещества 1-5 из *Ononis arvensis* флоры Грузии изолированы впервые.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Тулайкин, Г.П.Яковлев. Разнообразие фенольных соединений рода *Ononis* (FABACEAE) Обзор. *Растит.ресурсы*, 2007, 43(3), 140-160.
2. Флора Грузии, т. VII, из-во «Мецნიერება», Тбилиси, 1981 (на груз. языке), 42-46.
3. O.N. Allen, E.K. Allen. The Leguminosae. Kingsport.1981.
4. K.H. Shaker, K. Dockendorff, M. Bernhardt, K. Seifert. A new triterpenoid saponin from *Ononis spinosa* and two new flavonoid glycosides from *Ononis vaginalis*. *Z. Naturforsch.*, 2004, 29b, 124-128.
5. E. Wollenweber M, Dorr, D. Rivara, J.N. Roitman. Externally accumulated flavonoids in three mediterranean *Ononis* species. *Z. Naturforsch.*, 2003, 58c(11-12), 771-775.
6. М.Б.Сичинава, М.Д.Алания, И.И. Мониава. Предварительное исследование некоторых видов рода *Ononis* L. на содержание биологически активных соединений, произрастающего

- в Грузии. Сборник научных трудов Института фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе «Изучение биологически активных соединений из растительного и минерального сырья Грузии», 2009, I(17), 22.
7. А.Л.Буданцев, Е.Е. Лесиовская, Дикорастущие полезные растения России, СПб, 2001.
  8. Lexique des remedes Homeopathiques de la nomenclature française/ Docteur Robert Seror./ <http://www.homeoint.org.seror/lexique/lexhomop.htm>, 2005.
  9. E. Marhuenda, M.D. Garcia, Demonstration of the antimicrobial properties of flowers of *Ononis natrix* L. Identification of ferulic acid. *Planta. Med. Rhytother.* 1985a, 13(3), 163-172.
  10. M.I.Montero, A.Moran, M.L. Martin, L. San Roman. Pharmacological screening of *Ononis pubescens* L. *Int.J. Crude Drug Res.*, 1988, 26, 215-219.
  11. М.Б.Сичинава, М.Д. Алания., М.Г. Сутиашвили, Дж.Н Анели.α- Оноцерин из корней *Ononis arvensis*, произрастающей в Грузии. Сборник научных трудов Института фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе «Изучение биологически активных соединений из растительного и минерального сырья Грузии», 2010, I(17), 7.
  12. Н.Ф.Чкадуа, М.Д.Алания, Э.П.Кемертелидзе. Флавоноиды корневищ *Pueraria hirsuta*, *Химия природ. соедин.*, 1996, 945-946.
  13. Н.Ф.Чкадуа. Флавоноидные Соединения *Pueraria hirsuta* L.- пуерарии шерстистой, произрастающей в Грузии, *Автореф.дисс.канд.фарм. наук*, Тбилиси, 1999, 47с.
  14. М.А.Dement, Т.Т.Мабру. Flavonoids of north american species of *Thermopsis* *Phytochem.*, 1972, 11(3), 1089.
  15. А.Л. Казаков, А.Л.Шинкаренко, Э.Т.Оганесян. Ононин и формононетин из представителей рода *Trifolium*. *Химия природ.соедин.*, 1972, 804.
  16. P.K. Agrawal, In: *Carbon-13 NMR of Flavonoids, Elsevier, Science, New York*, 1989,39, 192

### საქართველოს ფლორის *Ononis arvensis* მიწისზედა ნაწილების ქიმიური კომპონენტები

მანუჩარ სიჭინავა, მარინა სუთიაშვილი, მერი ალანია, ვალერი მაი-ლედეტი\*, ეველინ ოლივიე\*

თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის  
იოველ ქუთათელაძის სახელობის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი  
\*მარსელის ხმელთაშუაზღვის უნივერსიტეტის  
ფარმაკოგნოზის და ჰომეოპათიის ლაბორატორია  
რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოში მოზარდი ფშნის ეკლას – *Ononis arvensis* მიწისზედა ნაწილების ქიმიური შედგენილობა. დადგენილია, რომ მცენარე შეიცავს ტრიტერპენულ სპირტს და ფლავონოიდებს. გამოყოფილი და იდენტიფიცირებულია ტრიტერპენული სპირტი – α-ონოცერინი და იზოფლავონები – დაიდზეინი, დაიდზინი, ფორმონონეტინი და ონონინი. ეს ნაერთები საქართველოში მოზარდი მცენარიდან პირველად გამოყოფილი.

### CHEMICAL COMPONENTS OF OVERGROUND PARTS OF *Ononis arvensis* FROM GEORGIAN FLORA

Manuchar Sichinava, Marina Sutiashvili, Meri Alania, Valerie Mahiou-Leddet\*, Evelyne Ollivier\*  
Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochimistry  
of Tbilisi State Medical University

\*Laboratoire de Pharmacognosie – Ethnopharmacologie – Homeopathie UMR-MD3-Universite d'Aix-Marseille. Faculte de Pharmacie; 13385, Marseille cedex 5

### SUMMARY

Chemical content of overground parts of *Ononis arvensis* has been studied. There is established that plant consist triterpenoidal alcohol and flavonoids. There were isolated and identified triterpenoidal alcohol α-onocerin and isoflavones – daidzein, daidzin, formononetin and ononin. The compounds from plant isolated in first time growing in Georgia.

## ახალი ინსექტო-აკარიციდული პრეპარატი ატმის ბუგრების საწინააღმდეგოდ

ომარ ლომთაძე, ლუდმილა ცხვედაძე\*, დავით კაკაშვილი\*, ნინო ლომთაძე

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

\*საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის მებაღეობის, მევენახეობის და მეღვინეობის ინსტიტუტი

ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქტების წარმოების მიმართულებით გამკაცრებული მოთხოვნების უზრუნველყოფისათვის აქტუალურია, საქართველოს ეკონომიკისათვის მნიშვნელოვანი სასოფლო-სამეურნეო კულტურის - ხეხილის მავნებელ-დაავადებებისგან დაცვის ეკოლოგიურად უსაფრთხო სისტემის შემუშავება. აღნიშნული სისტემის პრაქტიკული უზრუნველყოფისთვის უაღრესად მნიშვნელოვანია ხეხილის მავნებლებთან ბრძოლის უსაფრთხო ინსექტო-აკარიციდული და ფუნგიციდური თვისებების მქონე ბიორგანული საშუალებების გამოყენება.

ატამს ერთ-ერთი წამყვანი ადგილი უჭირავს საექსპორტო მნიშვნელობის ხეხილოვან კულტურებს შორის. შეინიშნება ქართველი ფერმერების მზარდი ინტერესი ატმის, განსაკუთრებით კრიალა კანიანი ატმის – ნექტარინის ახალი ბაღების გაშენებისადმი, რაც გემოვნური ღირებულების გარდა მაღალი მარკეტინგული პოტენციალითაც აიხსნება. იმისათვის, რომ აღდგეს საქართველოს ხილის პრესტიჟი და შესაბამისად, ხილის მოვლა-პატრონობა გახდეს შემოსავლიანი, აუცილებელია ხილის მოსავლის ხარისხობრივი მაჩვენებლების გაუმჯობესება თანამედროვე ეკოლოგიური მოთხოვნების გათვალისწინებით.

ატმის კულტურას დიდ ზიანს აყენებენ ბუგრები (*ყსოდეს პერსიკაე, ყლოპტერუს პრუნი*), რომლებიც სახლდებიან ატმის ფოთლის ქვედა მხარეზე, ფოთლის ყუნწზე, მწვანე ყლორტებზე და სითხის წუწნით აზიანებენ მათ. მასობრივი გავრცელებისას და დაზიანების შედეგად ფოთლები ხუჭუჭდება, განიცდიან დეფორმაციას და ნაადრევად ცვივა. წელიწადის განმავლობაში მავნებელი იძლევა 10-12 თაობას. ბუგრები გამოყოფენ თხიერ, მოტკბო ექსკრემენტებს, რითაც იფარება ფოთლები, ნაყოფი და ტოტები. დაზიანების ადგილზე სახლდება სიმაჟის გამომწვევი სოკო კანდიდიუმი, რის გამოც მცირდება ატმის კულტურის ხარისხობრივი მაჩვენებლები [1].

გამკაცრებული ეკოლოგიური მოთხოვნების გათვალისწინებით, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში შემუშავდა მცენარეთა მავნებლების საწინააღმდეგო, მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის, პირეტროიდული პრეპარატი, პირობითი სახელწოდებით “ანტიპესტი”. პრეპარატი მზადდება მცენარეული ანარჩინებიდან (ფიჭვის ფისიდან) მიღებული ბუნებრივი ნაერთის, ტერპენტინების ზეთის გამოყენებით, რომლის სინთეზურ პირეტროიდთან კომპოზიციის შემთხვევაში ადგილი აქვს სინერგიზმს (ტერპენტინები განსაზღვრავენ სინთეზური პირეტროიდის გაძლიერებულ მოქმედებას). ამ შემთხვევაში ტერპენტინების ზეთის შემცველი კომპოზიციური პრეპარატიდან მომზადებულ სამუშაო ხსნარებში ძირითადი მოქმედი ნივთიერების – პირეტროიდის დაბალი კონცენტრაცია, საკმარისია მავნებლის განვითარების ციკლის ხანგრძლივობის მთელი პერიოდისთვის. ვაზისმავნებლების (აბლაბუდიანი ტკიპა, ფქვილისებრი და იმერული ბალიშა ცრუფარიანები) წინააღმდეგ “ანტიპესტი”-ს და იმპორტული პირეტროიდული პრეპარატ “არივო”-ს შედარებითი სავსე გამოცდის შედეგების მიხედვით, მიუხედავად “ანტიპესტში” პირეტროიდის (ციპერმეტრინის) 30-40%-ით ნაკლები შემცველობისა ვიდრე “არივო”-ში, მათი ეფექტურობა თითქმის ერთ დონეზეა [2,3].

შემუშავებული ინსექტო-აკარიციდული პრეპარატი “ანტიპესტი” გამოიცადა საქართველოში ფართოდ გავრცელებული ატმის მავნებლის ბუგრების წინააღმდეგ. გამოცდა ჩატარდა, როგორც ლაბორატორიულ, ისე სავსე პირობებში გორის რაიონის სოფ. სკრაში საცდელ ნაკვეთზე. ლაბორატორიულ პირობებში პრეპარატ “ანტიპესტი”-ს ეფექტურობა გამოიცდებოდა დაზიანებულ ატმის ყლორტებზე არსებული ატმის მწვანე ბუგრების სიკვდილიანობის პროცენტის დადგენით მათი სხვადასხვა კონცენტრაციის სამუშაო ხსნარით დამუშავების შემდეგ. ბუგრების სიკვდილიანობის პროცენტის დადგენა ხდებოდა ფორმულით:

$$K = \frac{(a - b) \cdot 100}{a}$$

სადაც a – დამუშავების შედეგად დაზოცილი ბუგრების რაოდენობა; b – დამუშავების შემდეგ ცოცხლად დარჩენილი ბუგრების რაოდენობა. აღრიცხვების შედეგები მოტანილია ცხრილში 1.

**ცხრილი 1.** ლაბორატორიულ პირობებში ატმის მწვანე ბუგრის წინააღმდეგ პრეპარატ “ანტიპესტი“-ს სხვადასხვა კონცენტრაციის სამუშაო ხსნარის გამოცდის შედეგები

“ანტიპესტი“-ს სამუშაო ხსნარებში ციპერმეტრინის შემცველობა, %	ერთ ფოთოლზე ბუგრების სამუშაო რაოდენობა			ბუგრების სიკვდილიანობა, % -ში
	ცოცხალი	მკვდარი	სულ	
0.0006	40	59	99	59.5
0.0012	25	53	78	67.9
0.0025	8	56	64	87.5
0.005	3	94	97	96.9
0,01	0	88	88	100
კონტროლი: შეუსხურებელი ატმის ყლორტები				1-2

საკონტროლოდ აღებული იყო შეუსხურებელი ატმის ყლორტები, რომელზეც მწვანე ბუგრების ბუნებრივი სიკვდილიანობა 1-2 %-ის ტოლია.

ლაბორატორიულ პირობებში დადგენილი “ანტიპესტი“-ს სამუშაო ხსნარის ეფექტური 0,01%-ანი კონცენტრაცია გამოყენებული იქნა ბუგრების წინააღმდეგ საველე პირობებში სოფ. სკრაში, ატმის სხვადასხვა ჯიშებზე: “კრიშაკი” - (თეთრი სახრაი), „ელბერტა“ – (ყვითელი საპობი), „სტარტრედ გოლდი“ – (ნექტარინი). ეტალონად აღებული გვქონდა წარმოებაში გამოყენებული გერმანული ფირმა „ბაიერი“-ს წარმოების ინსექტიციდური პრეპარატი - კონფიდორი და შვეიცარიული ფირმა “სენგენტა“-ს წარმოების ინსექტიციდური პრეპარატი - აქტარა. საკონტროლოდ მიღებული იყო შეუსხურებელი ატმის ხეები. გამოყენებული პრეპარატების ეფექტურობის დასადგენად ბუგრების სიკვდილიანობის აღრიცხვა ჩატარდა შესხურებიდან 2, 5, 8 და 14 დღის შემდეგ. აღრიცხვები ტარდებოდა ხის ოთხივე მხრიდან 10-10 ფოთოლზე ცოცხალი ბუგრების დათვლით. მიღებული შედეგები მოტანილია ცხრილში 2.

**ცხრილი 2.** ბუნებრივ პირობებში ატმის მწვანე ბუგრის წინააღმდეგ პრეპარატების ანტიპესტის, კონფიდორის და აქტარას გამოცდის შედეგები სიკვდილიანობის % დღეების მიხედვით

ბუგრების აღრიცხვის დღე	ატმის მწვანე ბუგრის წინააღმდეგ გამოყენებული პრეპარატები											
	საცდელი				ტალონი							
	ანტიპესტი 0,01%				კონფიდორი 0,01%				აქტარა 0,01%			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
II	23	38	61	62.2	26	48	74	64.8	16	37	53	69.8
V	11	50	61	82.2	16	58	74	78.3	7	46	53	86.7
VIII	6	55	61	91.1	10	64	74	86.4	4	49	53	92.4
XIV	4	57	61	93,4	7	67	74	90.5	2	51	53	96,2

შენიშვნა: A - ცოცხალი; B - მკვდარი; C - სულ; D - სიკვდილიანობის %

საკონტროლოდ ხეებზე ბუგრების ბუნებრივი სიკვდილიანობა 3-5%-ის ფარგლებშია. აღრიცხვის პერიოდში თანდათან მატულობდა ბუგრების ფრთიანი ფაზა – იმაგო.

ცხრილის მონაცემებით საცდელი პრეპარატ “ანტიპესტი“-ს ეფექტურობა (მაკნებლის სიკვდილიანობის პროცენტის მიხედვით), ეტალონად აღებულ პრეპარატ „აქტარა“-სთან შედარებით ნაკლებია, სამაგიეროდ ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათოა, ადგილობრივი წარმოებისა და მნიშვნელოვნად (2-2,5-ჯერ) იაფია იმპორტულ პრეპარატებზე. ამავე დროს უნდა აღინიშნოს, რომ “ანტიპესტი“-ს შემადგენლობაში ტერაპენტინების ზეთის შემცველობა განაპირობებს არა მარტო პირეტროიდის პროლონგირებულ მოქმედებას, არამედ უზრუნველყოფს მცენარეზე პრეპარატის კარგ დაკავებას და შესაბამისად, მაკნებლის მიმართ ეფექტურობის ხანგრძლივი დროით შენარჩუნებას.

სურსათის უვნებლობის თანამედროვე მოთხოვნების გათვალისწინებით მნიშვნელოვანია ატმის ნაყოფში პესტიციდების ნარჩენი რაოდენობის შემცველობა. საკონტროლო ნაკვეთიდან ანალიზისათვის

შეირჩა სამი ჯიშის ატმის ნაყოფი - „კრიმჩაკი“, „ელბერტა“ და „სტარტ რედ გოლდი“, რომლებიც დამუშავებული იყო „ანტიპესტი“. შერჩეულ ნიმუშებში განისაზღვრა პრეპარატ „ანტიპესტი“-ს ძირითადი მოქმედი ნივთიერების – ციპერმეტრინის ნარჩენი რაოდენობა. სხვადასხვა ჯიშის ატმის საანალიზო ნიმუშებში ციპერმეტრინის რაოდენობრივი შემცველობა განისაზღვრა Varian-ის ფირმის, CP-3800 მოდელის, გაზურ ქრომატოგრაფზე, ელექტრონული ჩაჭერის დეტექტორით (ECO). გამოყენებული იყო სვეტი CP Sil 19 CB ზომით 25 მ × 0.25 მმ. ჩატარებული ანალიზის შედეგები ატმის ჯიშებში ციპერმეტრინის შემცველობის მიხედვით მოტანილია ცხრილში 3.

**ცხრილი 3.** სხვადასხვა ჯიშის ატმის ნაყოფში ციპერმეტრინის ნარჩენი რაოდენობა

№	ატმის ჯიშში	ციპერმეტრინის შემცველობა, მგ/კგ	გამოცდის მეთოდი
1	კრიმჩაკი	0,006	მ.მ. 268-1,3-5000
2	ელბერტა (ყვითელი საპობი)	0,019	მ.მ. 268-1,3-5000
3	სტარტ რედ გოლდი (ნექტარინი)	0,012	მ.მ. 268-1,3-5000

თუ მხედველობაში მივიღებთ იმას, რომ სურსათის უსაფრთხოების საერთაშორისო ორგანიზაციის (EU MRLs) მოთხოვნით ატმებში და ნექტარინებში ციპერმეტრინის დასაშვები ნორმაა 2,0 მგ/კგ, ატმის ნიმუშების ანალიზის მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე, პრეპარატ ანტიპესტის გამოყენება ატმის მანებლებისაგან დასაცავად, აბსოლუტურად უსაფრთხოა ადამიანისა და გარემოსათვის.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ირ.ბათიაშვილი, გ.დეკანოძე. ენტომოლოგია, სპეციალური ნაწილი. გამომცემლობა „განათლება“ თბილისი, 1974.
2. თარალაშვილი ლ., ლომთაძე ო., ცხვედაძე ლ. ვაზის აბლაბუდიანი ტკიპას წინააღმდეგ მოდიფიცირებული ინსექტო-აკარიციდის „ანტიპესტი“-ს გამოცდის შედეგები 2009-2010 წლებში. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, 2010, №28, გვ. 95-99.
3. შალამბერიძე ნ., ცხვედაძე ლ., დოლიძე ა. მოდიფიცირებული პრეპარატ „ანტიპესტი“-ს გამოცდა ვაზის იმერულა ბალიშა და ფქვილისებრი ცრუფარიანების წინააღმდეგ დასავლეთ საქართველოში. საქართველოს სოფლის მეურნეობის მეცნიერებათა აკადემიის მოამბე, 2011, №29, გვ. 97-100.

#### NEW INSECTOACARICIDAL DRUG AGAINST APHIDS OF PEACH

Omar Lomtadze, LudmilaTskhvedadze\*, David Kakashvili\*, Nino Lomtadze

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

*\*Institute of Horticulture, Viticulture and Oenology of Georgian Agrarian University*

#### SUMMARY

The article gives the results of study of the effectiveness of a new insecticide - acaricide drug "Antipest" against aphids (*Mysodespersicae*, *Hyalopteruspruni*) on peach. Under laboratory conditions (spraying young shoots peach aphids are infected) establish the optimum concentration (% by pest mortality), which used for planting peach on the experimental plot. "Antipest" efficiency is at the level approved insecticide - acaricides "konfidor" and "Akhtar". According to the content of residual amounts of pyrethroid - cypermethrin, processed fruits peaches "Antipnstom" absolutely safe.

#### НОВЫЙ ИНСЕКТО-АКАРИЦИДНЫЙ ПРЕПАРАТ ПРОТИВ ТЛЕЙ ПЕРСИКА

О.Г.Ломтадзе, Л.П.Цхведадзе\*, Д.М.Какашвили\*, Н.О.Ломтадзе

*Тбилисский Государственный университет им. И. Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П. Меликишвили*

*\*Грузинский аграрный университет, институт садоводства, виноградарства и виноделия*

#### РЕЗЮМЕ

Приведены результаты изучения эффективности нового инсекто-акарицидного препарата «Антипест» против тлей (*Mysodes persicae*, *Hyalopteruspruni*), распространенных на персике. В лабораторных условиях, опрыскиванием зараженных тлями молодых побегов персика, установлена оптимальная концентрация (по % смертности вредителя), которая применена на персиковых насаждениях опытного участка. «Антипест» находится на уровне апробированных инсекто-акарицидных препаратов «Конфидор» и «Актара». По содержанию остаточного количества пиретроида-циперметрина, плоды персиков, обработанных «Антипнстом», абсолютно безопасны.

## აბრარული ქიმიის

## ღვინო საფერავიდან ზოგიერთი ფლავონოიდის გამოყოფა და იდენტიფიკაცია

თეიმურაზ მითაიშვილი, ნათელა ზამბახიძე, ირაიდა თარგამაძე, დალი ჭრიკიშვილი, არმავ შალაშვილი

## საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის მევენახეობა-მეღვინეობის ინსტიტუტი

ღვინო საფერავიდან გამოყოფილია ფენოლური ნაერთების ჯამური ფრაქციები - კატექინები, ფლავონოლები, ანტოციანინები და ფენოლური მჟავები, რომლებიც შემდეგ დაიყო ქვეფრაქციებად ქრომატოგრაფიებით სეფადექს LH-20 და პოლიამიდის სვეტებზე. ქვეფრაქციებიდან ინდივიდუალური ნაერთები გამოიყო ქაღალდის და თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის საშუალებით. ღვინო საფერავში იდენტიფიცირებულია ფლავონოლები: კვერცეტინი, კვერცეტინ-3-O-მონოგლუკოზიდი (იზოკვერცეტინი) და კვერცეტინ-3-O-რუტინოზიდი (რუტინი); ანტოციანინები: მალვიდინ-3-O-მონოგლუკოზიდი (ოენინი) და პეონოიდინ-3-O-მონოგლუკოზიდი (პეონინი).

ფლავონოიდები მცენარეების მეორადი მეტაბოლიტების მნიშვნელოვანი ჯგუფია, რომელთა უმეტესობა ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებს მიეკუთვნება. ისინი ავლენენ ანტიკანცეროგენულ, ანთების საწინააღმდეგო, ანტიალერგიულ, ანტიოქსიდანტურ, ანტივირუსულ და ანტიმიკრობულ თვისებებს [1-5]. ფლავონოიდებით მდიდარია მრავალი ხილი, ბოსტნეული, შოკოლადი, მწვანე ჩაი და სხვა. ფლავონოიდების მნიშვნელოვან რაოდენობას შეიცავს აგრეთვე თეთრი და განსაკუთრებით წითელი ღვინო. ისინი განაპირობებენ თეთრი და წითელი ღვინის ძლიერ ანტიოქსიდანტურ თვისებებს [6]. ათეროსკლეროზის განვითარების ძირითად მიზეზს სისხლში დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინების დაჟანგვა წარმოადგენს. ღვინის ფლავონოიდები, რომლებიც იცავენ დაბალი სიმკვრივის ლიპოპროტეინებს ჟანგვითი გარდაქმნებისაგან, არსებითად ამცირებენ გულსისხლძარღვთა დაავადებების რისკს [7]. ადამიანის სისხლის პლაზმის აქტიურობა და დამჟანგველების მიმართ ლიპოპროტეინების მდგრადობა მნიშვნელოვნად იზრდება წითელი ღვინის მიღების შემდეგ, რაც ადასტურებს საჭმლის მომწელებელი სისტემის მიერ პოლიფენოლების ეფექტურ შეთვისებას. წითელი ყურძნის წვენი მსგავს ძლიერ ზემოქმედებას არ ავლენს, რის გამოც ვარაუდობენ, რომ წითელი ყურძნის წვენის პოლიფენოლები ნაკლებად შეითვისება ადამიანის ორგანიზმის მიერ, ვიდრე წითელი ღვინის პოლიფენოლები [8].

ღვინოში ფენოლური ნაერთები ძირითადად ფლავონოიდების სახითაა წარმოდგენილი, რომლის შემადგენლობაში შედიან კატექინები, ფლავონოლები, ლეიკოანთოციანინები და ანთოციანინები. განსაკუთრებით დიდი რაოდენობით გადადის ფენოლური ნაერთები ყურძნის წვენიდან ღვინოში კახური ტექნოლოგიით ღვინის დამზადებისას.

წარმოდგენილი ნაშრომის მიზანს შეადგენდა კახური წესით ქვევრში დაყენებული წითელი ღვინო საფერავიდან ფლავონოიდების გამოყოფა და იდენტიფიკაცია.

საფერავის ყურძნიდან კახური ტიპის წითელი ღვინო დამზადდა გურჯაანის მუნიციპალიტეტის სოფელ ველისციხეში არსებულ მარანში 2010 წელს. ყურძენი საჭყლეტ მანქანაში გატარების შემდეგ მოთავსდა ქვევრში დასადულებლად. მაცერაცია და დუღილის პროცესი მიმდინარეობდა ღია ქუდის პირობებში, დღეში რამდენჯერმე დარევით 9 დღის განმავლობაში, რის შემდეგ ღვინო მოთავსდა მინის ჭურჭელში წყნარი დუღილის დასრულებამდე [9]. ღვინიდან ფლავონოიდების ჯამური ფრაქციების გამოსაყოფად გამოყენებული იყო სითხე/სითხე ექსტრაქციის მეთოდი [10]. ღვინო დეალკოპოლიზაციის მიზნით დაკონცენტრირდა როტაციულ ამორთქლებელში ( $40^{\circ}\text{C}$ ), რის შემდეგ საანალიზო ნიმუში შეიქმავდა კონც. მარილმჟავით pH-2-მდე და ხსნარი ამოიწვლილა ეთილაცეტატით. წყლიანი ფაზა შეიცავდა ძირითადად ანთოციანინებს (ფრაქცია  $X_1$ ), ორგანული ფაზა - კატექინებს, ფენოლურ მჟავებს და ფლავონოლებს. ორგანული ფაზა დაკონცენტრირდა ვაკუუმში ეთილაცეტატის სრულ მოცილებამდე, რის შემდეგ ნარჩენი განზავდა დისტილირებული წყლით. ხსნარს დაემატა კონც. NaOH წყალხსნარი pH-7-მდე და ექსტრაჰირდა ეთილაცეტატით. ექსტრაქტი დაკონცენტრირდა ვაკუუმში მშრალ ნაშთამდე, რის შემდეგ ნაშთი გაიხსნა მეთანოლში (ფრაქცია  $X_2$ ; ფლავონოლები და ფლავონოლები). წყალხსნარი შეიქმავდა კონც. HCL-ით pH-2-მდე და ეთილაცეტატით ექსტრაჰირების შემდეგ ორგანული ფაზა დაკონცენტრირდა მშრალ ნაშთამდე. ნაშთი გაიხსნა მეთანოლში (ფრაქცია  $X_3$ ; ფლავონოლები და ფენოლური მჟავები).

ფრაქცია X<sub>3</sub> შემაჯავლი ნაერთები დაიყო სეფადექს LH-20-ის სვეტზე (58×3.3სმ). სვეტიდან ნივთიერებები ელუირდნენ დასაწყისში დისტილირებული წყლით, შემდეგ ეთანოლის მზარდი კონცენტრაციის ხსნარებით (20; 40; 60; 80; 90 და 96%-იანი ეთანოლით). ელუატები შესწავლილი იყო ქალაღდის ქრომატოგრაფიით (FN-6; გამხსნელთა სისტემა - ბუთანოლი:მმარმჟავა:წყალი, 4:1:2) და თვისებითი ფერადი რეაქციებით ალუმინის ქლორიდის 5%-იან სპირტხსნართან, ვანილინის 1%-იან ხსნართან კონც. მარილმჟავაში და ნატრიუმის ტუტის კონც. ხსნართან, აგრეთვე ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიით (Spekord UV VIS, Germany) დიაგნოსტიკური რეაგენტების (AlCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COONa) გამოყენებით. ქრომატოგრაფიული მახასიათებლების მიხედვით მსგავსი ელუატები გაერთიანდა და დაკონცენტრირდა მშრალ ნაშთამდე.

სეფადექს LH-20-იდან ელუირებული ფრაქციებიდან ქალაღდის ქრომატოგრაფიით (ვატმანი N3; ბუთანოლი:მმარმჟავა:წყალი, 4:1:2) გამოყოფილი იყო ინდივიდუალური სახით სამი (A, B და C) ნივთიერება. სამივე ნივთიერება დაჰიდროლიზდა 2N HCl-ით მდულარე წყლის აბაზანაზე 30 წუთის განმავლობაში. ხსნაღდის გაზრდის მიზნით ემატებოდა მცირე რაღდენობით მეთანოლი. დიეთილის ეთერით ჰიდროლიზატების ამოწვლიღდვის შემდეგ ორგანული ფაზა და წყალხსნარი შესწავლილი იყო ქრომატოგრაფიული და სპექტროსკოპული მეთოღდებით.

A ნივთიერების უ.ი. სპექტროსკოპიით (დიაგნოსტიკურ რეაგენტებთან ერთად) შესწავლის შეღდგები ჰიდროლიზამდე და ჰიდროლიზის შემდეგ მოცემულია ცხრიღდში 1.

ცხრიღდ 1. A ნივთიერების სპექტროსკოპიით შესწავლის შეღდგები

A ნივთიერება ჰიდროლიზამდე		
	λ max., nm	
ნიმუში	257	366
ნიმუში +AlCl <sub>3</sub>	264	408
ნიმუში +AlCl <sub>3</sub> +HCl	263	366
CH <sub>3</sub> COONa	260	364
A ნივთიერება ჰიდროლიზის შემდეგ		
ნიმუში	257	366
ნიმუში +AlCl <sub>3</sub>	264	408
ნიმუში +AlCl <sub>3</sub> +HCl	261	366
CH <sub>3</sub> COONa	260	366

როგორც ცხრიღდიდან ჩანს, A ნივთიერების შთანთქმის სპექტრი ჰიდროლიზამდე და ჰიდროლიზის შემდეგ პრაქტიკულად არ განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ამასთანავე, ჰიდროლიზატის წყალხსნარში შაქარი არ აღმოჩნდა. ამგვარად, ნათელია, რომ ნივთიერება 2N HCl-ის ზემოქმედებით არ გარდაიქმნა და მამასაღამე, იგი გლიკოზიდს არ წარმოადგენს. ორივე შემთხვევაში ხსნარში კომპლექსწარმომქმნელის (AlCl<sub>3</sub>) დამატებისას აღიღი აქვს შთანთქმის მაქსიმუმების ბატოქრომულ გადაადგიღდებას 257 ნმ-დან 264 ნმ-მდე და 366-დან 408 ნმ-მდე. გრძელტაღდიან უბანში ბატოქრომული გადაადგიღდება 366-დან 408 ნმ-მდე ადასტურებს ფლავონოიღდის B-ბირთვში ორთო-დიჰიდროქსიჯგუფის არსებობას და ხელატური კომპლექსის წარმოქმნას ალუმინის ქლორიღდთან. ხსნარში მარილმჟავას დამატებით კომპლექსი იშლება, რის გამოც გრძელტაღდიან უბანში შთანთქმის მაქსიმუმი 408 ნმ-დან ბრუნდება საწყის მღდგომარეობაში (366 ნმ). ნატრიუმის აცეტატის გავლენით იონიზაციას განიღდდის მე-7 მღდგომარეობაში არსებული თავისუფალი ჰიდროქსიღდის ჯგუფი, რაც აისახება სპექტრის მოკლელტაღდიან უბანში შესაბამისი ცვლიღდებით. ქალაღდზე და თხელ ფენაზე ქრომატოგრაფირებისას სხვადასხვა გამხსნელთა სისტემებში ნივთიერების Rf იღდენტურია ავთენტიკური კვერცეტინის Rf-ის. ამგვარად, სპექტროსკოპული, ქრომატოგრაფიული, მჟაური ჰიდროლიზის და თვისებითი ფერადი რეაქციის შეღდგები ადასტურებენ, რომ საკვლევი ნივთიერება კვერცეტინია.

B ნივთიერების სპექტროსკოპიით შესწავლის შეღდგები მოცემულია მე-2 ცხრიღდში..



## ცხრილი 2. B ნივთიერების სპექტროსკოპიით შესწავლის შედეგები

B ნივთიერება ჰიდროლიზამდე		
	$\lambda_{max}$ ; nm	
ნიმუში	263	370
ნიმუში +AlCl <sub>3</sub>	267	408
ნიმუში +AlCl <sub>3</sub> +HCl	268	370
CH <sub>3</sub> COONa	266	370
B ნივთიერება ჰიდროლიზის შემდეგ		
ნიმუში	263	382
ნიმუში +AlCl <sub>3</sub>	270	437
ნიმუში +AlCl <sub>3</sub> +HCl	268	382
CH <sub>3</sub> COONa	271	370

ცხრილში მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ჰიდროლიზამდე და ჰიდროლიზის შემდეგ ნივთიერების სპექტრი არსებითად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ჰიდროლიზამდე B ნივთიერების შთანთქმის მაქსიმუმი გრძელტალღიან უბანში 370 ნმ-ია, ჰიდროლიზის შემდეგ - 382 ნმ. კომპლექსწარმოქმნელის (AlCl<sub>3</sub>) დამატებისას შთანთქმის მაქსიმუმი ჰიდროლიზამდე 408 ნმ-ია, ჰიდროლიზის შემდეგ - 437 ნმ-ია. სარეაქციო არეში HCl-ის დამატებისას ორივე შემთხვევაში ხელატური კომპლექსი იშლება, რის გამოც სპექტრის გრძელტალღიან უბანში შთანთქმის მაქსიმუმები ბრუნდება საწყის მდგომარეობაში შესაბამისად 408-დან 370 ნმ-მდე და 437-დან 382 ნმ-მდე. სპექტრის მოკლელტალღიან უბანში ნატრიუმის აცეტატის მოქმედებით გამოწვეული ცვლილება გვიჩვენებს, რომ ფლავონოიდის მე-7 მდგომარეობაში ჰიდროქსილის ჯგუფი თავისუფალია და რეაგენტის მოქმედებით იონიზაციას განიცდის. საკვლევი ფლავონოიდის მე-3 ნახშირბადთან თავისუფალი ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობის გასარკვევად ჩატარდა ცირკონილ - ლიმონმჟავას სინჯი [11]. საანალიზო ნივთიერების 1მგ გაიხსნა 10 მლ მეთანოლში, ხსნარს დაემატა 1მლ ცირკონილნიტრატის ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 2%-იანი მეთანოლხსნარი (ხსნარი გაყვითლდა). 1 მლ ლიმონმჟავას 2%-იანი მეთანოლხსნარის დამატებისა და მოცულობის 50 მლ-მდე დისტილირებული წყლით შევსების შემდეგ ხსნარი გაუფერულდა, რაც ადასტურებს, რომ მე-3 ნახშირბადთან ფლავონოლის ჰიდროქსილის ჯგუფი ბლოკირებულია. B ნივთიერების მჟაური ჰიდროლიზის შემდეგ ორგანულ ფაზაში იდენტიფიცირებულია კვერცეტინი (სილუფოლი CTX-1BE; ვატმანი N1; გამხსნელთა სისტემა: ბუთანოლი:ძმარმჟავა:წყალი 4:1:2; გამამჟღავნებელი 5%-იანი AlCl<sub>3</sub>-ის სპირტხსნარი), ხოლო წყალხსნარში შაქრები - გლუკოზა და რამნოზა (ქრომატოგრაფიული ქაღალდი FN-6; გამხსნელთა სისტემა: ბუთანოლ-1 - ეთილაცეტატი - პროპანოლ-2 - ძმარმჟავა - წყალი 35:100:62:35:30; გამამჟღავნებელი - ამონიუმის მოლიბდატი). ამგვარად, მიღებული მონაცემების თანახმად ღვინო საფერავიდან გამოყოფილი ნივთიერება B - რუტინია (კვერცეტინ-3-O-რუტინოზიდი).

A და B ნივთიერებების მსგავსად, C ნივთიერებასაც ფლავონოიდებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის მაქსიმუმები (261 და 370 ნმ) გააჩნია. დიავნოსტიკური რეაგენტების გამოყენების შედეგად სპექტრში შემდეგი ცვლილებები გამოვლინდა: ხსნარში AlCl<sub>3</sub>-ის დამატებისას ადგილი აქვს ბათოქრომულ გადაადგილებას 370ნმ-დან 412 ნმ-მდე. მარილმჟავას დამატების შემდეგ ხელატური კომპლექსი დაიშალა და შთანთქმის მაქსიმუმი 412 ნმ-დან დაბრუნდა საწყის მდგომარეობაში (370 ნმ). ნატრიუმის აცეტატის მოქმედებით სპექტრის მოკლელტალღიან უბანში მაქსიმუმი ინაცვლებს 261-დან 277-ნმ-მდე, რაც ადასტურებს, რომ ფლავონოიდის მე-7 ნახშირბადთან ჰიდროქსილის ჯგუფი თავისუფალია. ფლავონოიდის მე-3 ნახშირბადთან თავისუფალი ჰიდროქსილის ჯგუფის არსებობის გასარკვევად აღწერილის ანალოგიურად ჩატარდა ცირკონილ-ლიმონმჟავას სინჯი. მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ფლავონოიდის მე-3 მდგომარეობაში ჰიდროქსილის ჯგუფი ბლოკირებულია. ნივთიერების მჟაური ჰიდროლიზის ანალიზით დადგინდა, რომ ორგანული ფაზა შეიცავს კვერცეტინს, ხოლო წყლიანი ფაზა - გლუკოზას. ამგვარად, საფერავიდან გამოყოფილი C ნივთიერება იზოკვერციტრინია (კვერცეტინ-3-O-მონოგლუკოზიდი).

წყლიანი ფაზა (ფრაქცია X<sub>1</sub>) დაკონცენტრირდა ვაკუუმში და დაიყო ცალკეულ ფრაქციებად შემჟავებულ წყალში სუსპენდირებულ პოლიამიდიან ქრომატოგრაფიულ სვეტში (85×6.5სმ). სვეტიდან ანთოცინინები ელუირდა შემჟავებული ეთანოლის (0.01%-HCl წყლიან ეთანოლში) მზარდი



კონცენტრაციებით (10-20-30-40%). ელუატების თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით (სილიკაგელი CTX-1BE; გამსხნელთა სისტემა: ეთილაცეტატი-ჭიანჭველმჟავა-წყალი 14:3:3) შესწავლის შედეგად ისინი გაერთიანდა ორ ფრაქციად, საიდანაც გამოიყო ორი (D და E) ნივთიერება. D ნივთიერება (მოყავისფრო-ვარდისფერი) გადაკრისტალდა დიეთილის ეთერით, რომლის Rf×100 ზემოთ აღნიშნულ გამსხნელთა სისტემაში უდრის 83, E ნივთიერების (მოწითალო-იისფერი) Rf×100 – 75. ორივე ნივთიერება დაჰიდროლიზდა 4N მარილმჟავით მდუღარე წყლის აბაზანაზე 30 წუთის განმავლობაში. ჰიდროლიზატიდან აგლიკონები ექსტრაჰირდა ბუთანოლით. წყლიანი და ორგანული ფაზა შესწავლილი იყო თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით ავთენტიკური მალვიდინის და გლუკოზის გამოყენებით. აგლიკონის და შაქრის Rf×100, ორივე ჰიდროლიზატის შემთხვევაში, დაეთხვა ავთენტიკური ნიმუშების Rf×100-ს. ხილულ უბანში D ნივთიერების და მისი აგლიკონის შთანქმის მაქსიმუმები შესაბამისად 528 და 535ნმ-ია, ხოლო E ნივთიერების და მისი აგლიკონის შთანქმის მაქსიმუმები – 532 და 545 ნმ-ია. ორივე ნივთიერების შთანქმის მაქსიმუმები იდენტურია ავთენტიკური პეონიდინის და მალვიდინის შთანქმის მაქსიმუმების [12]. ნიმუშებზე კომპლექსწარმოქმნელი რეაგენტის (5%-ანი AlCl<sub>3</sub> ხსნარი 0.1%- HCl-იან მეთანოლში) დამატება შთანქმის მაქსიმუმის ბატოქრომულ გადაადგილებას არ იწვევს, რაც B ბირთვში თავისუფალი ორთო-დიჰიდროქსიჯგუფების არსებობას გამორიცხავს. არ ფიქსირდება აგრეთვე აცილირებული გლიკოზიდებისათვის დამახასიათებელი დამატებითი პიკი 329-330ნმ-ზე [13]. ორივე ნივთიერების ჰიდროლიზატების წყალხსნარებში იდენტიფიცირებულია გლუკოზა. განხილული მონაცემების თანახმად D ნივთიერება პეონიდინ-3-O-მონოგლუკოზიდია (პეონინი), ხოლო E - მალვიდინ-3-O-მონოგლუკოზიდი (ოენინი).

ამგვარად, კახური წესით ქვევრში დაყენებული ღვინო საფერავიდან გამოყოფილი და იდენტიფიცირებულია ფლავონოლები: კვერცეტინი, კვერცეტინ-3-O-მონოგლუკოზიდი (იზოკვერცეტინი) და კვერცეტინ-3-O-რუტინოზიდი (რუტინი); ანთოცანინები: პეონიდინ-3-O-გლუკოზიდი (პეონინი), და მალვიდინ-3-O-გლუკოზიდი (ოენინი).

#### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Bayard V., Chammoro F., Motta J., Hollenberg N.K. Does flavonol intake influence mortality from nitric oxide-dependent process. Ischemic disease, stroke, diabetes mellitus, and cancer in Panama. International Journal of Medical Sciences, 2007, v.4, No 1, p. 53-58
2. Mak P., Leung Y. K., Tang W. Y., Harwood C., Ho S. M. Apigenin suppresses cancer cell growth through ERβ. Neoplasia, 2006, v. 8, No 11, p.896-904
3. Miesan K.H., Mohamed S. Flavonoid ( Miricetin, Quercetin, Kaempferol, Luteolin and Apigenin) Content of Edible Tropical Plants. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2006, v. 49, p. 3016-3112),
4. Furusawa M., Tanaka T., Ito T., Nishikawa A., Yamazaki N., Naakaya K., et al. Antioxidant activity of hydroxyflavonoids. Journal of Health Sciences, 2005, v. 51, No 3, p. 376-378;
5. Proestis C., Boziaris I. S., Nychas G.-J. E., Komaitis M. Analysis of flavonoids and phenolic acids in Greek aromatic plants: Investigation of their antioxidant capacity and antimicrobial activity. Food Chemistry, 2006, v. 95, p. 664-671
6. Hua Li, Xiaoyu Wang, Yong Li, Pielong Li, Hua Wang. Polyphenolic compounds and antioxidant properties of selected China wines. Food Chemistry 2009, v. 112, p. 454-460
7. Edwin N. Frankel, Andrew L. Waterhouse and Pierre L. Tiessedre. Principal Phenolic Phytochemicals in Selected California Wines and Their Antioxidant Activity in Inhibiting Oxidation of Human Low-Density Lipoproteins. J. Agric. Food Chem. 1995, v. 43, p. 890-894
8. Miyagi Y, Miwa K, Inoue H. Inhibition of human low-density lipoprotein oxidation by flavonoids in red wine and grape juice. Am J. Cardiol., 1997, No.12, p.1627-1631.
9. გ. ბერიძე. კახური ღვინის დაყენება. თბილისი, 1957, გვ. 65-66
10. Ioannis G. Roussis, I. Ioannis Lambropoulos and Kalliopi Soulti. Scavenging Capacity of Some Wines and Wine Phenolic Extracts. Food Technol. Biotechnol. 2005, p. 43, No. 4, p. 351-358
11. L. Horhammer und R. Hansel. Über das Komplexbildungsvermögen einiger Oxyflavone und die Konstitution des in Polygonum Hydropiper L. vorkommenden Rhamnazinesters. 1953, No. 8, p. 286
12. Танчев С.С., Антоцианы в плодах и овощах, Москва, 1980, с. 36

13. Дурмишидзе С. В., Софромадзе А. Н. Выделение антоцианов из кожицы ягод винограда. Методы биохимических исследований растений, Тбилиси, 1983, с. 66-79

### ISOLATION AND IDENTIFICATION OF SELECTED FLAVONOIDS FROM THE SAPERAVI WINE

Teimuraz Mitaishvili, Natela Zambakhidze, Iraida Targamadze, Dali Chrikishvili, Armaz Shalashvili  
*Viticulture and Enology Institute, Agricultural University of Georgia*

#### SUMMARY

Summary fractions of phenol compounds – catechines, flavonols, antocyanins and phenolic acids were isolated from Saperavi wine made by Kachketian technology. The isolated summary fractions were divided into sub-fractions by chromatography on Sepadex LH-20 and poliamide columns, where from the individual flavonoids were isolated by paper and thin layer chromatography. The following flavonoids were identified in the Saperavi wine: *quercetin*, *quercetin-3-O-monoglucoside (isoquercitrin)* and *quercetin-3-O-rutinoside (rutin)*; *anthocyanins: malvidin-3-O-monoglucoside (oenin)* and *peonidin-3-O-monoglucoside (peonin)*.

### ВЫДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ НЕКОТОРЫХ ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ВИНА САПЕРАВИ

Теймураз Митаишвили, Натела Забахидзе, Ираида Таргамадзе, Дали Чрикишвили,  
Армаз Шалашвили  
*Институт виноградарства и виноделия аграрного университета Грузии*

#### РЕЗЮМЕ

Из вина Саперави, приготовленного по кахетинской технологии, выделены суммарные фракции фенольных соединений – катехины, флавонолы, антоцианины и фенольные кислоты. Выделенные суммарные фракции разделяли на субфракции хроматографированием на колонках сефадекса LH-20 и полиамида. Из субфракций индивидуальные флавоноиды выделяли методами бумажной и тонкослойной хроматографии. В вине Саперави идентифицированы флавонолы: кверцетин, кверцетин-3-О-моноглюкозид (изокверцитрин) и кверцетин-3-О-рутинозид (рутин); Антоцианины: мальвидин-3-О-моноглюкозид (оенин) и пеонидин -3-О-моноглюкозид (пеонин).

## ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

## ПРИРОДНАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ РОДНИКОВ В ТБИЛИССКОМ И КАРТЛИЙСКОМ АРТЕЗИАНСКИХ БАССЕЙНАХ

Н.П.Кекелидзе, Т.В.Джахугташвили, Э.В.Тулашвили, М.А.Чхаидзе, Л.А.Мцариашвили,  
З.В.Беришвили, Н.А.Хихадзе  
*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили*

Проведено исследование содержания радиоактивного газа радона – Rn-222 в воде некоторых родников, расположенных на территории населенных пунктов в Тбилисском (9 родников) и Картлийском (4 родника) артезианских бассейнах. Исследования проводились в период январь-март 2013 г. Для определения содержания радона использовался современный детектор RAD7. Установлено, что на территории Тбилисского артезианского бассейна содержание радона в воде родников находится в пределах от нескольких единиц до 100 Bq/L и более; на территории Картлийского артезианского бассейна диапазон изменений заметно меньше – в пределах от единиц Bq/L до 13 Bq/L, что связывается с различиями почвенно-геологических структур этих регионов. Проведено сравнение с литературными данными.

**Введение**

Одной из наиболее актуальных проблем современной экологии является контроль радиоактивного состояния окружающей среды. В настоящее время ученые пришли к выводу, что основной вклад в облучение населения вносят естественно-природные источники. Их можно разделить на две основные группы: космические лучи и радиоактивные элементы, содержащиеся в земной коре, воздухе, воде, строительных материалах и т.д.

Как было установлено, наиболее распространенными в окружающей среде естественными радионуклидами являются радионуклиды трех семейств, родители которых - Th-232, U-238 и U-235, а также отдельный радионуклид K-40. Период их полураспада порядка времени существования Земли, поэтому они в измеримых количествах всегда обнаруживаются во всех объектах окружающей среды (включая и организм человека). Общее количество основных радионуклидов, входящих в состав указанных семейств, составляет 39 радионуклидов, являющихся т.н., *альфа-, бета- и гамма-излучателями*. Было установлено, что характер и механизм их воздействия на живые организмы существенно отличается друг от друга. Было также показано, что около 50% всей фоновой радиационной дозы связано с облучением радоном.

Радон 222 является одним из трех основных газов, входящих в состав т.н. «земного дыхания», в процессе которого из недр Земли в атмосферу постоянно выделяется аргон, гелий и радон. Однако из всех этих газов только радон является радиоактивным [1].

Радон – химически инертный газ без цвета и запаха, в 7.5 раза тяжелее воздуха, хорошо растворяется в воде. Время его полураспада сравнительно невелико – 3.8 дней и из-за его постоянного выделения в атмосферу его короткоживущие продукты распада – Po-218, Pb-214, Bi-214, Po-214 и сравнительно «долгоживущий» Pb-210 (период полураспада 22.3 г.) – вносят существенный вклад в природную радиоактивность.

Радон попадает в воду из окружающей почвы, а также гранитов, базальтов, песка, с которыми соприкасаются водоносные слои. Концентрация радона в обычно используемой воде мала, но вода из некоторых глубоких колодцев и артезианских скважин может содержать много радона – от 100 pCi/L до 1000000 pCi/L (3.7 – 37000 Bq/L) [2].

Растворенный в воде радон действует двояко. С одной стороны, он вместе с водой попадает в пищеварительную систему, а с другой стороны, люди вдыхают выделяемый водой радон при ее использовании.

Вдыхание радона может вызвать рак легкого. Радон распадается на радиоактивные элементы, которые могут осесть в легких при вдыхании. Поскольку они распадаются и далее, эти частицы излучают импульсы энергии, что может повредить ткань легкого и увеличить вероятность развития рака легкого в течение всей жизни. Питьевая вода, содержащая радон, также представляет риск развития внутренних раковых образований органов, прежде всего рака желудка [3].

Интересно отметить, что опубликован ряд работ о том, что малые дозы ионизирующего излучения оказывают положительный эффект и, более того, необходимы для нормальной

жизнедеятельности всего живого. Одним из основных доводов в пользу такой точки зрения считается тот факт, что вообще все живые организмы сформировались на Земле на фоне природной радиоактивности, которая в тот период существенно превосходила современный уровень, и, может быть, являлась даже необходимым фактором для ее возникновения. В ряде работ указывается, что «малые дозы радиации (различные по величине в зависимости от радио-чувствительности организма) активируют основные жизненные процессы, стимулируют развитие организма, повышают его устойчивость к неблагоприятным условиям окружающей среды» [4].

Таким образом, изучение содержания радона в различных объектах окружающей среды (в первую очередь, в поверхностных водах и почве) и установление влияния на них различных внешних факторов имеет исключительно большое значение для охраны здоровья человека.

Исследования уровня содержания радона в питьевой и поверхностных водах ведутся уже в течение многих десятилетий. Началом планомерного изучения радоновой радиации следует считать 70-е годы 20 столетия, когда на территории Хельсинки были обнаружены скважины с очень высокой концентрацией радона в воде. В дальнейшем, с учетом роста внимания к проблеме радона, особенно растворенного в воде, подобные исследования стали проводиться во многих странах мира. Например, на территории той же Финляндии в 1980-е годы были обнаружены скважины, среднее содержание радона в воде которых составляло 1020 Bq/L, а максимальное значение было 77000 Bq/L [5].

Результаты многочисленных исследований показывают, что содержание радона в воде в различных странах колеблется в больших диапазонах.

В работе [6] приведены результаты измерений содержания радона в образцах воды, отобранных в 15 родниках, расположенных в различных регионах Ливана (Beirut, Mount Lebanon, Beqaa, и др.). Содержание радона в исследованных образцах изменяется в широких пределах – от 0.46 до 49.6 Bq/L.

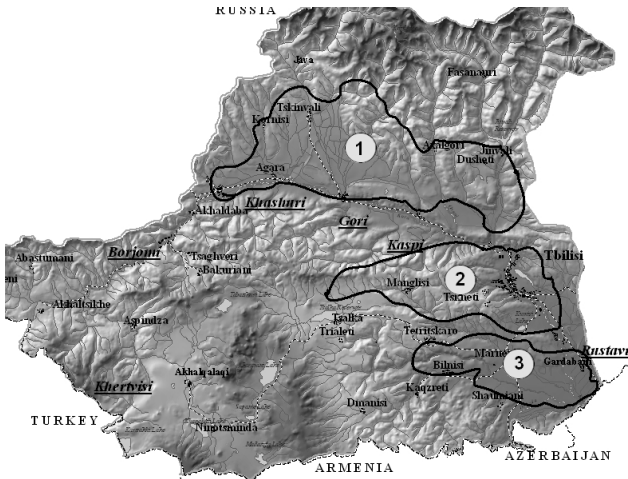
Результаты проведенных в работе [7] исследований показали, что концентрация активности радона в подземных (родниковых) водах одном из регионов Гарвальских Гималаев (Budhakedar), Индия, изменялась летом в диапазоне 8 - 3047 Bq/L со средним значением 510 Bq/L и зимой в диапазоне 26 - 2311 Bq/L со средним значением 433 Bq/L. Этими же авторами были также проведены исследования родниковых вод в другом регионе Гималаев (Badshahi Thaul Campus, Tehri Garhwal), где средняя концентрация активности радона была минимальна в зимний период – 2.1 Bq/L, а максимальное ее значение было в сезон дождей – 9.2 Bq/L [8]. Заметно меньшие значения концентрации радона в родниковой воде были зарегистрированы вблизи города Токат (район Tasliciftlik), Турция – от 0.13 до 1.2 Bq/L [9]. В более широком диапазоне изменяются значения концентрации радона в родниковой воде в некоторых регионах Ирана (Shandiz, Zoshk и Abrdeh) – от 0.327 до 31.88 Bq/L [10]. Вода из нескольких родников, наряду с другими типами воды, используется в качестве питьевой воды в одном из крупнейших городов Ирана – Мешхеде; результаты исследований показали, что в ней имеет место заметное содержание радона – от 12.62 до 20.65 Bq/L [11]. Родниковая вода также используется в качестве питьевой в городе Рамсаре, Иран, и среднее значение концентрации радона в воде этом регионе составило 25.323 Bq/L [12].

В Грузии проблеме радона не уделялось должного внимания. Практически отсутствовали данные о содержании радона в питьевой (водопроводной) воде. В ряде публикаций авторов работы [13] приводятся данные по содержанию радона в питьевой (в том числе водопроводной) воде в Тбилиси, в зоне Уреки-Шекветили, а также оценены радиологические дозы при приеме питьевой воды. В работе [14] приводятся некоторые результаты исследований содержания радона в природной воде и почве. Отмечается, что были выявлены районы с аномально высокой эксхалацией радона в воде (конкретные значения не приводятся). Приведен диапазон активности в воде (в колодцах, скважинах и родниках) для регионов Вани, Чохатаури, Озургети (16-22 Bq/L), при этом указывается, что содержание радона в воде в регионе Цхалтубо превышает эту величину (к сожалению, авторы не приводят конкретные значения).

Таким образом, систематические исследования состояния распределения радона в водных ресурсах Грузии является актуальной проблемой. В данной работе приводятся некоторые результаты по активности радона в водах родниковых источников в географическом ареале г. Тбилиси.

## 1. Постановка задачи

Как известно, в Восточной Грузии расположено несколько артезианских бассейнов [15], некоторые из которых используются для получения и снабжения населения питьевой водой (в частности, в районе Картлийского бассейна расположен Натахтарский комплекс водоснабжения г. Тбилиси питьевой водой, в котором используются артезианские воды). Эти артезианские бассейны



питают многочисленные родники, расположенные по всей территории региона. Исследование их природной радиоактивной активности представляет несомненный интерес как с научной, так и практической точки зрения. В первую очередь, представляют интерес воды Картлийского и Тбилисского артезианских бассейнов, расположенных севернее и южнее г. Тбилиси (рисунок 1). В этой зоне, например, в пригородных населенных пунктах Цхнети, Коджори, Окрокана, Шиндиси и др., находятся родники, которые часто используются населением в качестве питьевой воды.

Рисунок 1. Картлийский (1) и Тбилисский (2) артезианские бассейны (также показан Марнеули-Гардабанский бассейн – 3)

Целью работы является изучение особенностей распределения содержания радона в зависимости от географических факторов в воде родниковых источников, расположенных в районе Тбилисского и Картлийского артезианских бассейнов. В данной публикации приводятся некоторые начальные результаты проведенных исследований.

## 2. Объекты

Объектами исследования являлись родниковые источники, расположенные на территории населенных пунктов как в Тбилиском (9 родников), так и в Картлийском (4 родника) артезианских бассейнах. Перечень контрольных пунктов и их краткая характеристика приведен в таблице 1.

Таблица 1. Перечень исследованных контрольных пунктов и их краткие характеристики

#	Бассейн	Район, селение	КП	Адрес	Координаты
1	ТАВ	Старый Тбилиси	Т-DzT-SI-1	Сололаки, подъем Маро Макашвили	41°41'18" N, 44°47'24" E
2	"-	Дидгори	Т-D-Окр-1	Окрокана, вблизи ул. Бесики, 6	41°41'20" N, 44°46'35" E
3	"-	"-	Т-D-Окр-2	Окрокана, под мостом	41°41'12" N, 44°45'47" E
4	"-	"-	Т-D-Окр-3	Окрокана, ул. Бесики, 6	41°41'20" N, 44°46'35" E
5	"-	"-	Т-D-Ts-1	Цхнети, около последней автобусной остановки на выезде из поселка	41°40'50" N, 44°41'34" E
6	"-	"-	Т-D-Bt-1	Бетания, вблизи небольшой речки	41°40'05" N, 44°39'03" E
7	"-	"-	Т-D-Kj-1	Коджори, ул. Юнкеров (около интерната)	41°39'41" N, 44°42'12" E
8	"-	"-	Т-D-Tkh-1	Табахмела, жилой дом около трассы в центре поселка	41°39'16" N, 44°44'54" E
9	"-	"-	Т-D-Sh-1	Шиндиси, восточная окраина поселка	41°39'51" N, 44°46'16" E
10	КАВ	Мцхета	К-Mts-1	Ул. Агмашенебели, 124	41°50'33" N, 44°43'01" E
11	"-	Булачаури	К-BI-2	Ресторан «Булачаури»	42°00'34" N, 44°45'30" E
12	"-	"-	К-BI-3	"-	42°00'34" N, 44°45'34" E
13	"-	Бодорна	К-Bd-1	Бодорна, около трассы при въезде в деревню	42°03'19" N, 44°44'38" E

**Примечание. Принятые обозначения:**

1) КП - контрольный пункт;

2) ТАВ – Тбилисский артезианский бассейн;

3) *KAB* – Картлийский артезианский бассейн;

4) особенности родников:

- T-DzT-S1-1: вода подается через три трубы в бетонной стене;
- T-D-Okr-1: вода подается через трубу из расположенного недалеко накопительного колодца;
- T-D-Okr-2: вода подается через трубу;
- T-D-Okr-3: вода подается через трубу (во дворе жилого дома) из накопительного резервуара, расположенного на расстоянии примерно 20 м;
- T-D-Ts-1: вода подается через трубу (в бетонной стене) из накопительного резервуара, расположенного на расстоянии примерно 1 км;
- T-D-Bt-1: вода подается через трубу в бетонной стене резервуара;
- T-D-Kj-1: вода подается через трубу (в бетонной стене);
- T-D-Tkh-1: вода подается через трубу с краном (во дворе жилого дома) из накопительного колодца, расположенного на расстоянии примерно 1 км;
- T-D-Sh-1: вода подается через трубу (закрепленной в бетонной стене резервуара достаточно большого объема – несколько куб. м.) из родника, расположенного на расстоянии примерно 1 км (т.н. «Кодис Цқаро»);
- K-Mts-1: вода подается через трубу (во дворе жилого дома) из накопительного колодца, расположенного на расстоянии примерно 30 м;
- K-B1-2: вода подается через трубу (на берегу р. Арагви, недалеко от моста);
- K-B1-3: вода подается через семь труб в бетонной стене (дренажная система);
- K-Bd-1: вода подается через сливные каналы в бетонном сооружении.

### 3. Методология

Отбор проб родниковой воды осуществлялся в специальные стеклянные контейнеры ёмкостью 250 mL. Контейнеры заполнялись водой доверху, и затем плотно закрывались крышкой. Затем отобранные образцы воды транспортировались в лабораторию для анализа.

Для определения содержания радона в воде использовался детектор RAD7. В приборе RAD7 применяется метод детектирования возникающих при распаде радона и его продуктов распада альфа-частиц, основанный на использовании полупроводникового твердотельного альфа-датчика. Использовался протокол измерения Wat-250.

Полученные результаты измерений, а также данные об условиях эксперимента с помощью программного обеспечения Capture передаются на подключенный к RAD7 компьютер для дальнейшей обработки. Всего передаются 23 параметра эксперимента и результатов измерений.

Погрешность измерения прибора не превышает  $\pm 5\%$ . Прибор позволяет измерять активность радона в воде от 0.1 Bq/L до более чем  $3.7 \cdot 10^3$  Bq/L [16].

Для исследованных пунктов с учетом рекомендуемого Управлением по охране окружающей среды США контрольного уровня 11 Bq/L [17] и полученных результатов были установлены 7 условных групп уровней активности радона в воде, отобранных в различных контрольных пунктах, в частности:

- 1-ая группа – контрольные пункты, в которых значение концентрации радона очень низкое – не превышало 0.3 Bq/L (близки к фоновым значениям);
- 2-ая группа – контрольные пункты, в которых значение концентрации радона можно считать низким – в интервале 0.3 – 1.0 Bq/L;
- 3-ья группа – контрольные пункты, в которых значение концентрации радона можно условно обозначить как типичное – в интервале 1.0 – 3.0 Bq/L;
- 4-ая группа – контрольные пункты, в которых значение концентрации радона можно считать выше типичного – в интервале 3.0 – 10.0 Bq/L;;
- 5-ая группа – контрольные пункты, в которых значение концентрации радона можно считать высоким – находится в интервале 10 – 30 Bq/L;
- 6-ая группа – контрольные пункты, в которых значение концентрации радона можно считать очень высоким – в интервале 30 – 100 Bq/L;
- 7-ая группа – контрольные пункты, в которых значение концентрации радона можно считать сверхвысоким – более 100 Bq/L.

#### 4. Результаты

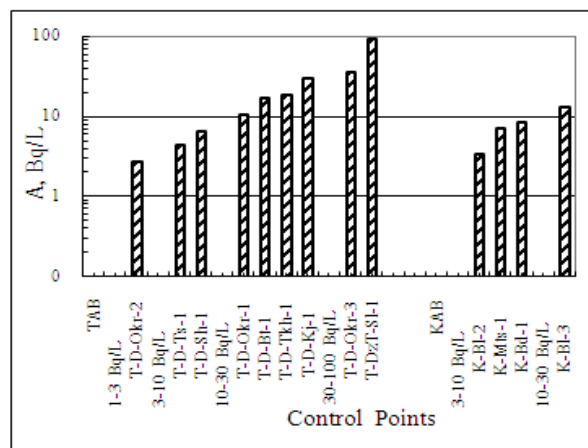
Результаты определения активности (A) радона в образцах воды, отобранных в период январь (Jan), февраль (Feb) и март (March) 2013 г., а также средние значения (*aver*) в некоторых родниках на территории Тбилисского (TAB) и Картлийского (KAB) артезианских бассейнов, приведены в таблице 2. На рисунке 2 приведена гистограмма распределения родниковых источников по группам активности для исследованных бассейнов (для их построения использовались усреднённые значения), а в таблице 3 обобщено количественное распределение родников по группам активности (G).

**Таблица 2.** Концентрация активности радона (A) в образцах родниковой воды

#	Бассейн	КП	A, Bq/L			
			Jan	Feb	March	aver
1	TAB	T-DzT-Sl-1	96.3	111	72.9	93.2
2	"-	T-D-Okr-1	-	13.0	7.9	10.5
3	"-	T-D-Okr-2	-	-	2.7	2.7
4	"-	T-D-Okr-3	-	-	35.8	35.8
5	"-	T-D-Ts-1	-	4.0	4.6	4.3
6	"-	T-D-Bt-1	-	16.7	-	16.7
7	"-	T-D-Kj-1	-	35.1	23.8	29.5
8	"-	T-D-Tkh-1	-	27.4	9.9	18.7
9	"-	T-D-Sh-1	-	9.4	3.3	6.4
10	KAB	K-Mts-1	-	9.4	4.6	7.0
11	"-	K-BI-2	-	-	3.4	3.4
12	"-	K-BI-3	-	-	13.0	13.0
13	"-	K-Bd-1	-	7.5	9.1	8.3

**Таблица 3.** Распределение контрольных пунктов по группам (G) уровней активности радона (A), среднему значению активности радона ( $A_{av}$ ), их количеству ( $N_p$ ) и доле (R, %) (за период январь – март, 2013 г.).

G	Бассейн	A, Bq/L	$A_{av}$ , Bq/L	$N_p$	R, %
3	TAB	1-3	2.7	1	11
4	"-	3-10	5.3	2	22
5	"-	10-30	18.8	4	45
6	"-	30-100	64.5	2	22
4	KAB	3-10	6.2	3	75
5	"-	10-30	13.0	1	25



**Рисунок 2.** Гистограмма распределения родниковых источников по группам активности для Тбилисского (слева) и Картлийского (справа) артезианских бассейнов:

- 3-ья группа – типичные значения ( $A_{av} = 1-3 \text{ Bq/L}$ );
- 4-ая группа – значения выше типичных ( $A_{av} = 3-10 \text{ Bq/L}$ );
- 5-ая группа – высокие значения ( $A_{av} = 10-30 \text{ Bq/L}$ );
- 6-ая группа – очень высокие значения ( $A_{av} = 30-100 \text{ Bq/L}$ ).

## 5. Анализ

Как видно из полученных данных, в географическом ареале г. Тбилиси на территории Тбилисского и Картлийского артезианских бассейнов наблюдается большой диапазон изменений активности радона в родниковой воде.

На территории Тбилисского артезианского бассейна данные находятся в пределах от нескольких единиц Bq/L до 100 Bq/L и более. Наибольшее значение (111 Bq/L) наблюдается для родниковой воды в контрольном пункте T-DzT-SI-1, где источник выхода воды на поверхность находится непосредственно в зоне отбора образца.

На территории Картлийского артезианского бассейна данные находятся в пределах от единиц Bq/L до 13 Bq/L. Наибольшие значения наблюдаются, в основном, для родниковой воды в контрольном пункте K-VI-3, где источник выхода воды на поверхность также находится непосредственно в зоне отбора образца.

Как видно из полученных результатов, диапазон изменений данных для поверхностных вод заметно больше, чем для водопродной воды в г. Тбилиси [13]. При этом значения для Тбилисского артезианского бассейна, в общем, заметно превышают значения для Картлийского артезианского бассейна.

Как было отмечено в методологии, на основе полученных результатов и рекомендуемого Управлением по охране окружающей среды США контрольного уровня 11 Bq/L [17] для качественной (что, в определенной степени отразилось в названии групп) и количественной оценки и классификации было установлено 7 групп контрольных пунктов по диапазону активности радона в воде (практически охватывающий весь интервал наблюдаемых значений концентрации).

Исходя из полученных результатов по величинам концентрации радона в поверхностной воде, большинство исследованных контрольных пунктов находилось в группах выше типичных (3 – 10 Bq/L) или высоких (10 – 30 Bq/L) значений активности радона.

Как видно, полученные результаты в большинстве случаев близки к контрольному уровню активности или превышают (для одного контрольного уровня наблюдается превышение более, чем на порядок).

Наблюдаемые качественные и количественные особенности активности радона в родниковой воде связаны как с различиями в способах обеспечения поступления воды непосредственно в точке отбора образцов (расстояние от места выхода родниковой воды на поверхность, наличие или отсутствие накопительного резервуара и т.д.), так и с их географическим расположением (как известно, зоны Тбилисского и Картлийского артезианских бассейнов заметно отличаются по своей почвенно-геологической структуре).

В таблице 4 проведено сравнение полученных результатов с некоторыми литературными данными. Как видно из данных, полученные результаты по средним (*aver*) значениям концентрации для родниковых источников в Тбилисском артезианском бассейне близки к значениям, полученным в работе [12]. Для родниковых источников в Картлийском артезианском бассейне полученные значения можно считать близкими с данными в работе [8].

Более детальный анализ полученных результатов предполагается провести на дальнейших этапах проведения работы по мере накопления систематических данных.

**Таблица 4.** Концентрация радона (A) в родниковой воде в различных регионах мира

№	Регион, страна,	A, Bq/L			Литература
		aver	min	max	
1	Beirut, Mount Lebanon, Beqaa, и др., Ливан		0.46	49.6	[6]
2	Budhakedar, Гарвальские Гималаи, Индия	510	8	3047	[7]
3	Badshahi Thaul Campus, Tehri Garhwal, Гималаи, Индия		2.1	9.2	[8]
4	Tasliciftlik, Токат, Turkey		0.13	1.2	[9]
5	Shandiz, Zoshk, Abrdeh, Иран		0.327	31.88	[10]
6	Мешхед, Ирана		12.62	20.65	[11]
7	Рамсар, Иран	25.323			[12]
8	Грузия				Данная работа
	• Тбилисский артезианский бассейн	24.2	2.7	93.2	
	• Картлийский артезианский бассейн	7.9	3.4	13.0	



**6. Выводы**

1. Проведены исследования содержания радона в воде родников, расположенных на территории населенных пунктов как в Тбилисском (9 родников), так и в Картлийском (4 родника) артезианских бассейнах.

2. Установлено, что на территории Тбилисского артезианского бассейна содержание радона в воде родников находится в пределах от нескольких единиц Bq/L до 100 Bq/L и более; на территории Картлийского артезианского бассейна диапазон изменений заметно меньше - в пределах от единиц Bq/L до 13 Bq/L.

3. Показано, что по величинам концентрации радона в поверхностной воде, большинство исследованных контрольных пунктов находилось в группах выше типичных (3 – 10 Bq/L) или высоких (10 – 30 Bq/L) значений активности радона.

4. Проведено сравнение с литературными данными.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Национального научного фонда им. Шота Руставели и Украинского научно-технологического центра (проект №5644 «Радоновый фон в питьевой и поверхностной воде в ареале столицы Грузии – Тбилиси»).*

**ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES**

1. Уткин В.И. Газовое дыхание Земли. Соросовский образовательный журнал, 1997, №1, с. 57-64.
2. U.S.G.S. Radon-222 in the Ground Water of Chester County, Pennsylvania. By Lisa A. Senior. Water-Resources Investigations Report 98-4169. Lemoynе, Pennsylvania, 1998.
3. EPA. Basic Information about Radon in Drinking Water: <http://water.epa.gov/lawsregs/rulesregs/sdwa/radon/basicinformation.cfm>].
4. Tsetlin V.V., Lebedeva N.E., Levinskikh M.A., Nefedova E.L. Influence of a radioactive background of modern city on its ecological situation. Materials of Int. Youth Scientific Conf. "Mountain areas – ecological problems of cities". Yerevan, 29-30.05.2007, pp. 93-93.
5. L. Salonen. Natural radionuclides in ground water in Finland. Rad. Prot. Dosimetry, Vol. 24, N 1/4, pp. 163-166, 1988.
6. S.M. Abdallah, R.R. Habib, R.Y. Nuwayhid, M. Chatila, G. Katul. Radon measurements in well and spring water in Lebanon. Radiation measurements, vol. 42, no. 2, pp. 298-303, 2007.
7. G. Prasad, Y. Prasad, G.S. Gusain, M. Badoni, J.M.S. Rana, R.C. Ramola. Variation of radon concentrations in soil and groundwater and its correlation with radon exhalation rate from soil in Budhakedar, Garhwal Himalaya. Indian J. Phys. 83 (6), pp. 887-892, 2009.
8. Y. Prasad, G. Prasad, G.S. Gusain, V.M. Choubey, R.C. Ramola. Seasonal variation on radon emission from soil and water. Indian J. Phys. 83 (7), pp. 1001-1010, 2009.
9. I. Yiğitoğlu, F. Öner, H. A. Yalim, A. Akkurt, A. Okur and A. Özkan. Radon concentrations in water in the region of Tokat City in Turkey. Radiation Protection Dosimetry, 142 (2-4), pp. 358-362, 2010.
10. A. Binesh, S. Mohammadi, A.A. Mowlavi and P. Parvaresh. Measuring radon and radium concentrations in 120 samples of drinking water sources, springs and rivers of Shandiz, Zoshk and Abrdeh regions. Environmental Research Journal, 5 (1), pp. 1-5, 2011.
11. A.A. Mowlavi, A. Binesh. Radon concentration measurement in the some water sources of Mashhad Region in Iran. IFMBE Proceedings, Vol. 14/1, pp. 498-499, 2006.
12. A. Binesh, Z. Pourhabib, H. Arabshahi and S. Mohammadi. Determination of Radon and Radium in Springs, Wells, Rivers and Drinking Water Samples of Ramsar in Iran. International Journal of Science and Advanced Technology, Vol. 1, No 4, June 2011.
13. L.Mtsariashvili, N.Khikhadze, N.Kekelidze, T.Jakhutashvili, E.Tulashvili. Radioactivity of tap water of Tbilisi City (Georgia) and estimation of radiological risk for population. Proc. of the 10<sup>th</sup> Int. Multidisciplinary Scientific Geo-Conf. (SGEM 2010) – «Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection», Albena Resort, Varna city, Bulgaria; vol. II, 39, 2010; M. Elizbarashvili, N. Khikhadze, N. Kekelidze, T. Jakhutashvili, E. Tulashvili. Radon content in sea, river, drinking water of resort zone Ureki-Shekviteli in west Georgia and estimation of radon-produced hazard for population. Proc. of the 10<sup>th</sup> Int. Multidisciplinary Scientific Geo-Conf. (SGEM 2010) – «Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection», Albena Resort, Varna city, Bulgaria; vol. II, 47, 2010; L. Mtsariashvili, N. Khikhadze, M. Tsintsadze, N. Kekelidze, T. Jakhutashvili, E. Tulashvili. Natural radio-activity of drinking water in suburbs of Tbilisi. Georgia Chemical Journal; 10 (1), 113, 2010.

14. Amiranashvili A.G., Chelidze T.L., Gvinianidze K.G., Melikadze G.I., Todadze M.Sh., Trekov I.Y., Tsereteli D.G. Radon distribution and prevalence of lung cancer several areas of west Georgia. Transactions of the Georgian Institute of Hydrometeorology; 115, 349, 2008.
15. საქართველოს სსრ ატლასი. საქართველოს სსრ მეცნ. აკადემია, ვახუშტის სახ. გეოგრაფიის ინსტიტუტი, 1964 წ.
16. Jakhutashvili T., Tulashvili E., Khikhadze N., Mtsariashvili L. Measurement of radon contents with use of modern mobile alpha-spectrometer RAD-7. Georgia Chemical Journal, Vol. 9, No. 2, pp. 179-182, 2009.
17. Federal Register. July 18, 1991. Part II. Environmental Protection Agency. 40 CFR Parts 141 and 142. National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Proposed Rule. (56 FR 33050)..

### თბილისის და ქართლის არტეზიული აუზების ზოგიერთი წყაროების ბუნებრივი რადიოაქტივობა

ნოდარ კეკელიძე, თეიმურაზ ჯახუტაშვილი, ერემია თულაშვილი, მანანა ჩხაიძე, ლელა მწარიაშვილი, ზაურ ბერიშვილი, ნანა ხიხაძე  
*ი.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

#### რეზიუმე

ჩატარებულია რადიოაქტიური აირის რადონის – Rn-222 შემცველობის კვლევა ზოგიერთი წყაროს წყალში, რომლებიც განლაგებულია დასახლებული პუნქტების ტერიტორიაზე თბილისის (9 წყარო) და ქართლის (4 წყარო) არტეზიულ აუზებში. კვლევები ჩატარდა 2013 წლის იანვარ-მარტის პერიოდში. კვლევების ჩასატარებლად გამოყენებული იყო თანამედროვე რადონის დეტექტორი RAD7. დადგინდა, რომ თბილისის არტეზიული აუზის ტერიტორიაზე რადონის შემცველობა წყაროსწყალში არის დიაპაზონში რამოდენიმე Bq/L-დან 100 Bq/L-მდე და მეტი; ქართლის არტეზიული აუზის ტერიტორიაზე ცვლილებების დიაპაზონი მნიშვნელოვნად ნაკლებია – რამოდენიმე Bq/L-დან 13 Bq/L-მდე, რაც დაკავშირებულია ამ რეგიონების ნიადაგ-გეოლოგიური სტრუქტურების სხვაობებთან. ჩატარებულია შედარება ლიტერატურულ მონაცემებთან.

### NATURAL RADIOACTIVITY OF SOME SPRINGS IN THE TERRITORY OF TBILISI AND KARTLI ARTESIAN BASINS

Nodar Kekelidze, Teimuraz Jakhutashvili, Eremia Tulashvili, Manana Chkhaidze, Lela Mtsariashvili, Zaur Berishvili, Nana Khikhadze  
*Tbilisi State University*

#### SUMMARY

Investigation of content of radioactive gas radon – Rn-222 in water of some springs located in the territory of settlements in Tbilisi (9 springs) and Kartli (4 springs) artesian basins have been carried out. Researches were carried out in the period January-March, 2013. Radon content measurements were carried out with use of modern radon detector RAD7. It was established that in the territory of Tbilisi artesian basin radon content in spring water varied from several units of Bq/L up to 100 Bq/L and more; in the territory of Kartli artesian basin size of changing is much less – in the range from units of Bq/L up to 13 Bq/L, that is attributed to the differences of soil-geological structures of these regions. Comparison with literary data has been carried out.

## ქიმიური ეკოლოგია

რენტგენული სპექტრომეტრის გამოყენება ქიმიური შედგენილობის  
ბანსაზღვრისათვის და ეკოლოგიური ქიმიის ზოგიერთი ასპექტი

ალექსანდრე ჩუბინიძე, ნარიკო ენდელაძე, ნესტან ბრეგაძე

აკაკი წერეთლის სახელწიფო უნივერსიტეტი

რენტგენული სპექტრომეტრის (Skyray EDX Packet III. X-ray Fluorescence Spectrometer) საშუალებით შესრულებულია ქიმიური, ელემენტური ანალიზი კონტაქტური და სისტემური შხამქიმიკატით (კორსუბერი) შეწამლული ნიმუშებისა. ამჯერად ანალიზის ობიექტად შერჩეულია ყურძნის მარცვალი. ანალიზის მონაცემები მიღებულია 28 ქიმიური ელემენტისათვის. მიღებული მონაცემების საფუძველზე გამოთქმულია სავარაუდო მოსაზრება, რომ სისტემური შხამქიმიკატის - კორსუბერის ქიმიური ფრაგმენტები აკუმულირდება მცენარის ნაყოფში.

სამუშაო წარმოადგენს ეკოლოგიური ქიმიის მიმართულებით წამოწყებულ საქმიანობას, რომლის მიზანია შევისწავლოთ ყურძნის ქიმიური (ელემენტური) შედგენილობა მას შემდეგ, რაც შესაბამისი ვაზი შეწამლული იქნება კონტაქტური ან სისტემური შხამქიმიკატით და გაკეთდება სათანადო დასკვნები. კერძოდ, გამოკვლეული იქნება „რჩება“ თუ არა ყურძენში შხამქიმიკატის ქიმიური ფრაგმენტები, განსაკუთრებით სისტემური ფუნგიციდისა, რამდენადაც ამ უკანასკნელის ყველა სახეობა მნიშვნელოვნად ტოქსიკურია, ვიდრე კონტაქტური შხამქიმიკატი; აგრეთვე: ახდენენ თუ არა ქიმიურ ზემოქმედებას შხამქიმიკატები ყურძნის ძვირფასი თვისებების განმაპირობებელ ნივთიერებებზე.

საკითხი მცენარეებზე შხამქიმიკატების ქიმიური ზემოქმედების შესახებ მრავალი (არა ყველა) ფუნგიციდისათვის არის გამოკვლეული. სახელდობრ, ლიტერატურაში [1] მითითებულია სისტემური შხამქიმიკატის მეტაბოლიზმის პროცესი მცენარეებში. რაც შეეხება წინამდებარე სამუშაოს, აქ საანალიზო ნიმუშად შერჩეულია კულტურული ვაზის ჯიშში - ცოლიკოური, კერძოდ, მისი ერთ-ერთი სახეობა, რომელიც აღებულია სოფელ II ობჩაში (ბაღდადის რაიონი) გაშენებული ვენახიდან. ჩვენს მიერ შესწავლილი ლიტერატურული მონაცემები იძლევიან შესაძლებლობას დავასკვნათ, რომ ვაზის მითითებული ჯიშის ნაყოფი, რომელიც განსაკუთრებული გამძლეობით გამოირჩევა, არ არის გამოკვლეული ფუნგიციდების ზემოქმედების თვალსაზრისით. მითითებული ობიექტი გამოუკვლეველია აგრეთვე რენტგენული სპექტრომეტრით.

ჩვენს მიერ საკვლევი ნიმუშის მომზადება მოხდა დამწიფებული ყურძნის მარცვლის - ქიშმიშის სახით. დაქიშმიშება მიმდინარეობდა ბუნებრივად, ჰაერზე, რამოდენიმე თვის განმავლობაში. დაქიშმიშებული ყურძნის მარცვალი ქუცმაცდებოდა მექანიკურად და ამგვარი სახით ხდებოდა მისი გამოკვლევა რენტგენულ სპექტრომეტრზე (Skyray EDX Packet III. X-ray Fluorescence Spectrometer).

ცხრილში მოცემულია ქიმიური, ელემენტური ანალიზის შედეგები, მიღებული რენტგენული სპექტრომეტრის საშუალებით 28 ქიმიური ელემენტისათვის. ყურძნის მარცვალი (ქიშმიში) 2 ნიმუშის სახით არის წარმოდგენილი: პირველი ნიმუში, რომელიც შეიწამლებოდა კონტაქტური შხამქიმიკატით – შაბიანით და მეორე ნიმუში, აღებული იგივე ჯიშის ვაზიდან, რომელიც შეიწამლებოდა სისტემური ფუნგიციდით – კორსუბერით. შევნიშნავთ, რომ კორსუბერის, ისევე როგორც ვაზის შესაწამლად გამოყენებული სისტემური შხამქიმიკატების უმრავლესობის ძირითადი მოქმედი ნივთიერებაა ცინები, რომელიც მნიშვნელოვანწილად განაპირობებს კორსუბერის ტოქსიკურობას. ლატერატურაში [2-3] მითითებულია ყურძნის წვენი ქიმიური შედგენილობა და ასევე მარცვლის (ყურძნის მტვენის) ქიმიური ანალიზის შედეგები [4-5]. სამუშაოთა ავტორები არ მიუთითებენ თუ რომელი შხამქიმიკატით იყო შეწამლული ყურძნის შესაბამისი ნიმუშები. ვიდრე გადმოვცემდეთ ჩვენი ექსპერიმენტის შედეგების ლიტერატურულ მასალასთან შედარებით ანალიზს, აღვნიშნავთ, რომ რენტგენული სპექტრომეტრის მითითებული სახეობა, რომელიც გამოყენებულია ჩვენი ექსპერიმენტის პროცესში, ტექნიკურად არ ითვალისწინებს ისეთი არამეტალების განსაზღვრას როგორებიცაა: წყალბადი, ჟანგბადი, ნახშირბადი, აზოტი, ფოსფორი, გოგირდი. მეორე მხრივ, მითითებული ელემენტ-არამეტალების, განსაკუთრებით, წყალბადისა და ჟანგბადის შემცველობა ( $\approx 80$  მასური%) ყურძნის მარცვალში, მაღალია. ამდენად, შედარებითი ანალიზის დროს გათვალისწინებული უნდა იქნას ეს უკანასკნელი ფაქტია.

ვაგრძელებთ რა შედარებით დახასიათებას, შევნიშნავთ, რომ ჩვენს მიერ განსაზღვრული 28 ელემენტიდან უმრავლესობა (20 ქიმიური ელემენტი) აგრეთვე აღმოჩენილია ავტორთა [4-5] მიერ ჩატარებული ყურძნის მარცვლის ქიმიური ანალიზის შედეგად. პირიქით – ჩვენ ნიმუშებში არ აღმოჩნდა სკანდიუმი, ირიდიუმი, თალიუმი, რომლებიც აღწერილია ბოლო დროს გამოქვეყნებულ ლიტერატურაში. ეს ბუნებრივი პროცესია, რადგან როგორც მიუთითებენ ავტორები [5] „ქიმიური ელემენტების შემცველობის მიხედვით ყურძნის ჯიშები დიდად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან.“ ამასთან, ჩვენი ცხრილის მონაცემების მიხედვით ყურძნის მარცვალში ყველაზე დიდი შემცველობითაა კალიუმი და კალციუმი, რაც აგრეთვე შეესაბამება ლიტერატურულ მონაცემებს – (6,5 და 2,95% [5]– შესაბამისად). რაც შეეხება ექსპერიმენტული მონაცემების „შიგა“ შედარებას (ცხრილი 1), იგი უჩვენებს, რომ სისტემური შხამქიმიკატი – კორსუბერიტ შეწამლული ყურძნის მარცვალში ძირითადი ელემენტების შემცველობა გაზრდილია (გარდა დარიშხანისა და კალიუმისა) შედარებით ყურძნის მარცვლის იმ ნიმუშთან, რომელიც იწამლებოდა კონტაქტური ფუნგიციდით (დარიშხანთან დაკავშირებით შევნიშნავთ, რომ ვაზი იწამლებოდა აგრეთვე კოლოიდური გოგირდით, რომელიც შეიცავს დარიშხანს.)

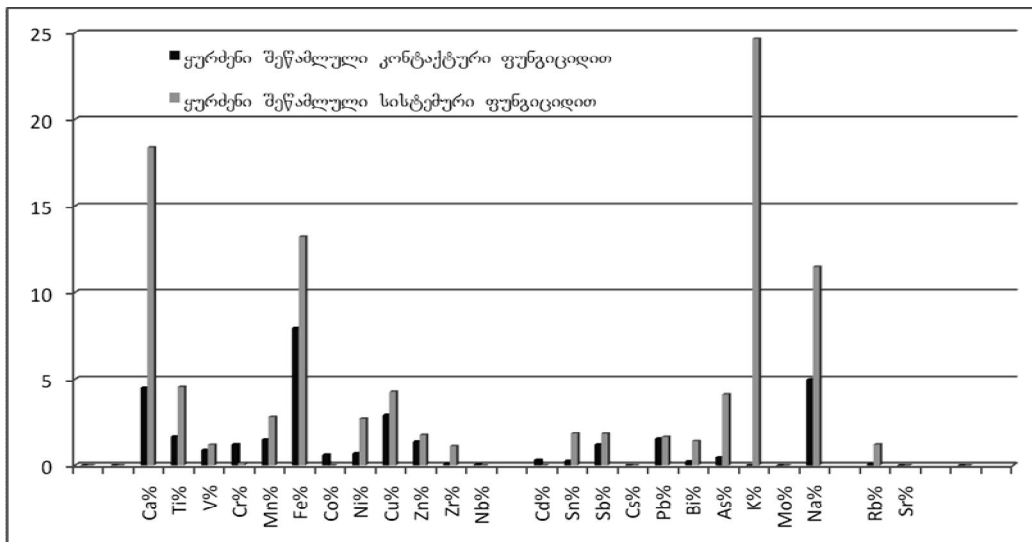
**ცხრილი 1.** რენტგენული სპექტრომეტრით ჩატარებული ყურძნის მარცვლის ქიმიური ანალიზის შედეგები და შესაბამისი დიაგრამა

ელემენტები	ყურძენი, შეწამლული კონტაქტური ფუნგიციდით	ყურძენი, შეწამლული სისტემური ფუნგიციდით
Ca%	4,48	18,38
Ti%	1,65	4,53
V%	0,9	1,2
Cr%	1,22	0,13
Mn%	1,49	2,8
Fe%	7,96	13,2
Co%	0,64	-----
Ni%	0,72	2,7
Cu%	2,91	4,26
Zn%	1,38	1,75
Zr%	0,08	1,13
Nb%	0,03	-----
Ag(ppm)	391	377
Cd%	0,3	-----
Sn%	0,24	1,84
Sb%	1,21	1,83
Cs%	----	-----
Pb%	1,54	1,64
Bi%	0,4	1,41
As%	3,74	4,11
K%	63,8	24,64
Mo%	----	-----
Na%	4,98	11,47
Se(ppm)	482	512,5
Rb%	0,1	1,22
Sr%	---	-----
In(ppm)	202	693,78
Hg%	-----	-----

მაშასადამე, როგორც ჩანს, სისტემური შხამქიმიკატი – კორსუბერიტ უფრო უწყობს ხელს ქიმიური ელემენტების „დაკავებას“, ვიდრე კონტაქტური ფუნგიციდი. ვფიქრობთ, რომ ამ პროცესის მასტიმულირებელი უნდა იყოს სისტემური შხამქიმიკატების საერთო თვისება, რომ ისინი შედიან მცენარის წვენში, განსხვავებით კონტაქტური პესტიციდებისაგან.

ლიტერატურული მასალისა და ჩვენს მიერ მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების ანალიზის საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ სისტემური შხამქიმიკატის - კორსუბერის ქიმიური ფრაგმენტები აკუმულირდება ყურძნის წვეწმში რაც, ცხადია, ამ უკანასკნელს ეკოლოგიურად დააბინძურებს. მიგვაჩნია, რომ ამ მიმართულებით საბოლოოდ ჩამოყალიბებული დასკვნის გაკეთებისათვის საჭიროა ექსპერიმენტული საშუალების შემდგომი გაგრძელება, განსაკუთრებით, არამეტალების შემცველობის განსაზღვრის თვალსაზრისით.

ნახაზში 1 არ არის შეტანილი მონაცემები იმ სამი ელემენტის შესახებ, რომელთა მასური პროცენტები მნიშვნელოვნად მცირე სიდიდით ხასიათდებიან.



ნახ. 1. არამეტალების შემცველობა ფუნგიციდით შეწამულ ყურძენში

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Мельников Н.М., - Пестициды, М., химия, 1997.
2. Chemistry in winemaking D. Robert Sterlok; cross rouds winemaking – 2010.
3. Chemistry of wine flavor – A. L. waterhouse, S.E. Ebeler. ACS symposium, ser; es 714. 2004.
4. თ.კობაიძე, ყურძნის პროდუქტთა მინერალური ნივთიერებანი. “საბჭოთა საქართველო” თბილისი, 1982.
5. ს. ღურმიშიძე, ო. ხაჩიძე, ვაზის ბიოქიმია, “მეცნიერება”, თბილისი. 1995.

#### USE OF X-RAY SPECTROMETER FOR STUDY OF CHEMICAL CONTENTS AND SOME ASPECTS OF ECOLOGICAL CHEMISTRY

Aleksandr Chubinidze, Nariko Endeladze, Nestan Bregadze  
Akaki Tsereteli State University

#### SUMMARY

Using X-ray spectrometer (Skyray EDX Packet III. X-ray Fluorescence Spectrometer), chemical analysis of patterns sprinkled with contact and system (Corsuber) pesticides has been carried out. At that time grain of grapes has been investigated. It is given data about 28 chemical elements. On the base of obtained results, it is, expressed an ipinion, that chemical fragments of system (Corsuber) pesticides is accumulated in the fruit of plant.

#### ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО СПЕКТРОМЕТРА С ЦЕЛЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

А.Д.Чубинидзе, Н.О.Енделадзе, Н.Л.Брегадзе  
Государственный университет Ак. Церетели

#### РЕЗЮМЕ

С помощью рентгеновского спектрометра (X-ray Fluorescence Spectrometer Skyray EDX Packet III) проведен химический, элементный анализ виноградной лозы, которая подвергалась опрыскиваниям контактными и системными (корсубер) ядохимикатами. Результаты анализа получены по 28 химическим элементам. На основе полученных данных высказана вероятность аккумулялирования химических фрагментов системного ядохимиката корсубера в виноградной лозе.

## ნიადაგიდან ფულვომჟავების გამოყოფის შესაძლებლობები და მათი შემადგომი ბამოყენება

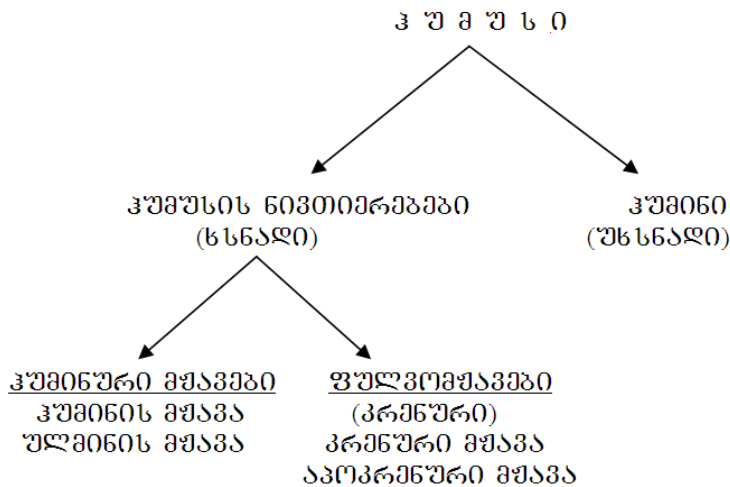
ლელია ტატიაშვილი, ნანა წეროძე, მაია სტეფანიშვილი, რუსუდან ურიდია, ირმა მიქაძე

*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ჩატარებულია სამუშაოები სხვადასხვა ტიპის ნიადაგიდან და ტორფიდან ფულვომჟავების გამოყოფის მიზნით. შერჩეულია ოპტიმალური პირობები აღნიშნული ნაერთის მისაღებად მაქსიმალური გამოსავლით. გამოკვლეულია ექსტრაქტის შემადგენლობა და შექმნილია მისი გასუფთავების მეთოდოლოგია, რაც ფულვომჟავების საფუძველზე თხევადი სასუქების რაციონალური გამოყენების საშუალებას იძლევა.

საქართველოში სასოფლო-სამეურნეო სავარგულების ეფექტურ გამოყენებას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება. მემცენარეობაში აქტუალურია სპეციალური ნაერთები, რომლებიც წარმოადგენენ ხილისა და ბოსტნეულის ზრდის სტიმულატორებს. ეს უკანასკნელნი ორგანული პრეპარატებია, რომლებიც შეიცავენ ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს: ვიტამინებს, მჟავებს, ცილებს, ამინომჟავებს, სხვადასხვა მიკროელემენტს, პეპტიდებს, პოლისაქარიდებსა და სხვ. აღნიშნული საკითხის გადასაჭრელად საინტერესოა ნიადაგის შემადგენელი კომპონენტის- ჰუმუსისა და მისი შემცველი ჰუმინური მჟავებისა და ფულვომჟავების გამოყოფა და შესწავლა [1-6].

ქვემოთ წამოდგენილია ჰუმუსის შემადგენლობის გამარტივებული სქემა:



**ჰუმინური მჟავების შემცველი ორგანო-მინერალური სასუქის მიღება:** ტორფის დამუშავების გავრცელებული მეთოდებიდან, როდესაც ხდება უხსნადი ჰუმინის მჟავის გადასვლა ხსნად მდგომარეობაში, მცენარისათვის ადვილად შესათვისებელ – გუმატებში, უკეთესია პოტაშის გამოყენება. ამ შემთხვევაში შესაძლებელია კალიუმის შეტანა. ჩვეულებრივ, ტორფს ემატება პოტაშის 20%-იანი ხსნარი და 50%-იანი სინესტის მქონე ტორფზე საჭირო ხდება 35.5 კგ პოტაშის გამოყენება. მორეაგირე კომპონენტების კარგად შერევის შემდეგ მიღებული მასა გროვდება ზვინებად და მომწიფების მიზნით ყოვნიდება 8 დღის განმავლობაში. შემდეგ ემატება 40 კგ ამონიუმის გვარჯილა და 70 კგ სუპერფოსფატი. ხელახალი შერევის შემდეგ იგი კვლავ ყოვნიდება 8 დღე-ღამე [7-9].

**ნიადაგი:** ნიადაგი არის მცენარის საკვები, რომელიც წყალთან ერთად ხვდება მასში მკვებავი მარილების სახით. აზოტის, ფოსფორის და კალიუმის შემცველი ნაერთები აუცილებელია მცენარისათვის. მათ გარეშე იგი შიმშილობს და კვდება. ასევე აუცილებელია მრავალი სხვა ნივთიერებაც, მათ შორის სპილენძის, მანგანუმის და იოდის მარილები. მაგრამ ეს ელემენტები საჭიროა მცენარისათვის ძალზე მცირე რაოდენობით (აღამიანებისათვის ვიტამინების მსგავსად). აქედან გამომდინარე, ზემოთ აღნიშნული მარილები მცენარეში ხვდებიან მხოლოდ წყალთან ერთად და

შეწოვებიან ფესვებით, თუმცა ბევრი მკვებავი ნივთიერება არის უხსნადი და მიკროორგანიზმები გარდაქმნიან მათ მცენარისათვის გამოყენებად მასად. ნიადაგის ზედა ფენაში, სადაც აღწევს ჰაერი, მოქმედებენ აერობული მიკროორგანიზმები, ხოლო სადაც ჰაერი ვერ აღწევს - ანაერობული. მცენარის საკვებს აერობული მიკროორგანიზმები ამზადებენ უხსნადი ორგანული ნაერთებისაგან, ხოლო ანაერობულები - მცენარეული და ცხოველური ნარჩენების ნაწილობრივი დაშლით. ეს უკანასკნელი თანდათანობით გარდაიქმნება ისეთ ნაერთებად, რომლებშიც მცენარეთა საკვები ინახება დიდი ხნის განმავლობაში. აქედან გამომდინარე, როგორც აერობული, ასევე ანაერობული მიკროორგანიზმები საჭიროა მცენარეთა სრულყოფილი კვებისათვის. ნიადაგის გაფხვიერებისას (გადახვნა) ხდება აერაცია და მიმდინარეობს ანაერობული მიკროორგანიზმების მიერ დამზადებული საკვების გარდაქმნა აერობული მიკროორგანიზმების შექმნილ ხსნად ფორმაში. ამდენად, მცენარეები მთელი ცხოვრების მანძილზე იღებენ საკვებს ნიადაგიდან მიკროორგანიზმების დახმარებით [10,11].

**ნეშომპალა:** ამ ტერმინის ნაცვლად ადრე იყენებდნენ სიტყვას - “ჰუმუსი”. ნეშომპალას წარმოქმნიან მრავალრიცხოვანი მიკროორგანიზმები, რომლებიც ცხოვრობენ ნიადაგში. ისინი გარდაქმნიან მცენარეულ ნარჩენებს ნეშომპალაში. რასაკვირველია, ნეშომპალა წარმოიქმნება აერობული და ანაერობული მიკროორგანიზმების ზემოქმედებით, რომლებიც სხვადასხვაგვარად გარდაქმნიან მცენარეულ და ცხოველურ ნაშთებს. აერობული მიკროორგანიზმები შლიან მათ სწრაფად ხსნადი მარილების წარმოქმნით, ხოლო ანაერობული მიკროორგანიზმები შლიან მცენარეთა ნარჩენებს ნაწილობრივ. ასეთ პირობებში წარმოიქმნება ნახევრად გახრწნილი მცენარეული ნარჩენები, მაგ. ტორფი. ნეშომპალა წარმოიქმნება მხოლოდ მაშინ, როდესაც აერობული და ანაერობული მიკროორგანიზმები მუშაობენ მორიგეობით ან ერთობლივად. რასაკვირველია, თვითონ მიკროორგანიზმებიც გამოყოფენ ნიადაგში სხვადასხვა ნივთიერებებს, რომლებიც მთლიანობაში წარმოქმნიან ნიადაგის ნეშომპალას. ბევრი ნეშომპალა გროვდება ისეთ ნიადაგებში, სადაც საკმარისია სინესტეც და ჰაერიც (შავმიწა ნიადაგი სტეპებში). ზოგ შემთხვევაში ნეშომპალას შემადგენლობა არის ნიადაგის 0.5%, ხოლო შავმიწა ნიადაგში 10-12% ნიადაგის მთლიანი მასიდან. სხვადასხვა ნიადაგები განსხვავდებიან ნეშომპალის შემადგენლობით: ტყიან ეწერ ნიადაგებში არის ბევრი წითური-ყვითელი წყალში ხსნადი ნივთიერებები, შავმიწა ნიადაგებში ნეშომპალაში უმეტესად არის წარმოდგენილი წყალში უხსნადი მუქი ნაცრისფერი და შავი ფერის ნივთიერებები. ამგვარად, ნეშომპალა არის წყარო, საიდანაც მიკროორგანიზმები ამზადებენ საკვებს მცენარისათვის [12-14].

დადგენილია, რომ ნეშომპალას წვრილი ნაწილაკები როგორც მავნიტები მიიზიდავენ და აკავებენ თავის გარშემო მცენარეებისათვის საჭირო კალიუმის, კალციუმის და აზოტის ნაერთებს, ამიტომ ისინი აღარ გამოირეცხებიან. აქედან გამომდინარე ნეშომპალა არის მცენარისათვის საჭირო ნივთიერებებით სავსე საწყობი. გარდა ამისა, ნეშომპალაში შემავალი ნივთიერებები ხელს უწყობენ წყლისა და ჰაერის თანაბარ მიწოდებას ნიადაგში. ნეშომპალას მუქი ფერის გამო მზის თბური სხივები კარგად შთაინთქმება, ამიტომ ნეშომპალით მდიდარი ნიადაგი უფრო სწრაფად ხურდება და უფრო დიდი ხნით ინარჩუნებს სითბოს, ეს კი ძალზე მნიშვნელოვანია მცენარეების ზრდისა და განვითარებისათვის. ნიადაგის ნაყოფიერების შენარჩუნება უზრუნველყოფილია სწორი დამუშავებით და სასუქების ზომიერი შეტანით.

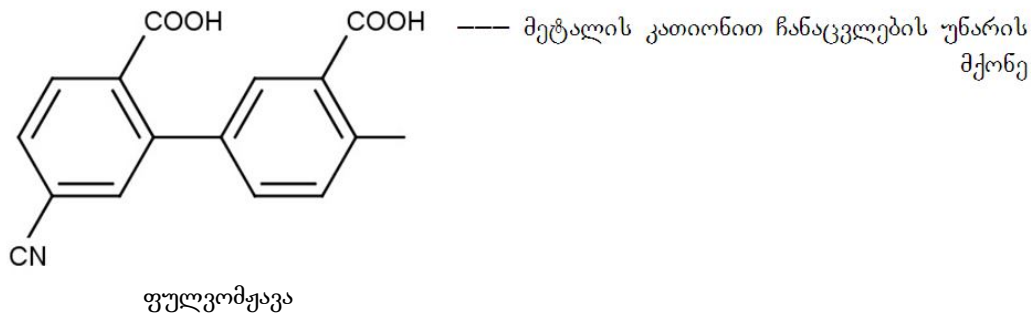
ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს ჰუმუსის შემადგენელი ხსნადი ნაერთების გამოყოფა.

ამ ჯგუფს მიეკუთვნება ფულვომჟავები - არომატული და ალიფატური რიგის სუსტი ორგანული მჟავები, რომლებიც pH ნებისმიერი მნიშვნელობით იხსნება წყალში და თავისუფლად აღწევს მცენარის ფესვებში, ღეროსა და ფოთლებში, ამდიდრებს რა მათ სასარგებლო მიკროელემენტებით. მცენარეებში მათი მოქმედების ეფექტურობა განპირობებულია მჟავების სტრუქტურით - ფულვომჟავების მოლეკულები ხასიათდებიან მცირე ზომებით [15].

ფულვომჟავების გამოყენების უპირატესობას წარმოადგენს მათი ხელმისაწვდომობა. საქართველოს მთა-ველის ნიადაგები შეიცავს 8-20% ჰუმუსს, რომელშიც ფულვომჟავების შემცველობა გაცილებით მეტია ჰუმინურ მჟავებზე (განსაკუთრებით დასავლეთ საქართველოში, სადაც წითელ-ყვითელი ნიადაგები ჭარბობს).

ფულვომჟავები წარმოადგენს ჰუმინური მჟავების შედარებით აგრესიულ ფრაქციას. მას გააჩნია ელემენტთა (CHO) ჯგუფის სპეციფიური შემადგენლობა, რაც განასხვავებს ჰუმინური მჟავებისაგან. ფულვომჟავები ძლიერი მჟავებია, რომლებიც ადვილად ურთიერთქმედებს ნიადაგის მყარი ფაზის მინერალების შემადგენლობაში შემავალ მეტალებთან მარილების-ფულვატების წარმოქმნით. ტუტე-მიწა მეტალების ფულვატები წყალში ხსნადია და შესაბამისად, ადვილად გამოირეცხება ნიადაგიდან, ხოლო

ოქსიდების ურთიერთქმედებით წარმოქმნილი ფულვატები იხსნებიან მხოლოდ მჟავა არეში, მჟავიანობის შემცირებისას კი ნალექის სახით გამოიყოფიან [16-18].



ფულვომჟავების აქტუალობიდან გამომდინარე, ჩატარებულია სამუშაოები ნიადაგიდან ფულვომჟავების გამოყოფის მიზნით. ნედლეულად გამოყენებულია დასავლეთ საქართველოს მთა-ველის ნიადაგები და ტორფი.

#### ექსპერიმენტული ნაწილი:

ელექტროგამახურებელი, ცილინდრი 25 მლ-2 ცალი, აზბესტის ბადე – 2 ცალი, თერმომეტრი, კონუსური კოლბა - 6 ცალი, ძაბრი – 6 ცალი, ფილტრის ქალაღი, NaOH-ის 1N ხსნარი, NaOH-ის კონცენტრირებული ხსნარი, მარილმჟავა 10%-იანი,  $KAl(SO_4)_2$  გაჯერებული ხსნარი, ნიადაგი.

1. 20 გრამი აწონილი გასრესილი ნიადაგი მოვათავსეთ კონუსურ კოლბაში;
2. დავუმატეთ 25 მლ 1N NaOH ან KOH;
3. შევანუღრიეთ სუსპენზია და გავაცხელეთ  $80^{\circ}C$ -მდე ელექტროგამახურებელზე (გახურებისას ვურევდით);
4. ცხელი სუსპენზია გავფილტრეთ დაკეცილ ფილტრში (ნიადაგი მოვაცილეთ);
5. ფილტრატში, სადაც არის ჰუმუსის ყველა მჟავა, გამოვლექეთ ჰუმინური და ულმინური მჟავები, რისთვისაც კოლბაში მივამატეთ 5 მლ 10%-იანი მარილმჟავა;
6. ცხელი ხსნარი გავფილტრეთ. ფილტრზე რჩება ჰუმინური და ულმინური მჟავები, ხოლო ფილტრში გადის ფულვომჟავები;
7. ფულვომჟავების დალექვის მიზნით ფილტრატს დავუმატეთ 5 მლ  $KAl(SO_4)_2$  გაჯერებული ხსნარი, ამავე დროს დავამატეთ საწვეთურიდან წვეთ-წვეთობით NaOH, ვიდრე სარეაქციო არის მჟავიანობა არ გახდა  $pH=5.5$ . ამ მომენტში ხსნარიდან გამოიყოფა ღია ფერის ფიფქები (ფულვომჟავები და მისი მარილები).

ჩატარდა მიღებული ექსტრაქტის ქრომატო-მასსპექტრომეტრული ანალიზი.

ამრიგად, ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევები წარმოადგენს პერსპექტიულ სამუშაოს აგრარული სექტორის მომძღვარებისა და განვითარების თვალსაზრისით.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Li L., Quinlivan P., Knappe D., *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 2085–2100.
2. Kaneko Y., Fbie V., Ogino K., *Colloid Surface*, 1998, vol. 36, pp. 211–222.
3. Considine R., Denoyel R., Pendleton P., *Colloid Surface, A.*, 2001, vol. 179, pp. 271–280.
4. Strelko Jr. V., Malik J., Streat M., *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 95–104.
5. Jianwei J., Win Y., Tsair-Fuh L., *Separ. and Purif. Technol.*, 2007, vol. 56, pp. 363–370.
6. Hsu-Hui H., Ming-Chun L., Jong-Nan C., *Chemosphere*, 2003, vol. 51, pp. 935–943.
7. Strelko V., Stavitskaya S., Tsyba N., *Zhurn. Prikl. Khimii*, 2007, vol. 80, no. 3, pp. 391–398.
8. Oliveira A., Silva N., Yoshida I., *Carbon*, 2004, vol. 42, pp. 2279–2284.
9. Barton S., Evans I., Halliop E., McDonald A., *Environ. Sci. and Technol.*, 1997, vol. 35, pp. 1361–1366.



10. Guoxian J., Shanxian L., Hui Ch., *Carbon*, 2005, vol. 43, pp. 2285–2294.
11. Aleksandrova N., *Organicheskoe veshchestvo pochvy i protsessy ego transformatsii* (Organic Matter of Soil and Processes of its Transformation), Leningrad: Nauka, 1980.
12. Menender J., Phillips I., Xia B., Radovic R., *Langmuir*, 1996, vol. 12, pp. 4404–4410.
13. Klimenko A., Savchina A., Kozyatnik P., *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2008, vol. 30, no. 6, pp. 603–614
14. Salame I., Bandosz J., *ibid.*, 2003, vol. 264, pp. 307–319.
15. Vidic R., Suidan T., Brenner R., *Environ. Sci. and Technol.*, 1993, vol. 27, pp. 2079–2092.
16. Alvarez M., Garcia-Araya F., Beltran J., *Colloid Interface Sci.*, 2005, vol. 283, pp. 503–512.
17. Fierro V., Tarne-Fernandez X., Montane D., Celzard A., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, vol. 3, pp. 276–284.
18. Strazhesko D.N., *Adsorbtsiya i adsorbenty: Respubl. Mezhvedom. Sb.* (Adsorption and Adsorbents: Republican Multiagency Digest), Kiev: Nauk. Dumka, 1976, vol. 4, pp. 3–13.
19. Tarkovskaya A., Savitskaya S., Strelko V., *Ukr. Khim. Zhurn.*, 1983, vol. 49, pp. 16–20.

## OPPORTUNITIES OF FULVIC ACIDS ALLOCATION FROM THE GROUND AND THEIR FURTHER USE

Leila Tatiashvili, Nana Tserodze, Maia Stefanishvili, Rusudan Uridia, Irma Mikadze  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State Univesity, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

### SUMMARY

Works are carried out with the purpose of different types of fulvic acids allocation from the ground and peat. Optimal conditions are chosen for obtaining maximum yield from the compounds mentioned above. Extract consistency is researched and new cleaning methods are developed. This gives an opportunity to use liquid fertilizers rationally on the bases of fulvic acids.

## ВОЗМОЖНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ ФУЛЬВОКИСЛОТ ИЗ ПОЧВЫ И ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Л.Т.Татиашвили, Н.П.Церодзе, М.А.Степанишвили, Р.З.Уридия, И.И.Микадзе  
*Тбилисский Государственный Университет им. Ив.Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили*

### РЕЗЮМЕ

Проведена работа с целью выделения фульвокислот из почвы разных типов и торфа. Подобраны оптимальные условия для получения вышеуказанного соединения с максимальным выходом. Изучен состав экстракта и разработана методика его очистки, что даёт возможность рационального использовзния жидких удобрений на основе фульвокислот.

## ქიმიური ტექნოლოგია

## მინარეგების მოჭორება მეტალურგიული სილიციუმიდან ნაღვრიდან ამოწვევის მეთოდით

ლეონტი გაბრიჭიძე, ელზა ხუციშვილი, ნანა ქობულაშვილი, ნუნუ ხუციშვილი\*, თემური გიგითაშვილი, რამაზ ხარატი, გულნარა ურუშაძე, იაგო კუპრეიშვილი, ნოდარ კეკელიძე

ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი;

\*საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი  
elzakhutsishvili@yahoo.com

ჩატარდა მეტალურგიული MG-Si – ის (metallurgical-grade) (98 Si-ის წონ%-ით) არასასურველი მინარეგებისაგან გაწმენდა. სილიციუმში ძირითადი მინარეგების საკმარისად მცირე განაწილების კოეფიციენტის ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$  რიგის) გამო მინარეგებისაგან გაწმენდისათვის გამოყენებული იყო მეთოდი, რომელსაც საფუძვლად ედო ლითონური მინარეგის სეგრეგაცია გამყარებისას და ნაღვრიდან სილიციუმის ამოწვევის ჩოხრალსკის მეთოდი. რენტგენოსპექტრული მიკროანალიზატორით და ემისიურ-სპექტრული ანალიზით შესწავლილია სილიციუმში ძირითადი დამაბინძურებელი მინარეგების შემცველობა გაწმენდამდე და გაწმენდის შემდეგ და დადგენილია გაწმენდის ეფექტურობა. ამოწვევის სიჩქარის სიდიდე ძლიერ გავლენას ახდენს გაწმენდის ხარისხზე. სილიციუმის ამოწვევის სიჩქარის ზრდით გაწმენდის ეფექტურობა იზრდება. სილიციუმი გაიწმინდა უმრავლესი მინარეგისაგან ეფექტურად 99.99 წონით პროცენტამდე.

ელექტროენერგიის მოხმარების თანამედროვე გაზრდილი დონე, ტრადიციული, მიწის წიაღისეულის რესურსების შემცირება და უკანასკნელ წლებში კატასტროფები ატომურ სადგურებზე (ჩერნობილი, პენსილვანია, ფუკუშიმო) იწვევს დიდ ინტერესს ფოტოენერგეტიკისადმი.

ენერგეტიკაში ნახევარგამტარული ფოტოგარდამქმნელების ფართო ჩანერგვის შეფერხების მთავარი მიზეზი არის მათ მიერ გამოიმუშავებული ელექტროენერგიის მაღალი ფასი (4.20\$/ვტ). ამ პრობლემის გადაწყვეტა პირველ რიგში დაკავშირებულია ფოტოელექტრულ გარდამქმნელების ძირითადი აქტიური შემადგენელის - ნახევარგამტარული მასალების ტექნოლოგიის განვითარებასთან. ამ მასალებს შორის სილიციუმი დღეს ერთადერთი ძირითადი და პრაქტიკულად ფართოდ გამოყენებადი მასალაა მზის ელემენტებში. ხოლო ფოტოელემენტების ეფექტურობა მთლიანად დამოკიდებულია სილიციუმის სისუფთავეზე. მინარეგების შემცველობის მიხედვით რაფინირებულ სილიციუმს უკავია შუალედური საფეხური მეტალურგიულ და "მზიური" გრადაციის სილიციუმებს შორის. ეს ის მეტალურგიული პროცესია, რომელიც საშუალებას მოგვცემს გაწმენდოთ "მზიური" გრადაციის სილიციუმი ჩვენთვის მისაწვდომი იაფი მეტალურგიული სილიციუმიდან. ეს ნიშნავს ელექტრორეაქციულ ლუმენში კარბოთერმული აღდგენით მიღებულ მეტალურგიული სილიციუმის ხარისხის მნიშვნელოვან გაზრდას. მინარეგები, რომელნიც თანმხლებია მეტალურგიული სილიციუმის დამუშავების პროცესისა, დამოკიდებულებაა საწყისი მასალის ხარისხზე. ნახშირბადიანი აღმდგენელი ჩვეულებრივ შედგება ნახშირისაგან (75–80%), ნავთობის კოქსისაგან (8–10%) და ქვანახშირისაგან (13–14%) [1]. მეტალურგიულ სილიციუმში კაზმიდან გადადიან Al, Ca, Mg და სხვა მინარეგები. პირდაპირი მადანთერმული აღდგენის მეთოდი ძალიან საინტერესოა, როგორც უმცირესად ეკოლოგიური უსაფრთხო და "მზიური" სილიციუმის მიღების მარტივი და იაფი პროცესის პირველი საფეხური. მაგრამ ზესუფთა ნელეული მასალის გამოყენებაც კი არ იძლევა საჭირო სისუფთავის სილიციუმის მიღების საშუალებას. მიღებული მეტალურგიული სილიციუმი არ ვარგა ნახევარგამტარი ხელსაწყოს შესაქმნელად.

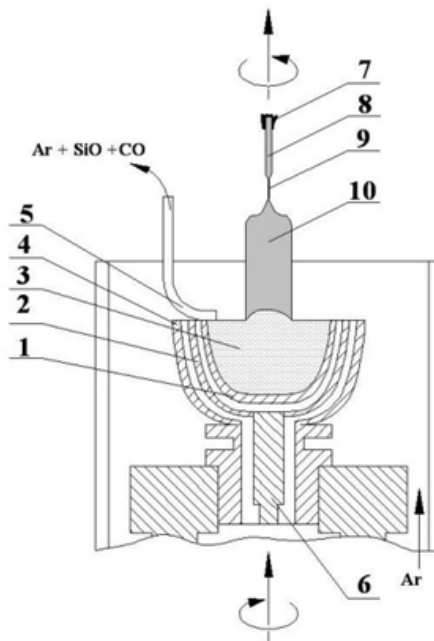
მინარეგებისათვის დადგენილია ზღვრული დასაშვები კონცენტრაციები, რომლებიც განაპირობებენ ფოტოელემენტის დეგრადაციის ზღვრულს [2,3]. მეტალურგიული სილიციუმის გაწმენდის მეთოდები გამოირჩევა მაღალი თვითღირებულებით და ეკოლოგიურად სასიფათო მასალების გამოყენებით [4-13]. დღეს "მზიური" სილიციუმის მიღების მეთოდების დამუშავება ხდება ისეთი მიმართულებებით, როგორცაა ტრადიციული მეთოდების სრულყოფა, სილიციუმის პირდაპირი მიღება გამწმენდი აირადი ფაზის გარეშე და იაფი მეტალურგიული სილიციუმის რაფინირება.

ამიტომ წარმოდგენილი სამუშაოს მიზანია გამოკვლევულ იქნას მეტალურგიული სილიციუმის რაფინირების პროცესის შესაძლებლობა პირდაპირ ნაღვრიდან სილიციუმის ამოწვევის მეთოდის

გამოყენებით. ეს მეთოდი საინტერესოა იმით, რომ ერთ დანადგარზე შეთავსებული იქნება ერთდროულად სილიციუმის რაფინირება და შემდგომ მიზნობრივი "მზიური" ხარისხის სილიციუმის მიღება.

### ექსპერიმენტული ნაწილი

ტექნიკური სილიციუმის გაწმენდა მინარევებისაგან განხორციელდა მდნარიდან ამოწვევით ჩოხრალსკის მეთოდით [14] მოდერნიზებულ ვაკუუმურ დანადგარ C-984-ის ფუძეზე. ტექნოლოგიური ნაწილის ძირითადი კვანძია მუშა კამერა, რომლის სქემა წარმოდგენილია სურ.1-ზე. მუშა კამერის ქვედა ნაწილში მოთავსებულია გრაფიტის ქვესადგამი (2) სითბური ეკრანებით, რომელშიც თავსდება კვარცის ტიგელი (1). გრაფიტის ქვესადგამი და დედამდნარის შემცველი ტიგელი შეიძლება ერთად ვაბრუნოთ ღერძის (6) ირგვლივ და გადავაადგილოთ ვერტიკალურად საჭირო ტემპერატურული პირობების შესარჩევად.



სურ. 1. ტექნიკური სილიციუმის კრისტალების მისაღები ვაკუუმური დანადგარის სქემა:

1-კვარცის ტიგელი; 2-გრაფიტის ქვესადგამი; 3-ნადნობი; 4-მახურებელი; 5-გაზგამწოვი მოწყობილობა; 6-ტიგელის ღერძი; 7- მადეღბლის გადამტანი ჭოკი; 8-მადეღბელი; 9-კრისტალის ყელი, 10-სილიციუმის კრისტალი.

გრაფიტის ქვესადგამის და კვარცის ტიგელის ბრუნვის მექანიზმი მოთავსებულია დანადგარის ქვედა ნაწილში, მუშა კამერის ქვეშ. ჭოკზე (7) მაგრდება მადეღბელი (8) სპეციალურად დამზადებული გრაფიტიდან მადეღბელის დამჭერის მეშვეობით. კამერის თავში (თავსახური) მოთავსებულია მადეღბლის გადამტანი ჭოკის (7) ბრუნვის და მოძრაობის (აწევის და დაწევის) მექანიზმები. ჭოკის ბრუნვა შეიძლება ვაკუუმურ ფარგლებში, ვერტიკალური გადაადგილების სიჩქარე კი 0-1 მმ/წუთით.

სამუშაო კამერაში ჩართულია გაზგამწოვი მოწყობილობა (5). ქიმიური რეაქციის აირადი პროდუქტები გრაფიტიდან და ტიგელიდან აკრავს დედამდნარის ზედაპირს, ნაწილობრივ იხსნება მასში და აბინძურებს მას. გაზგამწოვი მოწყობილობა დნობის პროცესში ქიმიური რეაქციის პროდუქტებს წარმოქმნისთანავე გამოდევნის სამუშაო კამერიდან.

კამერის შიდა მოცულობაში შეღწევა უზრუნველყოფილია კარებით, რომელიც იხურება ჰერმეტიკულად და აქვს სათვალთვალო ფანჯარა. კამერის ქვედა ნაწილი მიერთებულია ვაკუუმ-აირის გამანაწილებელ სისტემასთან.

დნობები ჩატარებულია ინერტული აირის - არგონის გარემოში 0.5 ატმოსფეროს წნევის ქვეშ. წინასწარ დანადგარი გამოიტუმბებოდა  $10^{-4}$  მმ ვერცხლისწყლის სვეტამდე. ამის შემდეგ არგონის ნელი ნაკადით ხდება დანადგარის გარეცხვა და ბოლოს დანადგარი ივსება არგონით სათანადო

წნევამდე. დანადგარზე დენის მიწოდებისას და სათანადო ტემპერატურის მიღწევის შემდეგ ირთვება გაზგამწოვი მოწყობილობა. ინერტული გაზის მიწოდება და გაწოვა რეგულირდება ისეთნაირად, რომ სამუშაო კამერაში გაზის წნევა ექსპერიმენტის მიმდინარეობის პერიოდში მუდმივად რჩება 0,5 ატმოსფეროს დონეზე.

ტემპერატურის რეგულირებით 1430-1500°C ფარგლებში ერთდროულად ამოტუმბვით და არგონის წნევის ქვეშ (0.5ატმ) ხდება სილიციუმის გაწმენდა მინარევების ძირითადი მასისაგან. ნაღობი კვარცის ტიგელში გადადის მყარ მდგომარეობაში ნელი გაციებით 2°C-ით წუთში. ის მინარევები რომლებიც არ აქროლდნენ ამოწვევის პროცესში, განაწილების კოეფიციენტის მიხედვით გადაწილდება კრისტალის თავში და ბოლოში. საწყის მასალად შევარჩიეთ ტექნიკური სილიციუმში KP-1 მარკის სილიციუმის 98 წონ.%-ით და 2% მინარევების ნაკრებით.

სილიციუმის სისუფთავის დასადგენად გამოყენებული იყო, ემისიურ-სპექტრული ანალიზი გამოსხივების რკალური აგზებით და რენტგენოსპექტრული მიკროანალიზი.

### მიღებული შედეგები და განხილვა

მეტალურგიული სილიციუმის მინარევებისაგან გაწმენდის მიმართულება შეიცავს რამოდენიმე პროცედურას მინარევების განსხვავებული თვისებების გამო. წარმოდგენილ სამუშაოში მეტალურგიული სილიციუმის რაფინირების პროცესის განსახორციელებლად გამოკვლეულ იქნა ნაღობიდან სილიციუმის ამოწვევის მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობა. მეთოდს საფუძვლად უდევს ლითონური მინარევების სეგრეგაცია გამყარებისას. მიმართული კრისტალიზაცია არის ეფექტური მეთოდი ლითონური მინარევების მოსაცილებლად გაღობილი სილიციუმიდან. ეს განპირობებულია იმით, რომ ლითონების წონასწორული განაწილების კოეფიციენტები მყარ და თხევად ფაზებს შორის არის ძალიან მცირე [15-17].

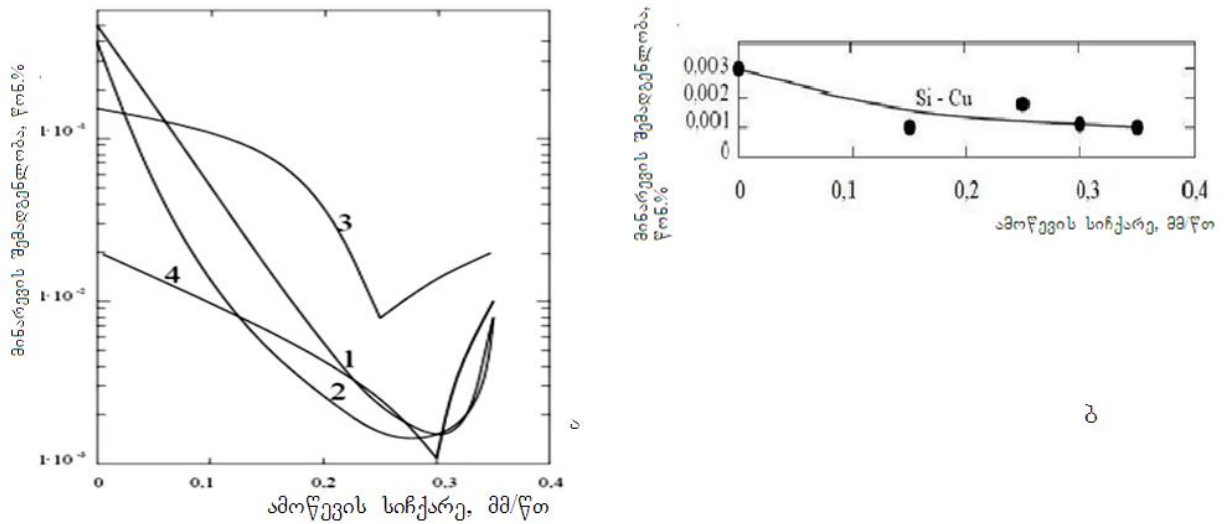
გაწმენდის პროცესები მიმართული გამყარებისას. მეტალურგიული სილიციუმის ნაღობიდან ამოწვევის მეთოდით, გაწმენდის შემდეგ ექსპერიმენტულ ნიმუშებში ქიმიური შემადგენლობის მონაცემები, რომლებიც დადგენილი იყო რენტგენოსპექტრული მიკროანალიზატორით და ემისიურ-სპექტრული ანალიზით, მოცემულია ცხრილში 1 და სურ. 1-ზე. სილიციუმის ნიმუშები ამოწვეული იყო სხვადასხვა სიჩქარით - 0.15-0.35 მმ/წთ ფარგლებში (ცხრ. 1).

ცხრილი 1. სილიციუმის ექსპერიმენტული ნიმუშების მახასიათებლები

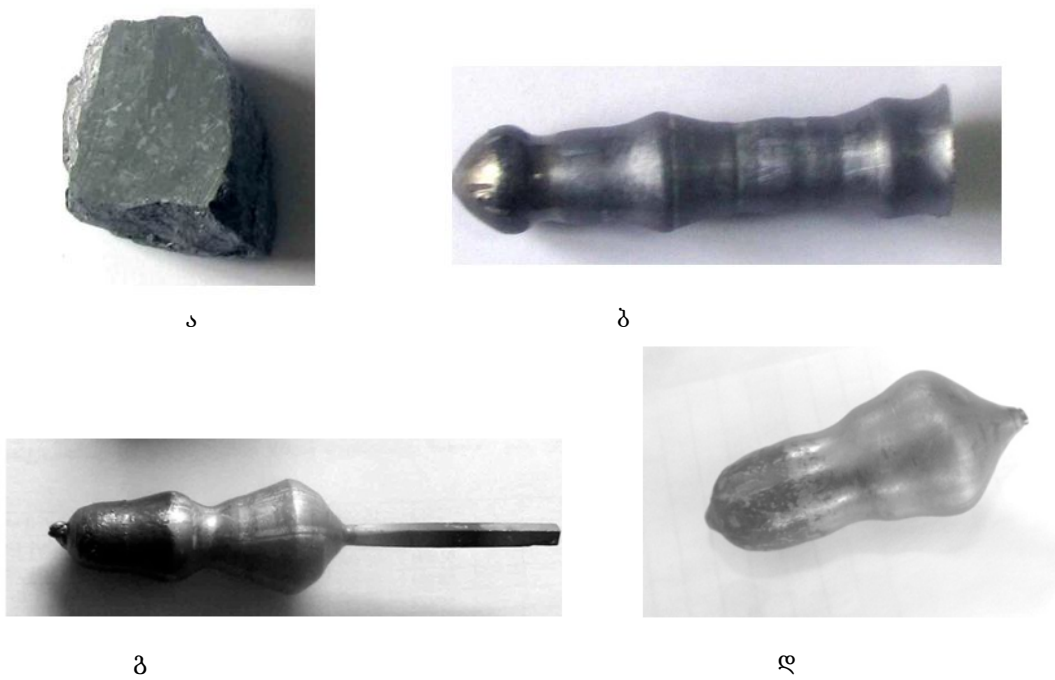
ნიმუშები	მინარევის შემადგენლობა, წონ.%									Si-ის ამოწვევის სიჩქარე, მმ/წთ
	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Ti	Cu	
KP-1	98.30	0.40	0.02	0.3	0.5	0.04	0.02	0.15	0.003	
1	99,930	0,003	0,040	-	0,020	-	-	0,010	0,001	0,15
2	99,992	0.001	0.001	-	0.002	-	-	0.005	-	0.25
3	99,800	0,003	0.003	-	0,050	-	-	0,120	0,002	0,25
4	99,980	0.002	0.002	-	0.001	-	-	0.014	0.001	0.3
5	99,950	0.005	0.010	-	0.005	-	-	0.030	0.001	0,35

ცხრ. 1 და სურ. 1-დან ჩანს, რომ ამოწვევის ყველა გამოყენებულ სიჩქარეზე, ამოწვევის შემდეგ სილიციუმი იწმინდება უმრავლესი მაგნი მინარევისაგან და ხდება მათი განდევნა კრისტალის ბოლო ნაწილში. ვაყოვნებთ რა ნაღობს ინერტული აირის ატმოსფეროში ნაღობი იყოფა ქვედა - წიდის და ზედა - სილიციუმის ფენად. ეს კარგად ჩანს სურ.2-დან, თუ როგორაა გაბინძურებული კრისტალის ბოლო ნაწილი (მუქი ფერის) და მცირდება კრისტალის ამოწვევის სიჩქარის გაზრდით.

მეტალურგიული სილიციუმის გაწმენდისას მინარევის ნაკრებიდან Ca, Mn, Ni მინარევების რაოდენობა ამოწვევის შემდეგ ისე შემცირდა (<0.001წონ%), რომ სცილდება განსაზღვრის მეთოდების გამოყენების ფარგლებს. მინარევები სილიციუმში სხვადასხვა ფიზიკური თვისებების გამო ექვემდებარებიან გაწმენდის პროცედურას განსხვავებული მექანიზმებით, მაგრამ ამჟღავნებენ ერთნაირ დამოკიდებულებას ამოწვევის სიჩქარისადმი.



**სურ. 1.** სილიციუმის ექსპერიმენტული ნიმუშებში მანე მინარეგების შემაღენლობის ცვლილება მიმართული გამყარების პროცესში ნაღობიდან ამოწვევისას ამოწვევის სიჩქარეზე დამოკიდებულებით. ა) 1-Fe; 2- Al; 3-Ti;4-Mg; ბ) Cu.



**სურ. 2.** მეტალურგიული Si KP-1 (ა) და Si-ის კრისტალები მიმართული კრისტალიზაციით გაწმენდის შემდეგ ამოწვევის სხვადასხვა სიჩქარით, მმ/წთ: ბ) 0.15; გ) 0.25; დ) 0.3.

ექსპერიმენტულმა შედეგებმა გვიჩვენა, რომ ამოწვევის სიჩქარე ძლიერ გავლენას ახდენს გაწმენდის ხარისხზე. სილიციუმის ამოწვევის სიჩქარის ზრდით გაწმენდის ეფექტურობა იზრდება. ოპტიმალური გაწმენდის ეფექტი მიიღება 0.30მმ/წთ ამოწვევის სიჩქარეზე.

სილიციუმში მინარეგებს Mg, Mn, Cu, Fe, Ni, Ti-ს აქვთ საკმაოდ მცირე  $10^{-4}$ - $10^{-6}$  რიგის განაწილების კოეფიციენტი და ამიტომ მათგან გაწმენდა ხდება ძირითადად სეგრეაციით. რაც შეეხება გაწმენდას მინარეგების აორთქლებით ცნობილია, რომ მინარეგის რაოდენობა (m), რომელიც ორთქლდება ნაღობის ღია ზედაპირის ერთეულიდან (ტიგელის კედლებიდან მოლეკულების არეკვლის გათვალისწინებით) ტოლია:

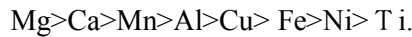
$$m = \beta P(M/2\pi RT)^{1/2} \quad (1),$$

სადაც  $P$  – მინარევის ორთქლის წონასწორული წნევა,  $M$  – მინარევის მოლეკულარული წონა,  $R$  – არის მუდმივა,  $T$  – დნობის ტემპერატურა,

$$\beta = 156,6\{a/[1+(a/d)]\} \quad (2)$$

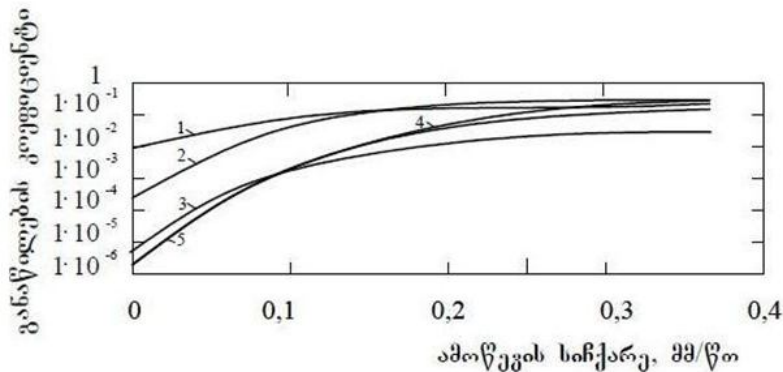
სადაც,  $\alpha$  – კონდენსაციის კოეფიციენტი,  $d$  – ტიგელის დიამეტრი,  $l$  – ტიგელის კელეების სიმაღლე ნაღობის თავზე.

გაწმენდა აორთქლებით უფრო ეფექტურია იმ ელემენტებისათვის, რომელთა ორთქლის წნევა აღემატება სილიციუმის ორთქლის წნევას. სილიციუმიდან უფრო ადვილად ქროლავს ის მინარევი, რომელსაც აქვს უფრო მაღალი ორთქლის დრეკადობა სხვა დანარჩენი თანაბარი პირობების დროს. მინარევის და სილიციუმის ორთქლის დრეკადობის შეფარდება განსაზღვრავს მინარევის და სილიციუმის განცალკავების ხარისხს. ამ თანაფარდობებიდან გამომდინარე, შეიძლება დავყოთ მინარევები და ვივარაუდოთ, რომ სილიციუმის ნაღობის გაწმენდა უფრო აქროლადი მინარევებისაგან მცირდება რიგში



Al და Ca მინარევების განაწილების წონასწორული კოეფიციენტები ( $k_0$ )  $2.0 \cdot 10^{-3}$  და  $8.0 \cdot 10^{-3}$  შესაბამისად არ არის საკმარისად მცირე იმისთვის, რომ მათგან გაწმენდა მოხდეს მიმართული კრისტალიზაციის გაწმენდის კანონზომიერებით. მაგრამ Al-ის და Ca-ის ნაჯერი ორთქლის წნევა ბევრად აღემატება სილიციუმისას. ასე რომ, მათი განდევნა შეიძლება ნაღობის ზედაპირიდან აირად ფაზაში მაღალ ტემპერატურებზე და შემდეგ გაზგამწოვი მოწყობილობით.

**განაწილების კოეფიციენტი მიმართული გამყარებისას.** როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ სილიციუმის კრისტალების ამოწვევისას მინარევები გადანაწილებიან კრისტალსა და ნაღობს შორის გარკვეული თანაფარდობით და ეს პროცესი ხასიათდება მინარევის განაწილების კოეფიციენტით ( $k$ ) მყარ და თხევად ფაზებს შორის. სილიციუმში უმრავლესი მინარევის წონასწორული განაწილების კოეფიციენტი  $k_0 < 1$ . როგორც ფორმულა (1)-დან ჩანს,  $k$  პირველ მიახლოებაში დამოკიდებულია პროცესის ჩატარების პირობებზე: არის კრისტალის ზრდის სიჩქარის და ბრუნვის რიცხვის (ნაღობის არევის პირობები) ფუნქცია. ჩვენი ექსპერიმენტული ნიმუშებისათვის სილიციუმში დადგენილი მინარევის შემადგენლობის საფუძველზე გამოთვლილი იყო ეფექტური განაწილების კოეფიციენტი. განაწილების კოეფიციენტის დამოკიდებულება სილიციუმის კრისტალის ამოწვევის სიჩქარესთან წარმოდგენილია სურ.3-ზე.



**სურ. 3.** Si-ში მინარევების განაწილების კოეფიციენტის ცვლილება მიმართული გამყარების პროცესში ამოწვევის სიჩქარეზე დამოკიდებულებით. მინარევები: 1-Al; 2-Cu; 3-Fe; 4-Mg; 5-Ti.

ამოწვევის სიჩქარე 0მმ/წთ ეკუთვნის "წონასწორობას", პრაქტიკულად ძალიან დაბალ ამოწვევის სიჩქარეს. განსაზღვრული ამოწვევის სიჩქარისთვის  $k$  ხდება დამოკიდებული ამოწვევის სიჩქარეზე (ე.წ. ეფექტური განაწილების კოეფიციენტი) და უახლოვდება 1-ს ძალიან მაღალი სიჩქარეებისათვის (როცა პროცესში ჩაირთვება სწრაფად გადაადგილებული გამყოფი ფაზა) [18]. როგორც სურ.3-დან ჩანს სილიციუმის ძირითადი მინარევის ეფექტური განაწილების კოეფიციენტი აკმაყოფილებს  $k_0 \leq k \leq 1$  უტოლობას, იზრდება ამოწვევის სიჩქარის ზრდასთან ერთად და უახლოვდება ერთს. ეს შედეგი თანხმობაშია ბარტონ-პრიმა სლიხტერის თეორიასთან [19]. ამ თეორიის თანახმად როცა, მინარევის წონასწორული კოეფიციენტი  $k_0 < 1$ , კრისტალიზაციის სიჩქარის შემცირებისას ეფექტური განაწილების კოეფიციენტი უნდა შემცირდეს.

კრისტალების ამოწვევის პროცესში ჩოხრალსკის მეთოდით ხდება მინარეების თანდათანობით დაგროვება ნაღობში ყველა მინარეისთვის, რომლებისთვისაც  $k_0 < 1$ , მინარეის უკან დახვევის გამო ნაღობში კრისტალიზაციის ფრონტიდან. შესაბამისად მინარეის კონცენტრაცია უშუალოდ ზრდად ზედაპირთან აღემატება კონცენტრაციას ნაღობის მოცულობაში. ამიტომ  $k > k_0$  და კრისტალის ზრდის პროცესში ხდება ნაღობის პროგრესული გამდიდრება მინარეებით მყარ ფაზაში მისი ცუდი ხსნადობის გამო.

ამ ფაქტს აქვს დადებითი და უარყოფითი მხარე. დადებითი მხარეა, რომ კრისტალი უფრო სუფთაა, ვიდრე თხევადი ფაზა და კრისტალის ამოწვევა არის გასუფთავების მეთოდი. ამიტომ ჩვენ ყოველთვის ვიცილებთ კრისტალის ქვედა ნაწილს, სადაც ყველა მინარევი კონცენტრირდება. გამყარების შემდეგ ყველა მინარევი გადადის მყარ ფაზაში. ეს განსაზღვრავს უარყოფით მხარეს: ძნელია მინარეის შემადგენლობის ერთგვაროვანი განაწილების მიღწევა კრისტალის გასწვრივ. ჩვენს შემთხვევაში სეგრეგაციას აქვს დიდი ეფექტი და ის ძლიერ მგრძობიარეა ამოწვევის სიჩქარისადმი (სურ. 2).

**გაწმენის ეფექტურობა.** ცხრ.2 გვიჩვენებს, რომ სილიციუმი გაიწმინდა უმრავლესი მინარეისაგან ეფექტურად 1.5-3 რიგით. სილიციუმის შემცველობა 99,99 წონ% მინარეის ჯამური შემცველობა  $10^{-2}$  წონ% ცდომილების ფარგლებში. მიღებული პარამეტრები ახლოსაა იმ პარამეტრებთან, რომლებიც საჭიროა მზის ელემენტის შესაქმნელად.

**ცხრილი 2.** სილიციუმის ექსპერიმენტული ნიმუშების გაწმენის ეფექტურობა, %

ნიმუშები	ინარეები								Si-ის ამოწვევის სიჩქარე, მმ/წთ
	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Ti	Cu	
1	99	0	100	98	100	100	93	67	0,15
2	99,7	95	100	99,6	100	100	97	100	0,25
3	99	85	100	90	100	100	20	33	0,25
4	99,5	90	100	99,8	100	100	90	67	0,3
5	98.7	50	100	99	100	100	80	67	0,35

### დასკვნა

ამრიგად, ნაღობიდან სილიციუმის ამოწვევის მეთოდის გამოყენებისას წარმოიქმნება 2 ან მეტი სილიციუმის და წილის სითხის ფენები, რომლებიც განსხვავდება სიმკვრივით და ხდება სილიციუმის გაწმენდა Fe, Al, P, Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Ti მინარეებისაგან განსხვავებული მექანიზმებით ან მათი კომბინაციით. თუ რომელი მექანიზმით განიღვრება მინარეები ეს დამოკიდებულია მათ ქიმიურ თვისებებზე, განაწილების კოეფიციენტზე თხევად და მყარ ფაზებს შორის, აქროლადობის ხარისხზე, ორთქლის დრეკადობაზე, დნობის ტემპერატურაზე, ხვედრითი წონაზე და სხვა თვისებებზე.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Фалькевич Э.С., Пульнер Э.О., Червоный И.Ф. Технология полупроводникового кремния. – М.: Металлургия, 1992–408 с
2. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: Пер. с англ. // М. Мир.1984. 475 с.
3. Adel Ben Arab. Votovoltaic properties and high efficiency of preferentially doped polysilicon solar cells //Solid State Electron. - 1995. -№ 8. - P.1441-1442.
4. ლ. გაბრიჭიძე, ე. ხუციშვილი, ნ. ქობულაშვილი, ნ. ხუციშვილი, თ.გივიტაშვილი, რ. ხარატი, ნ. კეკელიძე. საქმეცნ. ეროვნული აკადემიის მაცნე.ქიმიის სერია.2013, №4.
5. Kazuhiro H., Kenkichi Y., Yasuhiko S., Yoshihide K.,Matao A. Pat-ent of Japan. № 08-288219. Publ. 26.05.1998.
6. Maijer D.M., et al. Materials Science and Engi-neering. A 390 (2005). P. 188–201.
7. J.C.S. Pires, et al. Solar Energy Materials & Solar Cells 79 (2003).P. 347–355.
8. Патон Б.Е., и др. Электроннолучевая плавка. – К.: Наукова думка,1997. – 264
9. Steve Hudelson, Bonna K. Newman, Sarah Bernardis, David P. Fenning, Mariana I. Bertoni, Matthew A. Marcus, Sirine C. Fakra, Barry Lai, and Tonio Buonassisi Adv. Mater. 2010, 22, 3948–3953



10. I.С.Марончук, Т.Ф.Кулюткина, I.I.Марончук, Ф.Л.Комар. Спосіб очищення металургійно-гокремнію / UA Патент № 84653, 2007 р.
11. Марончук I.С., Кулюткина Т.Ф., Марончук I.I. Алюмотермічний спосіб одержання кремнію високого ступеня чистоти / UA Патент № 90286, 2007 р.
12. Ю.В.Реков, И.Ф.Червоный, С.Г.Егоров, О.А.Кисарин, Р.Н.Воля р.Восточно-Европейский журнал передовых технологий 3/5( 51 ) 2011
13. Кузакова Н.И., Немчинова Н.В., Красин Б.А. "Современные проблемы науки и образования" №6 часть 3, 2007 .
14. А.Я.Нашельский.Монокристаллы полупроводников.изд.Металлургия,1978, с199.
15. С.С.Горелик, М.Я.Дашевский Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.
16. В.С.Земсков.Физико-химические основы легирования полупроводников.изд.Наука, Москва,1967,365 с.
17. Trumbore FA. *Bell Syst Tech J* ,v.39p.205-33,1960
18. M.A. Martorano, Ferreira Neto JB, Oliveira TS, Tsubaki TO.*Mater Sci Eng* ,B;176:217-26.
19. J.A. Burton, R.S.Prim, W.P. Slichter // *J. Chem.Phys*,v.. 21, №1. p. 1987–1991,1953.

### REMOVAL OF IMPURITIES FROM METALLURGICAL SILICON BY CRYSTAL PULLING FROM MELT

Leonti Gabrichidze, Elza Khutsishvili, Nana Kobulashvili, Nunu Khutsishvili\*, Teimuri Gigitashvili, Ramaz Kharati, Gulnara Urushadze, Iago Kupreishvili, Nodar Kekelidze  
*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*  
*\*Georgian Technical University*

#### SUMMARY

The process of purification of metallurgical –grade silicon KP-1 with 98 Siwt % and 2% of unwanted Fe, Al, P, Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Ti impurities is considered. Because of small values of impurities segregation coefficient ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$ ) in Si for purifying of technical silicon we applied a method based on segregation of impurities at solidification - Czochralski crystal pulling from melt. By X-ray spectral microanalyzer and emissive spectral analysis the content of contaminating impurities before and after purification and purification efficiency have been established. It has been shown, that pulling speed has a big influence on the quality of purification. With pulling speed increase the purification efficiency grows. Technical silicon has been purified effectively up to ~99.99 wt %.

### УДАЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ВЫТЯГИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСПЛАВА

Л.Л.Габричидзе, Э.В.Хуцишвили, Н.В.Кобулашвили, Н.Т.Хуцишвили\*, Т.Т.Гигиташвили, Р.Г.Харати, Г.Г.Урушадзе, И.Г.Купреишвили, Н.П.Кекелидзе  
*Институт металлургии и материаловедения им. Фердинанда Тавадзе*  
*\*Грузинский технтический университет*

#### РЕЗЮМЕ

Рассмотрен процесс очистки металлургического кремния марки KP-1 с 98 вес %Si и 2% нежелательных примесей Fe, Al, P, Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Ti. Из-за малой величины коэффициента распределения примесей в кремнии ( $10^{-4}$ - $10^{-6}$ ) для очистки технического кремния мы применили метод основанный на сегрегации примесей в кремнии при затвердевании-метод Чохральского, вытягивание кристаллов из расплава. Содержание неконтролируемых примесей и эффективность очистки был установлен на рентгеноспектральном анализаторе и эмисионным спектральным анализом. Было показано, что скорость вытягивания оказывает большую роль на качество очистки. С увеличением скорости вытягивания эффективность очистки увеличивается. Технический кремний был очищен до ~99.99 вес % Si.



ქიმიური ტექნოლოგია

სალანჩე ტყავების თერმომდგრადობა

ნატო ლომთაძე

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

სალანჩე ტყავების თერმომდგრადი თვისებები ხასიათდებიან ჰიგროთერმული მდგრადობით და შედეგების ტემპერატურით. ამ მაჩვენებლების განსაზღვრა ხდებოდა [1] ცნობილი მეთოდის მიხედვით. შედეგები ნაჩვენებია ცხრილებში 1 და 2.

ცხრილი №1. სალანჩე ტყავების ჰიგროთერმული მდგრადობა

ვარიანტის №	პოლიმერის შეყვანის სტადია	შეყვანილი პოლიმერი	სველი 60 <sup>0</sup> C გახურებული ტყავის ნიმუშების გახლეჩვისას საშ. დატვირთვა, კგ.	გაუსურებული ტყავის ნიმუშების გახლეჩვისას საშ. დატვირთვა კგ.	ჰიგროთერმული მდგრადობა	
					%	დაუმუშავებელი %
1	დათრიმლვამდე	პოლიმეთილაკრელატის წყლის დისპერსია.	132	128	103	98
2	„-“	ქლოროპრენის თანაპოლიმერის მეთილმეთაკრელატით წყლის დისპერსია.	133	122	109	105
3	„-“	ქლოროპრენის თანაპოლიმერი ვინილაცეტატით წყლის დისპერსია.	135	143	95	90
4	„-“	წყალში ხსნადი არასრული კონდენცირებადი მელამინოფორმალდეჰიდის ფისები.	152	142	107	108
5	„-“	წყალში ხსნადი სრულად კონდენცირებადი დიციანამინის ფისი.	154	153	101	99
6;9	არ შეყვანილა	—				
8	დათრიმლვის შემდეგ	პოლიურეთანის ფისი ორგანული გამხსნელებით.	142	154	92	89
10	„-“	წყალში ხსნადი არასრული კონდენცირებადი მელამინოფორმალდეჰიდის ფისები.	133	131	102	99
11	„-“	წყალში ხსნადი სრულად კონდენცირებადი დიციანამინის ფისი.	149	135	111	108
12	წრიული დათრიმლვის შემდეგ		168	166	101	99

ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ სალანჩე ტყავების დამუშავება მაღალმოლეკულური შენაერთებით არ ამაღლებს ტყავის ჰიგროთერმულ მდგრადობას. აღნიშნულ მაჩვენებელზე გავლენას არ ახდენს არც მაღალმოლეკულური შენაერთების მასალაში შეყვანის დრო.

როგორც ცნობილია ტყავები, რომლებიც დამუშავებულია მაღალმოლეკულური ნაერთებით, ხასიათდებიან უფრო დაბალი ჰიგროთერმული მდგრადობით, ვიდრე დაუმუშავებელი ტყავები. მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როცა თერმული დამუშავება ინარჩუნებს მიღწეულ ფიქსაციას წყლით (ვარიანტი 4) ან მიმდინარეობს დამატებითი ფიქსაცია ფისით და მთრიმლავებით (ვარიანტი 7), რომლებიც ახდენენ შედეგების ტემპერატურის ზრდას

(ცხრილი 1 და 2), მიიღწევა გამგლევი დატვირთვის რამდენადმე გაუმჯობესება და ჰიგროთერმული მდგრადობის გაზრდა.

ცხრილი №2. სალანჩე ტყავების შედუღების ტემპერატურა

ვარიანტის №	პოლიმერის შეყვანის სტადია	შეყვანილი პოლიმერი	50 <sup>0</sup> C წყლის გახურების სიჩქარის დროს შედუღების ტემპერატურა, <sup>0</sup> C			
			ჰიგროთერმულ დაბრუნებად	საკონტროლო, %	ჰიგროთერმული დაბრუნების შემდეგ	საკონტროლო, %
1	დათრიმლვამდე	პოლიმეთილაკრელატის წყლის დისპერსია.	93	96	90	95
2	„-“	ქლოროპრენის თანაპოლიმერის მეთილმეთაკრელატით წყლის დისპერსია.	99	103	95	100
3	„-“	ქლოროპრენის თანაპოლიმერი ვინილაკეტატით წყლის დისპერსია.	96	99	93	98
4	„-“	წყალში ხსნადი არასრული კონდენცირებადი მელამინოფორმალდეჰიდის ფისები.	92	95	94	98
5	„-“	წყალში ხსნადი სრულად კონდენცირებადი დიციანამინის ფისი.	97	100	93	98
6;9	არ შეყვანილა	–				
8	დათრიმლვის შემდეგ	პოლიურეთანის ფისი ორგანული გამხსნელებით.	110	113	96	101
10	„-“	წყალში ხსნადი არასრული კონდენცირებადი მელამინოფორმალდეჰიდის ფისები.	101	104	101	106
11	„-“	წყალში ხსნადი სრულად კონდენცირებადი დიციანამინის ფისი.	99	102	100	104
12	წრიული დათრიმლვის შემდეგ		88	90	105	111

ქლოროპრენის თანაპოლიმერის დისპერსიის დაბრუნების შემთხვევაში მეთილაკრელატით (ვარიანტი 2), მომატებულია გამგლევი დატვირთვის მაჩვენებელი, რაც დამოკიდებულია თანაპოლიმერის მაღალი ადგილით ტყავის სტრუქტურულ ელემენტებთან.

პოლიმერების შეყვანას ქრომირებულ ნახევარფაბრიკატში დათრიმვლამდე, ქიმიური გარემოსაგან დამოკიდებულებით, მიყვარათ შედუღების ტემპერატურის დაცემასთან, იმ ტყავებთან შედარებით რომლებიც არ არიან დაბრუნებული პოლიმერით. ცხადია ეს დაკავშირებულია იმით, რომ შეყვანილი პოლიმერები წინააღმდეგობას უწევს ორგანული მთრიმლაგების ქიმიურ კავშირებს.

შედუღების ტემპერატურით ტყავში მაღალმოლეკულური შენაერთების შეყვანა დათრიმლვის შემდეგ ახდენენ გავლენას პოლიმერის ქიმიურ გარემოზე. შედუღების ტემპერატურის გაზრდა 13<sup>0</sup>C-ით შეიძინევა პოლიურეთანის ფისით ტყავის დაბრუნების დროს (ვარიანტი 8). ეს დაკავშირებულია მისი მაღალი რეაქციული შესაძლებლობით წყალბადური კავშირების ხარჯზე და იზოციონატურ ჯგუფში ფისის რაოდენობაზე [2].

ამინოფისით დაბრუნების დროს (ვარიანტი 10,11) შედუღების ტემპერატურის გაზრდა დაკავშირებულია ტყავის ქსოვილის დამატებით ფიქსაციასთან, განივი მოლეკულათშორისი კავშირების წარმოქმნის ხარჯზე [3].

მაღალმოლეკულური შენაერთებით დაბრუნებული ტყავის შედუღების ტემპერატურის გაზრდამ, შეიძლება გავლენა მოახდინოს მის გახურების სიჩქარის აბსოლუტურ სიდიდეზე, რაც დაკავშირებულია ტყავის სტრუქტურული ელემენტების ირგვლივ პოლიმერის წყალგაუმტარი გარსაკრების წარმოქმნასთან.

ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე შედეგების ტემპერატურის განსაზღვრა მიმდინარეობდა გაზურების სინქარის სხვადასხვა მნიშვნელობების დროს: 0,5, 5, 10 და 20<sup>0</sup>C წუთში. შედეგებმა აჩვენა, რომ გაზურების სინქარის გაზრდით შედეგების ტემპერატურის აბსოლუტური სიდიდე იზრდება მაღალმოლეკულური შენაერთებით დაამუშავებული თუ დაუმუშავებელი ტყავისათვის.

მაღალმოლეკულური შენაერთების შეყვანა ქრომირებულ ნახევარფაბრიკატში დათრიმვლამდე მიმდინარეობს, როგორც წესი შედეგების ტემპერატურის დაწვეით. დათრიმვლის შემდეგ ტყავში მაღალმოლეკულური შენაერთების შეყვანისას შეინიშნება შედეგების ტემპერატურის ზრდა:

- მელამინფორმალდეჰიდური ფისით 4<sup>0</sup>C ტემპერატურაზე დაამუშავებით;
- დიციანდიამიდის ფისით 3<sup>0</sup>C ტემპერატურაზე დაამუშავებით;
- პოლიურეთანული ფისით 18<sup>0</sup>C ტემპერატურაზე დაამუშავებით.

ნაჩვენები დაკავშირებულია ტყავის ქსოვილის სტრუქტურის დამატებითი ფიქსაციით და განივი მოლეკულათშორისი კავშირების წარმოქმნით.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Титов В.Ф., Кедрин Е.А. «Кожевенно-обувная промышленность», 1969 №8, 1979 №10, 1973 №11,12.
2. Елисиева В.И. «Полимерные пленкообразователи для отделки кожи. М., Ростехиздат. 1961.
3. Страхов И.П., Санкин Л.Б. и др. «Дублением наполнение кож полимерами. М., «Легкая индустрия» 1967.
4. Зурабян К.М. Исследование в области пропитки кож хромового дубления водными дисперсиями полимеров. Док. Диссерт., МТИЛП, 1968.

### HEAT-RESISTANT PROPERTIES OF PLANTAR SKIN

Nato Lomtadze

*Kutaisi A. Tsereteli State University*

#### SUMMARY

Thermal properties of plantar skin are characterized by hydrothermal stability and svarivaniye temperature. For experiment plantar skin was are processed by high-molecular connections. It is proved that processing of plantar skin by high-molecular connections regardless of a stage of their introduction doesn't increase hydrometric stability of skin. Only the vtekh cases when heat treatment by water keeps the reached fixing or leads to additional fixing tanning and pitches, the increase in explosive loading and hanging of hygrometric stability is reached. Results determination of temperature of a svarivaniye showed that with increase in speed of heating the absolute value of temperature of a svarivaniye for the raw and processed leather increases.

### ТЕРМОСТОЙКОЕ СВОЙСТВА ПОДОШВЕННЫХ КОЖ

Н.Ломтадзе

*Государственный Университет Акакия Церетели*

#### РЕЗЮМЕ

Термическое свойства подошвенной кожи характеризуются гидротермической устойчивостью и температурой сваривания. Для эксперимента подошвенные кожи было обработанны высокомолекулярными соединениями. Доказано, что обработка подошвенных кож высокомолекулярными соединениями вне зависимости от стадии их введения не повышает гидрометрическую устойчивость кожи. Лишь втех случаях, когда термическая обработка водой сохраняет достигнутую фиксацию или приводит к дополнительной фиксации дубящих и смол, достигается увеличение разрывной нагрузки и повышение гигрометрической устойчивости. Результаты определение температуры сваривания показали, что с увеличением скорости нагрева увеличивается абсолютная величина температуры сваривания для необработанных и обработанных кож.

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

**СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТНЫЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
АНТИКОРРОЗИЙНЫХ И АНТИБАКТЕРИЦИДНЫХ БЕТОНОВ СПЕЦИАЛЬНОГО  
НАЗНАЧЕНИЯ**

Г.П.Цинцкаладзе, О.Г.Ломтадзе, М.Н.Бурджанадзе, Т.В.Шарашенидзе, В.М.Габуня,  
Н.И.Шалвашвили, В.Г.Цицишвили

*Тбмლისский государственный университет им. Ив. Джавахишвили; Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

Методом сплавления получен новый серо-цеолитный материал. Структура и адсорбционные свойства полученного материала были изучены рентгено-диффрактометрическим методом и исследованием адсорбционных свойств по парам воды. Применением серо-цеолитного материала приготовлены образцы бетона и определена их стойкость к разным культурам плесневых грибов. На основе полученных результатов, разработанный серо-цеолитный материал можно использовать как добавки цемента для получения антикоррозионных и антибактерицидных бетонов специального назначения.

В целях повышения продуктивности сельскохозяйственных животных и выработки у них высокой устойчивости к воздействию неблагоприятных факторов внешней среды, наряду с полноценным кормлением, большое значение имеет создание благоприятных гигиенических условий их содержания. Известно, что состояние микроклимата животноводческих помещений обусловлено свойствами конструкций и материалов, используемых для их строительства. В связи с этим, особое место занимает конструкция и качество пола, ввиду того, что пол является единственным элементом из ограждающих конструкций животноводческих помещений, с которым животное вступает в непосредственный контакт. Для строительства полов животноводческих помещений используются разнообразные конструкционные материалы, из которых значительное место занимает бетон на основе цемента, как в чистом виде, так и с различными добавками и наполнителями. В качестве добавок и наполнителей используются аглопирит, керамзит, латексы, битумы и другие, полимерные и химические компоненты, улучшающие те или иные свойства бетона [1,2].

В процессе эксплуатации, полы в животноводческих помещениях подвергаются суммарному воздействию разнообразных физических, химических и биологических факторов, что приводит к их разрушению. Основной причиной разрушения бетонных полов этих помещений является коррозия, которая находится в причинно-следственной связи с указанными выше факторами воздействия. В микротрещины, возникающие на поверхности бетона (под воздействием физических факторов) проникают конечные продукты жизнедеятельности животных (кал, моча), дезинфицирующие средства и микроорганизмы. Они распространяются по капиллярам и порам вглубь бетона, изменяя его функциональные и структурные характеристики, вызывая тем самым биоповреждения бетона и увеличение аллергенной опасности жилой среды для здоровья животных [3,4].

В этой связи защита конструкционных строительных материалов от разрушений, обусловленных действием микроорганизмов, повышение их эксплуатационных характеристик и долговечности, является важной проблемой, имеющей экономическое значение.

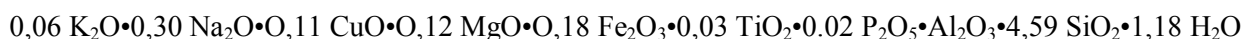
До настоящего времени разработаны и эксплуатируются составы и бетоны, устойчивые к химическим и биологическим факторам воздействия. Выявлено, что добавление в состав бетона поливинилацетатной эмульсии, фурфуrolацетона, поливинилбутирала, катапин-бактерицида, синтетических полимерных смол и других химических веществ, придают им биоцидные свойства. Вместе с тем, специфические особенности эксплуатации, в условиях животноводческих помещений, могут способствовать выделению из конструкционных материалов с различными добавками в окружающую среду химических веществ, которые влияют на организм животных, как при непосредственном контакте, так и через дыхательную и пищеварительную системы [5,6]

Настоящая работа посвящена разработке серосодержащей цеолитной добавки к цементу для получения бетона, обладающего наряду с повышенной эксплуатационной характеристикой бактерицидностью и долговечностью, а также оценке биоцидных свойств полученного бетона,

приемлемого по ветеринарно-санитарным и гигиеническим характеристикам, для использования в качестве покрытия пола в животноводческих помещениях.

Грузия богата природными цеолитами, поэтому их применение в производстве современных строительных материалов весьма перспективно [8]. Природные цеолиты представляют собой кристаллические гидратированные алюмосиликаты. Структура их кристаллической решетки содержит пустоты, которые заняты свободнодвижущимися ионами и молекулами воды. В отличие от синтетических цеолитов, природные цеолиты характеризуются вторичной пористостью, т.е. наличием мезо пор, размеры которых превышают 10 нм [7]. В качестве добавки к цементу была изучена возможность применения природного цеолита клиноптилолита (Грузия, Аспиндзское месторождение). Содержание цеолитной фазы в образцах клиноптилолита колеблется в пределах 55-65 %.

Химический (оксидный) состав изученного цеолита:



В работе [8] показано, что введение в состав цемента клиноптилолита, обработанного на нано-уровне при различных температурах, способствует улучшению его физико-химических свойств.

Для того чтобы изначально исключить коррозию бетона и ускорить время схватывания, необходимо присутствие в составе цеолита определенного количества  $\text{SO}_3$ . В обычных цеолитах количество  $\text{SO}_3$  мало. Для придания бетону антикоррозионных свойств необходимо содержание  $\text{SO}_3$  в 3-4 раза большее [9].

Ранее было показано, что можно выбрать такие природные цеолиты, которые уменьшают жизнеспособность и число контактирующих с ними микроорганизмов [10]. Следовательно, если проводить насыщение структуры таких цеолитов серой и серосодержащими соединениями (которые отличаются своими бактерицидными свойствами) можно получить такие микродобавки цемента, которые придают бетонам как антикоррозионные, так и биоцидные свойства.

Для обогащения цеолита серой, использован метод сплавления [11]. Сплавление серы с клиноптилолитом осуществлялось при температуре  $150^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Остывший расплав измельчали до желаемой фракции. Полученный материал представлял собой однородную устойчивую темно-серую массу. Структура полученного материала была изучена рентгенодифрактометрическим методом.

Внедрение аморфной массы серы в структуру клиноптилолита, вызывает определенную деформацию его структуры, на что указывают изменения интенсивности пиков в дифрактограммах (рис. 1-2).

Вероятно, в процессе сплавления происходит десорбция воды из каналов цеолита, а также миграция катионов, а их места в каналах занимают молекулы серы, что обусловило небольшие изменения структуры цеолита, хотя, основная микропористая структура клиноптилолита сохранена. На это указывает рентгенодифрактограмма образца после обработки клиноптилолита серой.

На проникновение серы в структуру цеолита указывают как наличие дополнительных полос на дифрактограммах расплава, так и исследование адсорбционных свойств по парам воды полученного материала. Исследования проводились при  $P/P_s = 0,4$ ; дегидратация же при  $250^\circ\text{C}$  в течение 110-120 часов. Если величина адсорбции исходного образца клиноптилолита составляет 3,35 ммоль/г, то для сплавленных образцов эта величина уменьшается до 2,36-2,63 ммоль/г соответственно.

Изучена возможность предотвращения развития среды, стимулирующей рост и размножение грибковой микрофлоры в бетонах, приготовленных на основе цемента с серосодержащей цеолитной добавкой. О фунгицидности бетонов, наполненных серосодержащими цеолитными добавками, судили их устойчивостью по отношению к плесневым грибам: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium natatut*, *Alternaria alterna* и *Cladosporium*. Исследования проводили по методике МУ 2.1674-97. Грибостойкость оценивали согласно ГОСТ 9.049-91 (метод № 3).

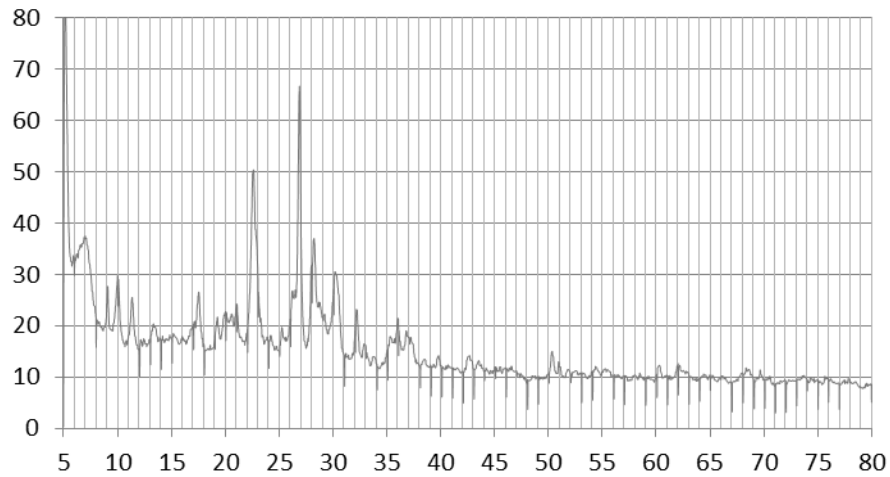


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма исходного клиноптилолита

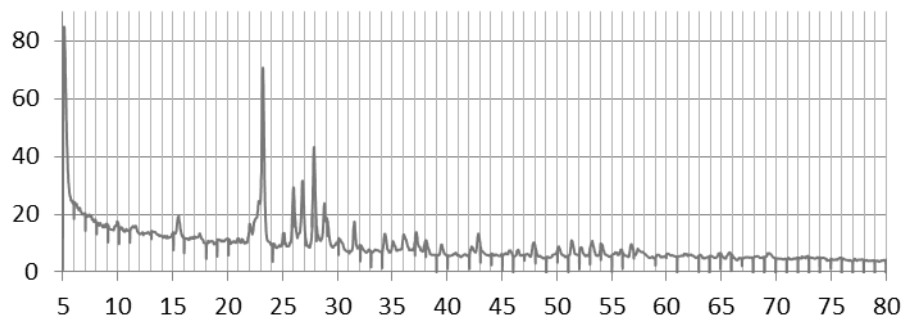


Рис. 2. Рентгенодифрактограмма серосодержащего клиноптилолита

Для инфицирования образцов готовили суспензии из культур микроскопических плесневых грибов: *Aspergillus flavus*, *Aspergillus fumigatus*, *Aspergillus niger*, *Penicillium natatut*, *Alternaria alternata* и *Cladosporium*. Для этого в пробирки, на стандартное агаризованное сусло (5 мл), в течение месяца, при температуре  $(29\pm 2)^{\circ}\text{C}$  выращивались выбранные культуры плесневых грибов. По истечении месяца, для получения суспензии, в каждую пробирку вносится по 5 мл жидкой среды Чапека-Докса, состава:  $\text{KNO}_3$  - 2 г,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  - 1 г,  $\text{MgSO}_4$  - 0,5 г,  $\text{KCl}$  - 0,5 г,  $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$  - 0,01 г, сахар - 15 г, дистиллированная вода - до 1 л. Каждой культурой грибов инфицировали по три образца.

Инфицирование образцов производили с помощью их полного погружения на 2 мин в пробирку с суспензией конидий грибов. Каждой культурой плесневых грибов заражались по 3 образца. Заряженные образцы выдерживались в боксе при температуре  $(25\pm 10)^{\circ}\text{C}$  и относительной влажности 70-80% до высыхания. Заряженные и контрольные образцы размещались в чашки Петри с увлажненной фильтровальной бумагой. Емкости с образцами помещались в эксикаторы, герметично закрывались и ставились в термостат, где инкубировались в течение одного месяца при температуре  $(29\pm 2)^{\circ}\text{C}$ . В процессе испытаний каждые 7 суток крышки эксикаторов открывали на 3 мин для доступа воздуха.

По окончании испытания образцы подвергались анализу – осмотру при освещении невооруженным глазом, затем под микроскопом и оценивались грибостойкость каждого образца по интенсивности развития грибов. Результаты оценки грибостойкости исследуемых образцов приведены в таблицах 1.2

**Таблица 1.** Устойчивость образцов бетона, содержащие исходный клиноптилолит, к воздействию плесневых грибов

культура плесневых грибов	Оценка устойчивости образца к действию плесневых грибов, Балл	Характеристика по ГОСТ
<i>Aspergillus flavus</i>	4	негрибостойкий
<i>Aspergillus fumigatus</i>	4	негрибостойкий
<i>Aspergillus niger</i>	4	негрибостойкий
<i>Penicillium natatut</i>	3	негрибостойкий
<i>Alternaria alterna</i>	4	негрибостойкий
<i>Cladosporium</i>	5	негрибостойкий

**Таблица 2.** Устойчивость образцов бетона, содержащие модифицированный серой клиноптилолит, к воздействию плесневых грибов

культура плесневых грибов	Оценка устойчивости образца к действию плесневых грибов, Балл	Характеристика по ГОСТ
<i>Aspergillus flavus</i>	1	грибостойкий
<i>Aspergillus fumigatus</i>	1	грибостойкий
<i>Aspergillus niger</i>	1	грибостойкий
<i>Penicillium natatut</i>	1	грибостойкий
<i>Alternaria alterna</i>	1	грибостойкий
<i>Cladosporium</i>	1	грибостойкий

На основе полученных результатов можно прогнозировать актуальность исследования в направлении разработки эффективных антикоррозионных и биоцидных добавок цемента, посредством модифицирования природного цеолита серой, для получения бетонов специального назначения.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Тюрин В.Г. Санитарно-гигиеническая оценка полов при бесподстильном содержании крупного рогатого скота // Пробл. вет. санит.: Тр. ВНИИВС.—М., 1978,—С. 22—27.
2. Чупахина О.К., Ивашков Ю.И., Аббасов Т.Г. Возможность применения композиционных бетонов в качестве покрытия для полов в животноводческих помещениях // Зоогигиена и вет. сан. мероприятия в животноводстве—М.: 1992.—С. 65—75.
3. Камалов Р.А. Ветеринарно-гигиеническая характеристика керамзитобетонных полов на основе синтетических смол и химических добавок // Труды ВНИИВСГЭ.—М., 1997.—Т. 103,—С. 69—76.
4. Камалов Р.А. Санитарно-токсикологическая характеристика бетона с добавкой катапин-бактерицида // Вопросы зоогигиены и вет. санитарии при различных технологиях содержания животных: тр. ВНИИВС,— М., 1987,—С. 33—39.
5. Лимаренко А. А. Экологические проблемы санитарии в связи с применением строительных полимеров в животноводстве // Экологические проблемы ветеринарной санитарии., М.: 1983,-4.1.— С.28—29.
6. Н.И.Схиртладзе. Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси, 1991, 143 с.
7. Tsitsishvili G.V., Andronikashvili T.G., Kirov G.N., Filizova L.P. Natural Zeolites- London, Ellis Horwood, 1992, 295p.
8. Г.П.Цинцкаладзе, Р.Е.Схвитаридзе, Б.Ф. Кешелава, Г.Ш.Татаршвили, Т.В.Шарашенидзе, М.Н.Бурджанадзе . Возможность наномодифицирования природных цеолитов. GEN, 2009, №2, с.102-105.

9. Цинцаладзе Г.П., Схвитаридзе Р.Е., Кешелава Б.Ф., Цицишвили В.Г., Кордзахия Т.Н., Шарашенидзе Т.В. Модифицированный оксидами серы клиноптилолит, как добавка в цементах . GEN, №2, 2010, с.109-111.
10. В.Г.Цицишвили, В.Г.Гвахария, М.В.Алелишвили, Н.М.Долаберидзе, М.О.Нижарадзе Н.О.Мирдзвели. Филтрующие материалы для очистки воды на основе природных цеолитов Грузии. Материалы конференции «Производство и применение природных цеолитов», т.1, Баку, 1999, с.75-80.
11. Г.В.Цицишвили, Г.П.Цинцаладзе, Д.В.Чипашвили, З.П.Цинцаладзе. Новая форма фосфорсодержащего клиноптилолита. Ф.им.Ж., №3, 2006, 100-102.

## SULFUR-CONTAINING ZEOLITE SUPPLEMENTS FOR ANTI-CORROSIVE AND BIOCIDAL SPECIAL CONCRETES

Giorgi Tsintskaladze, Omar Lomtadze, Manana Burjanagze, Tamar Sharashenidze, Vachtang Gabunia,  
Nunu Shalvashvili, Vladimer Tsitsishvili

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

### SUMMARY

By using the method of fusing a new sulfur - zeolite material was obtained. Structure and adsorption properties of the material were studied by X-ray diffractometer and of studying the adsorption properties of water vapor. Concrete samples were prepared by using sulfur - zeolite material and their resistance to different cultures of molds fungi was determined. Based on these results, developed sulfur - zeolite material can be used as additives for the cement to produce biocidal and anticorrosive concretes special purpose.

### საპეტიკოლოგიური დანიშნულების გოგირდმცველი ცეოლითური დანამატები ანტიკოროზიული და ბიოციდური ბეტონების მისაღებად

გიორგი წინწკალაძე, ომარ ლომთაძე, მანანა ბურჯანაძე, თამარ შარაშენიძე, ვახტანგ გაბუნია, ნუნუ  
შალვაშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი

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

### რეზიუმე

შელღობის მეთოდით მიღებულია გოგირდმცველი კლინოპტილოლიტის ახალი ტიპის მასალა. მიღებული მასალის სტრუქტურა და ადსორციული თვისებები შესწავლილია რენტგენოდიფრაქტომეტრული ანალიზისა და წყლის ორთქლის ადსორციის მეთოდით. გოგირდმცველი კლინოპტილოლიტის გამოყენებით მომზადდა ბეტონის ნიმუშები და განისაზღვრა მათი მდგრადობა ობის სოკოს სხვადასხვა კულტურების მიმართ. გამოცდის შედეგების მიხედვით გოგირდცეოლითური მასალა შესაძლებელია გამოყენებული იქნას, როგორც ცემენტების დანამატი ანტიკოროზიული და ბიოციდური თვისების სპეციალური ბეტონების მისაღებად.



**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.