

შატაშვილი

126

ТРУДЫ

საბჭოთა მეცნიერებათა აკადემია

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ



ТРУДЫ

126

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

IV

შრომები

126

ქიმიის მეცნიერებათა სერია

IV

დაიბეჭდა

თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
ქიმიის ფაკულტეტის სამეცნიერო
საბჭოს დადგენილებით

სარედაქციო კოლეგია

- ი. ბგერდწითელი
- ვ. კოკოჩაშვილი
- ბ. ხალარაძე (მდივანი)
- ნ. ფირცხალავა (რედაქტორი)
- ნ. ციციშვილი

Печатается

по постановлению Ученого совета
химического факультета Тбилисского
государственного университета

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

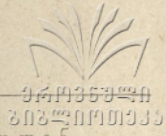
- И. М. Гвердцители
- В. И. Кокочавили
- Г. П. Сагарадзе (секретарь)
- Н. И. Пирцхалава (редактор)
- Н. С. Цицишвили

ქიმიის მეცნიერებათა სერიით გამოქვეყნებულია თბილისის უნივერსიტეტის შრომათა შემ-
დეგი ტომები: 74 (1), 80 (2), 104 (3).

В серии химических наук вышли в свет следующие тома Трудов Тбилисского
университета: 75 (1), 80 (2), 104 (3).

შინაპარსი

	33
ი. მოსეშვილი, მ. უგულავა — ფლუორი საქართველოს ზოგიერთ პიდრო-კარბონატულ წყლებში	11
ი. მოსეშვილი, გ. ჯოხაძე — დარიშხანი ქ. რუსთავის მიდამოების ქანებში და ნიადაგებში	15
ი. მოსეშვილი, გ. ჯოხაძე — დარიშხანი საქართველოს ზოგიერთი რაიონის ქანებში	19
ლ. ჭელიძე — სამეგრელოს საბადოების ბენტონიტური თიხები	25
ი. მოსეშვილი, გ. თალაკვაძე, დ. ხავთასი, პ. ცისკარიძე — მანგანუმის გამოკვლევა საქართველოს ციტრუსებში	33
ი. მოსეშვილი, ე. დოქსოპულო — ნიკელი ზემო სვანეთის დიბაზურ ქანებში	37
ი. მოსეშვილი, ე. დოქსოპულო — ნიკელი ზემო რაჭის დიბაზურ ქანებში	43
ი. მოსეშვილი, ე. დოქსოპულო, ლ. კუცია — ნიკელი ძირულის კრისტალური მასივის ზოგიერთ ქანში	47
ლ. გურგენიშვილი — კობალტი ჩორჩანის ტალკის ბუდობებთან დაკავშირებულ მცენარეებში	51
ი. მოსეშვილი, ლ. გურგენიშვილი — კობალტის განსაზღვრა საქართველოს ზოგიერთი რაიონის ქანებში	55
მ. უგულავა, ი. საბინგუსი — სპილენძის ხსნადი ფორმების განსაზღვრა აჟარის ასსრ ზოგიერთ ნიადაგში	59
მ. უგულავა, ი. საბინგუსი — სპილენძი ხაშურის რაიონის ზოგიერთ ქანში	63
მ. უგულავა, ი. საბინგუსი — სპილენძი ხაშურის რაიონის ზოგიერთ ნიადაგში	67
გ. ყაჭეიშვილი, ნ. ფირცხალავა, გ. ჯიოშვილი — შერეულრადიკალიანი ბოროტგანული ნერთების სინთეზი და შესწავლა	71
გ. ყაჭეიშვილი, ნ. ფირცხალავა, გ. ჯიოშვილი — ბორის ატომური რეფრაქციის საკითხისათვის	75
ნ. ფირცხალავა, ო. ჩიქოვანი — სამბრომიანი ბორის ურთიერთქმედება ანილინთან და დიმეთილანილინთან	79
კ. გამსახურდია, ს. ბერუჩიანი, ლ. ხინთიბიძე, თ. არეშიძე, ქ. გრიგალაშვილი — ზოგიერთი მიკროკომპონენტის გამოკვლევა ყაზბეგის რაიონის ბუნებრივ წყლებში	83
კ. გამსახურდია, ს. ბერუჩიანი, ლ. ხინთიბიძე, გ. სუპატაშვილი, თ. ფცქიალაძე — ქვემო სვანეთის ბუნებრივი წყლების ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	95
კ. გამსახურდია, ს. ბერუჩიანი, ლ. ხინთიბიძე, გ. სუპატაშვილი, თ. ფცქიალაძე — ზემო სვანეთის ბუნებრივი წყლების ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	103
კ. გამსახურდია, ს. ბერუჩიანი, ლ. ხინთიბიძე, თ. არეშიძე — სპონტანური გაზებისა და მიკროკომპონენტების გამოკვლევა ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში	115
შ. მიქაძე — იზოვლერიანმეავებუთონდიოლის სრული და არასრული ეთერების სინთეზი და მათი კატალიზური პიდრირება	125
შ. მიქაძე — პროპიონმეავებუთინდიოლის სრული ეთერის სინთეზი და მისი კატალიზური პიდრირება	133
თ. მაცაბერიძე, ნ. ვოციხოვსკაია — კათიონიტ KV-2-ზე პირიდილის სორბცია და დესორბცია	139



- თ. მაცაბერიძე, ნ. ვოიცეხოვსკაია, დ. ლომინაძე, ც. დოღენ-ჯიშვილი — ტურმალინის დაშლა მლღობების დამატების გარეშე 147
- რ. მაცაბერიძე, ქ. ულენტი, ი. ნანაძე — ტურმალინების შესწავლა ცი-ტრინუმის შემცველობაზე 159
- გ. სუბატაშვილი, ი. კლიმოვი — საქართველოს სსრ ატმოსფერულ ნალექებში ზოგიერთი მძიმე მეტალის შემცველობის შესახებ 167
- გ. სუბატაშვილი — ატმოსფერული ნალექების ჰიდროქიმიური დახასიათება საქართველოს სსრ ტერიტორიაზე 171
- გ. სუბატაშვილი, თ. ფცქიალაძე, ნ. კარსანიძე — ჰაეროქიმიური გამოკვლევა აფხაზეთის ასსრ სანაპირო ზოლში 133

- მ. ხუნდაძე** — საქართველოს სსრ ზოგიერთი ნეთობისა და ნეთობპროდუქტის შესწავლა გოგირდის შემცველობაზე 191
- ი. გვერდწითელი, დ. უგრეხელიძე, მ. ჭანტურია — ლაქოვანი და წებოვანი კომპოზიციები ახალი მეტალორგანული პოლიმერების საფუძველზე 197
- ი. გვერდწითელი, თ. გუნცაძე, ა. კალანდარიშვილი — დიენური გერმანიუმშემცველი კარბინოლის სინთეზი და ზოგიერთი გარდაქმნა 209
- ი. გვერდწითელი, დ. უგრეხელიძე, თ. მითაიშვილი — ფენოლსპირტების ურთიერთქმედება სამვალენტური რკინისა და ოთხვალენტური კალის მარილებთან 215
- ნ. ციციშვილი, გ. ციციშვილი, თ. კიფარენკო, გ. დლოტი, დ. წაქაძე — საქართველოს ზოგიერთი მცენარის (*Veratrum Lobelianum Bernh*) ინსექტიციდური მოქმედების შესწავლა 223
- ნ. ციციშვილი, თ. კიფარენკო, გ. ციციშვილი, ზ. ტაბიძე, გ. დლოტი, თ. გუნცაძე — საქართველოს ზოგიერთი პენტოზანშემცველი მცენარეული ნედლეულისა და სოფლის მეურნეობის ნარჩენ პროდუქტთა გამოკვლევები 237
- ა. კახნიაშვილი, დ. ფარჯია — მეთილეთილენილკარბინოლის კონდენსაცია გვიაკოლთან ფოსფორმჟავას თანდასწრებით 249
- ა. ნოღაიდელი, რ. ტყეშელაშვილი, ი. ხითარიშვილი — ნაფტალინის რივის ზოგიერთი ალკილისილანის სინთეზი 255
- ა. ნოღაიდელი, ლ. ნადარეიშვილი, ე. თევდორაძე — 6-(1-ოქსიციკლოპექსილ)-ჰექსინ-5-ოლ-4-ის, მისი იმარმჟავას რთული ეთერის სინთეზი და კატალიზური ჰიდრირება 259
- ა. ნოღაიდელი, გ. მაისურაძე — ბენზოლის ალკილირება ეთილის სპირტითა და ეთილის ეთერით აირად ფაზაში გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით 265
- ა. ნოღაიდელი, ნ. რთველიაშვილი — 5-(1-ოქსიციკლოპენტელ)-5-მეთილ-პენტოლ-3-ენ-1-ოლ-5-ის სინთეზი და გარდაქმნები 273
- ა. ნოღაიდელი, ქ. ძაგნიძე, ე. ხონელიძე — 4-მეთილ-დეკინ-5-ენ-8-დიოლი-4.7-ის სინთეზი და გარდაქმნები 279
- ა. ნოღაიდელი, ქ. ძაგნიძე — 3-მეთილ-ნონინ-4-ენ-7-დიოლი-3.6-ის სინთეზი და კატალიზური ჰიდრირება 283
- ა. ნოღაიდელი, გ. გონაძე — მავნიუმბრომოქსიციკლოპექსილაცეტილენის მოქმედება ფლუორენონზე და მიღებული პროდუქტის ჰიდროგენიზაცია 289
- ქ. არეშიძე, ე. თავართქილაძე — გუმბრინისა და ასკანიტის როგორც მადეჰიდრატებელი, მაიზომირებელი და მაალკირებელი კონტაქტების გამოკვლევა 293
- ი. გვერდწითელი, მ. ბუჩიძე — ტრიეთილსილანისა და ტრიეთილქლორსილანის მოქმედება დიმეთილდიბროპილბუთინდიოლზე 301
- ქ. ლაბაძე, ე. კოკოჩაშვილი — ეთანის დაქლორების კინეტიკა თვითაალების ზღვრის ქვემოთ 305



კ. ლაბაძე, ვ. კოკოჩაშვილი — ჰეტეროგენული ფაქტორის როლი დაქლორების კინეტიკაში აალების ზღვრის ქვემოთ	317
გ. კოკოჩაშვილი, ლ. სეფიაშვილი, ქ. მუმლაძე — ფტალის ანჰიდრიდის პოლიკონდენსაციის კინეტიკა გლიცერინთან	325
ვ. კოკოჩაშვილი, ლ. სეფიაშვილი, მ. ბაღდადლიშვილი — ფტალის ანჰიდრიდის პოლიკონდენსაციის კინეტიკა ეთილენგლიკოლთან	335
ვ. კოკოჩაშვილი, ლ. სეფიაშვილი — მენშუტკინის რეაქციის კინეტიკა სხვადასხვა სპირტის არეში	343
ე. გრიგოლია, გ. ციციშვილი — ბენზოლისა და ნ-ჰებტანის ორთქლის ადსორბციის კინეტიკა X ტიპის სინთეზურ ცეოლითებზე	351
შ. შარაშენიძე, მ. კობიძე, ე. რუსია — სუფსა-ომფარეთის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების გამოკვლევა	359
შ. შარაშენიძე, მ. კობიძე, ე. რუსია — სუფსა-ომფარეთის ნავთობის 200—250° ფრაქციის ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების გამოკვლევა	365
ა. ვარდუქაძე, ი. ყუკოვი — დემინირებული ელატინისა და გლიკოკოლის გავლენა მარილმჟავას ქლოროინის (0,1 N HCl) გადატანის რიცხვზე	371
ა. ვარდუქაძე, თ. კაციტაძე — Cd(OH) ₂ -ის, Fe(OH) ₃ -ის და SiO ₂ -ის გავლენა ქლოროინის გადატანის რიცხვზე	377

СОДЕРЖАНИЕ

Я. П. Мосешвили, М. М. Угулава — Фтор в некоторых гидрокарбонатных водах Грузии	11
Я. П. Мосешвили, Г. М. Джохадзе — Мышьяк в горных породах и почвах окрестностей г. Рустави	15
Я. П. Мосешвили, Г. М. Джохадзе — Мышьяк в горных породах некоторых районов Грузии	19
Л. А. Челидзе — Бентонитовые глины мингрельских месторождений	25
Я. П. Мосешвили, Г. Н. Талаквадзе, Д. К. Хавтаси, П. В. Цискаридзе — Исследование марганца в цитрусах Грузии	33
Я. П. Мосешвили, Э. П. Доксопуло — Никель в диабазных горных породах Верхней Сванетии	37
Я. П. Мосешвили, Э. П. Доксопуло — Никель в диабазных горных породах Верхней Рачи	43
Я. П. Мосешвили, Э. П. Доксопуло, Л. П. Куция — Никель в некоторых горных породах Дзиркульского кристаллического массива	47
Л. В. Гургенишвили — Кобальт в растениях окрестностей Чорчанского месторождения талька	51
Я. П. Мосешвили, Л. В. Гургенишвили — Определение кобальта в породах некоторых районов Грузии	55
М. М. Угулава, И. А. Сабин-Гусс — Определение растворимых форм меди в некоторых почвах Аджарской АССР	59
М. М. Угулава, И. А. Сабин-Гусс — Медь в некоторых горных породах Хашурского района	63
М. М. Угулава, И. А. Сабин-Гусс — Медь в некоторых почвах Хашурского района	67
Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джиошвили — Синтез и изучение борорганических соединений с смешанными радикалами	71
Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джиошвили — К вопросу об атомной рефракции бора	75
Н. И. Пирцхалава, О. Н. Чиковани — Взаимодействие трехбромистого бора с анилином и диметиланилином	79
К. А. Гамсахурдия, С. А. Беручьян, Л. С. Хинтибидзе, Т. В. Арешидзе, К. И. Григалашвили — Исследование некоторых микрокомпонентов в природных водах Казбежского района	83
К. А. Гамсахурдия, С. А. Беручьян, Л. С. Хинтибидзе, Г. Д. Супаташвили, Т. А. Пцкиаладзе — Физико-химическое исследование природных вод Нижней Сванетии	95
К. А. Гамсахурдия, С. А. Беручьян, Л. С. Хинтибидзе, Г. Д. Супаташвили, Т. А. Пцкиаладзе — Физико-химическое исследование природных вод Верхней Сванетии	103
К. А. Гамсахурдия, С. А. Беручьян, Л. С. Хинтибидзе, Т. В. Арешидзе — Спонтанные газы и некоторые микрокомпоненты в минеральных водах Верхней Сванетии	115



Ш. Г. Микадзе — Синтез и каталитическое гидрирование полных и неполных эфиров бутиндиола изовалериановой кислоты	125
Ш. Г. Микадзе — Синтез и каталитическое гидрирование полного эфира бутиндиола пропионовой кислоты	133
Т. Г. Мацаберидзе, Н. Ф. Войцеховская — Сорбция и десорбция пиридина на катионите КУ-2	139
Т. Г. Мацаберидзе, Н. Ф. Войцеховская, Д. Л. Ломинадзе, Ц. Г. Доленджишвили — Разложение турмалина без шихтующих добавок	149
Т. Г. Мацаберидзе, К. А. Жгенти, И. В. Нанадзе — Исследование турмалина на содержание циркония	159
Г. Д. Супаташвили, И. Т. Климов — О содержании некоторых тяжелых металлов в атмосферных осадках на территории Грузинской ССР	167
Г. Д. Супаташвили — Гидрохимическая характеристика атмосферных осадков на территории Грузинской ССР	171
Г. Д. Супаташвили, Т. А. Пикиладзе, Н. А. Карсанидзе — Аэрохимическое исследование на побережье Абхазской АССР	181
М. Хундадзе — Определение серы в некоторых нефтепродуктах и нефтях Грузинской ССР	191
И. М. Гвердцители, Д. Ш. Угрехелидзе, М. Д. Чантурия — Клеевые и лаковые композиции на основе новых металлоорганических полимеров	197
И. М. Гвердцители, Т. П. Гунцадзе, А. А. Каландаришвили — Синтез и некоторые превращения диенового германийсодержащего карбинола	209
И. М. Гвердцители, Д. Ш. Угрехелидзе, Т. И. Миташвили — Взаимодействие фенолоспиртов с солями трехвалентного железа и четырехвалентного олова	215
Н. С. Цицишвили, Г. И. Цицишвили, Т. Н. Кифаренко, Г. Ш. Глонти, Д. М. Цакадзе — Исследование некоторых растений (<i>Vernonia lobeliaefolia</i> Bernh) Грузии на инсектицидность	223
Н. С. Цицишвили, Т. Н. Кифаренко, Г. И. Цицишвили, З. С. Табидзе, Г. Ш. Глонти, Т. П. Гунцадзе — Исследование некоторого пентозансодержащего растительного сырья и отходов переработки сельскохозяйственных продуктов Грузии	237
А. И. Кахнашвили, Д. С. Парджикия — Конденсация метилэтилвинилкарбинола с гваяколом в присутствии фосфорной кислоты	249
А. И. Ногаидели, Р. Ш. Ткешелашвили, И. С. Хитаршвили — Синтез некоторых алкилсиланов нафталинового ряда	255
А. И. Ногаидели, Л. Ю. Надарейшвили, Э. Ч. Тевдорадзе — Синтез и каталитическое гидрирование 6-(1-оксициклогексил)-гексин-5-ола-4 и его уксусного эфира	259
А. И. Ногаидели, Д. П. Майсурадзе — Алкилирование бензола этиловым спиртом и этиловым эфиром в газовой фазе в присутствии активированного гумбрина	265
А. И. Ногаидели, Н. А. Ртвелишвили — Синтез и превращение 5-(1-оксициклопентил)-5-метилпентин-3-ен-1-ола-5	273
А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагидзе, Е. А. Хонелидзе — Синтез и превращение 4-метил-деклин-5-ен-8-диола-4,7	279
А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагидзе — Синтез и каталитическое гидрирование 3-метил-нонин-4-он-7-диола-4,7	283



041035340
041010335

- А. И. Ногаидели, Г. М. Гонадзе — Действие магнийбромоксидацетилена на флуоренон и гидрогенизация полученного продукта 289
- Х. И. Арешидзе, Е. К. Таварткиладзе — Исследование гумбина и асканита как дегидратирующих, изомерирующих и алкилирующих контактов 293
- И. М. Гвердцители, М. А. Буачидзе — Действие триэтилсилана и триэтилхлорсилана на диметилдипропилбутиндиол 301
- К. З. Лабадзе, В. И. Кокочашвили — Изучение кинетики хлорирования этана ниже предела самовоспламенения 305
- К. З. Лабадзе, В. И. Кокочашвили — Роль гетерогенного фактора в кинетике хлорирования этана ниже предела воспламенения 317
- В. И. Кокочашвили, Л. М. Сепиашвили, К. Г. Мумладзе — Кинетика поликонденсации фталевого ангидрида с глицерином 325
- В. И. Кокочашвили, Л. М. Сепиашвили, М. К. Багдадлишвили — Кинетика поликонденсации фталевого ангидрида с этиленгликолем 335
- В. И. Кокочашвили, Л. М. Сепиашвили — К кинетике реакций Меншуткина в различных спиртовых средах 343
- Е. Л. Григолия, Г. В. Цицишвили — Кинетика адсорбции паров бензола и н-гептана на синтетических цеолитах типа X 351
- Ш. С. Шарашенидзе, М. Н. Кобидзе, Э. А. Русия** — Физико-химическое исследование нефти и нефтепродуктов Супса-Омпарети 359
- Ш. С. Шарашенидзе, М. Н. Кобидзе, Э. А. Русия** — Выделение из супса-омпаратской нефти n-парафиновых углеводородов с помощью мочевины из фракции 200—250° прямой гонки 365
- А. Я. Вардукадзе, **И. И. Жуков** — Влияние дезаминированной желатины и гликоколя на числа переноса иона хлора (0,1 N HCl) соляной кислоты 371
- А. Я. Вардукадзе, Т. С. Кацитадзе — Влияние гидроокисей металлов тория, кадмия и SiO₂ на числа переноса ионов хлористого калия 377

ი. მოსევილი, ა. შაულავა

ფლუორი საქართველოს ზოგიერთ ჰიდროკარბონატულ წყლებში

როგორც გამოკვლევებიდან ჩანს, ყველა სახის ბუნებრივი წყალი ამა თუ იმ რაოდენობით შეიცავს ფლუორს [1]. ეს, ერთი მხრივ, გაპირობებულია ფლუორის გეოქიმიური თავისებურებით და, მეორე მხრივ, — ბუნებაში მისი ფართო გავრცელებულობით. მაგალითად, ფლუორი გვხვდება თითქმის ყველა სახის მთის ქანსა [3] და ნიადაგში [4]. ამ უკანასკნელებიდან კი იგი ადვილად მიგრირდება ბუნებრივ წყლებში.

ფლუორი ბუნებრივ წყლებში შემავალ ელემენტთა მეორე ჯგუფშია მოთავსებული, ე. ი. აღნიშნულ ობიექტებში საერთოდ მცირე რაოდენობით გვხვდება, თუმცა ცნობილია შემთხვევები, როცა ზოგიერთი მინერალური წყალი საკმაოდ მდიდარია ფლუორით [6]. ბუნებრივ წყლებს შორის იგი შედარებით მცირე რაოდენობით გვხვდება მდინარეთა და სასმელ წყლებში [2].

უკანასკნელი წლების გამოკვლევები ცხადყოფენ, რომ ბუნებრივ წყალში სხვა ელემენტებთან ერთად ფლუორის განსაზღვრის შედეგები საშუალებას იძლევა ღრმად შევისწავლოთ ამ წყლის თვისებები და წარმოშობის პირობები [5]. აქედან გამომდინარე, ცხადია, ბუნებრივ წყალში ფლუორის განსაზღვრის ჩატარებას აქვს როგორც გარკვეული პრაქტიკული, ისე საკმაოდ დიდი თეორიული მნიშვნელობაც.

აღსანიშნავია, რომ სასმელ წყლებში ფლუორის განსაზღვრის სამუშაოები დიდი მასშტაბით ტარდება. მაგრამ იგივე არ შეიძლება ითქვას მინერალური წყლების მიმართ. ამ უკანასკნელი სახის წყლებში ფლუორის განსაზღვრის სისტემატური მუშაობა თითქმის არ არის ჩატარებული. სწორედ ამიტომ უნდა ავხსნათ ის გარემოება, რომ ჯერჯერობით არ არის დადგენილი მინერალურ წყლებში ფლუორის გავრცელების კანონზომიერება.

ამ მხრივ განსაკუთრებით შეუსწავლელია საქართველოს მინერალური წყლები. აღნიშნული ხარვეზის ნაწილობრივი გამოსწორების თვალსაზრისით, მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა საქართველოს მინერალურ წყლებში ფლუორის გავრცელებულობა და მიღებული შედეგების განზოგადოებით გამოგვეჩინა დამოკიდებულება წყლის ტიპსა და მასში ფლუორის შეცულობას შორის. პირველ რიგში გამოსაკვლევად შევარჩიეთ როგორც აღმოსავლეთ, ისე დასავლეთ საქართველოს უმნიშვნელოვანესი ჰიდროკარბონატული წყლები.

ამსპეკიშენთული ნაწილი

გამოსაკვლევად შერჩეულ მინერალურ წყლებში ფლუორის რაოდენობრივ განსაზღვრას ვაწარმოებდით ბიოგეოქიმიური ლაბორატორიის თანამშრომელთა



მიერ მოწოდებული კოლორიმეტრული მეთოდით [7]. განსაზღვრის შემდეგ მოცემულია აქვე მოთავსებულ ცხრილში.

ცხრილი

№№ რიგზე	მინერალური წყლის ადგილი ან სახელწოდება	ფლუორი მგ/ლ	№№ რიგზე	მინერალური წყლის ადგილი ან სახელწოდება	ფლუორი მგ/ლ
1	საჯიხვე	0,15	31	არცხელი	0,12
2	ლებარდე №1	0,14	32	მესტია	0,12
3	გლოლა	0,15	33	ლაღამი	0,11
4	საგლოლო	0,14	34	უმხვანარი	0,13
5	შოვი №1	0,12	35	მაზერი	0,11
6	უწერა (კუჭის წყალი)	0,15	36	ლახამულა №1	0,14
7	ლებარდე №2	0,15	37	ლახამულა №2	0,15
8	შოვი №2	0,12	38	შოუბანი	0,16
9	ავაღნარა	0,14	39	პანშეთი	0,15
10	კირტიშო №1	0,15	40	ბაიღარა	0,14
11	კირტიშო №2	0,13	41	კობი	0,13
12	ჭანჭახი №1	0,12	42	ოქროყანა	0,13
13	ჭანჭახი №2	0,13	43	კეტერის ნარზანი	0,10
14	გონა	0,14	44	ვაჟის წყარო	0,11
15	შთალიკალთა	0,15	45	ლული	0,12
16	ლასკადულა №1	0,13	46	ღარი №1	0,16
17	ლასკადულა №2	0,12	47	ზიდშლები №1	0,16
18	წერნაში	0,12	48	სეფური	0,24
19	მუაში	0,11	49	ზორები	0,20
20	შედი №1	0,13	50	გეძისფარი	0,25
21	შედი №2	0,12	51	წაღერი (ბურღ. №1)	0,42
22	წაღერი №1	0,15	52	ფასანური	0,40
23	წაღერი №2	0,16	53	ჭიტოს წყარო	0,26
24	ყარში	0,14	54	ჩეგოლა №1	0,20
25	ტები	0,13	55	ძაუ	0,46
26	ხერისკვიმ	0,14	56	ჩეგოლა №2	0,24
27	ჩხარამი	0,13	57	ბოლნისი (ბურღ. №1)	0,36
28	ჯორისწყალი	0,14	58	ასპინა	0,56
29	ქამუში	0,12	59	დვირი	1,40
30	ქაბეში	0,11			

როგორც მონაცემებიდან ჩანს, საქართველოს სხვადასხვა კუთხის ჰიდროკარბონატულ-ნატრიუმის, ჰიდროკარბონატულ-კალციუმის და ჰიდროკარბონატულ-მაგნიუმის წყლებში (ნიმუში №1-დან № 47-ის ჩათვლით) ფლუორის შეცულობა მეტად მცირე საზღვრებში (0,10—0,16 მგ/ლ) მერყეობს. აღნიშნულ წყლებში ფლუორის მეტ-ნაკლები შეცულობა სხვა ფაქტორებთან ერთად დაკავშირებული უნდა იყოს ჰიდროკარბონატულ წყალში ამა თუ იმ კატიონის უპირატეს შეცულობასთან. მაგალითად, ჩვენი მონაცემების მიხედვით ფლუორი შედარებით ნაკლებია ჰიდროკარბონატულ-კალციუმის და ჰიდროკარბონატულ-მაგნიუმის წყლებში; ამათთან შედარებით მეტია იგი ჰიდროკარბონატულ-ნატრიუმის წყლებში. გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ როდესაც ჰიდროკარბონატულ წყალში იზრდება ქლორიონის ან სულფატ-იონის მონაწილეობა, მაშინ ამის პარალელურად იზრდება ფლუორის შეცულობაც. ამის გამო ზემოდასახელებულ ჰიდროკარბონატულ წყლებთან შედარებით ფლუორი მომეტებული რაოდენობით გვხვდება ჰიდროკარბონატულ-ქლორიდულ (№ 48-დან № 55-მდე) და ჰიდროკარბონატულ-სულფატურ (№ 56-დან № 59-მდე) წყლებში.



მასასადამე, ფლუორის შეცულობის თვალსაზრისით თუ შევადარებთ ქვემოთ მანეთს საქართველოს ჰიდროკარბონატულ, მდინარეთა და სასმელ წყლებს, აღმოჩნდება, რომ უკანასკნელი ორი სახის წყალი [8] გაცილებით ღარიბია ფლუორით, ვიდრე ჰიდროკარბონატული წყლები.

დასკვნები

1. განსაზღვრულია ფლუორი საქართველოს ჰიდროკარბონატული წყლების 59 ნიმუშში. მათში ფლუორის შეცულობა იცვლება 0,10—1,40 მგ/ლ-ის ფარგლებში.

2. გამოკვლეულ ჰიდროკარბონატულ წყლებს შორის ფლუორი ნაკლები რაოდენობით აღმოჩნდა ჰიდროკარბონატულ-კალციუმიან, ჰიდროკარბონატულ-მაგნიუმიან და ჰიდროკარბონატულ-ნატრიუმიან წყლებში. ამათთან შედარებით ფლუორი მომეტებული რაოდენობითაა ჰიდროკარბონატულ-ქლორიდულ და ჰიდროკარბონატულ-სულფატურ წყლებში.

3. ამჯერად გამოკვლეულ საქართველოს ჰიდროკარბონატულ წყლებში ფლუორის შეცულობა გაცილებით მეტია, ვიდრე მდინარეთა და სასმელ წყლებში.

ლიტერატურა

1. С. В. Моисеев—Фтор в питьевой воде и его санитарное значение, 1937.
2. В. В. Данилова—ДАН СССР, XXVI, № 3, 238, 1940.
3. А. Е. Ферсман—Геохимия, том 1, 1933.
4. А. П. Виноградов—Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах, 1950.
5. А. М. Овчинников—Общая гидрогеология, 44, 729, 1949.
6. В. В. Данилова—Труды биогеохим. лабор., VII, 76, 1944.
7. ი. მოსესილი და მ. უგულავა—ოსტეოზის შრომები, ტ. 54, 81, 1954.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 5. IX. 1966 წ.)

Я. П. МОСЕШВИЛИ, М. М. УГУЛАВА

ФТОР В НЕКОТОРЫХ ГИДРОКАРБОНАТНЫХ ВОДАХ ГРУЗИИ

Резюме

Исследован фтор в 59 образцах гидрокарбонатных вод Грузии. В них количество фтора варьирует в пределах 0,10—1,40 мг/л.

Из указанных образцов фтор оказался в меньшем количестве в гидрокарбонатно-натриевых, гидрокарбонатно-кальциевых и гидрокарбонатно-магниевых водах, чем в гидрокарбонатно-хлоридных и гидрокарбонатно-сульфатных водах.

Таким образом, в гидрокарбонатных водах Грузии фтора оказалось больше, чем в речных и питьевых водах.

ი. მოსევილი, ბ. ჯოხაძე

დარიშხანი ქ. რუსთავის მიდამოების ქანებსა და ნიადაგებში

ქიმიურ ელემენტთა მიგრაციაში ერთ-ერთ მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ადამიანის სამეურნეო მოქმედება [1, 2, 3, 4]. ამ თვალსაზრისით მეტად საინტერესოა ქ. რუსთავის მიდამოებში მდებარე ბუნებრივი ობიექტები, რომელთაც მიეძღვნა წინამდებარე შრომა. კერძოდ მასში განხილულია ქ. რუსთავის მიდამოების ქანებსა და ნიადაგებში დარიშხანის გავრცელება.

დარიშხანის როგორც მიკროელემენტის [5, 6, 7] როლისა და მნიშვნელობის შესახებ არ შევჩერდებით [8, 9, 10, 11, 12], რადგან ის განხილული გვაქვს წინა შრომებში [13, 14]. ასევე არ შევჩერდებით დარიშხანის მიგრაციის გზებზე, რომლის შედეგადაც შესაძლებელია დარიშხანის დაკონცენტრება ამა თუ იმ ბუნებრივ ობიექტებში.

ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა გამოგვეკვლია ქ. რუსთავის მიდამოების ნიადაგებსა და ნაწილობრივ ქანებში ქიმიური ქარხნებიდან გამონადენი აეროზოლების გავლენა დარიშხანის შეცულობის გადიდების თვალსაზრისით.

გამოკვლეულია ქვიშაქვებისა და თიხა-ფიქლების 10 ნიმუში. დარიშხანის საშუალო შედგენილობა ქვიშაქვებში აღმოჩნდა $4.09 \cdot 10^{-4} \%$, ხოლო თიხა-ფიქლებში— $2,8 \cdot 10^{-4} \%$.

ნიადაგის 33 ჭრილიდან (იხ. ცხრ. გვ. 16) დარიშხანი მეტი აღმოჩნდა *A* ჰორიზონტზე¹⁷ შემთხვევაში. თანაბარი რაოდენობით აღმოჩნდა *A* და *B* ჰორიზონტებზე 14 შემთხვევაში. *C* ჰორიზონტზე მეტი აღმოჩნდა იგი, ვიდრე *B* ჰორიზონტზე ერთ შემთხვევაში, ხოლო არც ერთ შემთხვევაში *C* ჰორიზონტზე მეტი არ აღმოჩნდა *B* ჰორიზონტთან შედარებით, ხოლო თანაბარი რაოდენობით აღმოჩნდა ყველა ჰორიზონტზე მხოლოდ ერთ შემთხვევაში.

საერთოდ გამოკვლეულია ნიადაგის 33 ჭრილის 75 ნიმუში. დარიშხანის შედგენილობა იცვლება $3,00 \cdot 10^{-4} \%$ -დან $9,00 \cdot 10^{-3} \%$ -ის საზღვრებში. დარიშხანის საშუალო შედგენილობა ტოლია $2,18 \cdot 10^{-3} \%$ -ის, ე. ი. გამოკვლეულ ნიადაგებში დარიშხანის საშუალო კონცენტრაცია თითქმის 10-ჯერ აღემატება იმ კონცენტრაციას, რომელიც ლიტერატურული მონაცემებით ჩვეულებრივ პირობებში საერთოდ უნდა არსებობდეს ნიადაგებში [1]. ისმის კითხვა, რით უნდა იყოს გამოწვეული აღნიშნულ ნიადაგებში დარიშხანის მოჭარბებული რაოდენობა? ვვარაუდობთ, რომ ამის ძირითად მიზეზად უნდა ჩაითვალოს ქ. რუსთავის ქარხნებიდან გამოყოფილი აეროზოლები, რომლებიც გარკვეული რაოდენობით უნდა შეიცავდეს დარიშხანის აქროლად ნაერთებს. როგორც ცხრილიდან ჩანს, აღნიშნულ ობიექტებიდან (ნიადაგებიდან) დარიშხანის შედარებით მაღალი კონცენტრაცია შეიმჩნევა რუსთავის აღმოსავლეთით მდებარე



ნიადაგებში, ვიდრე—ჩრდილოეთით მდებარე ნიადაგებში. ეს გარეგანი
 ლება აიხსნას იმითაც, რომ ქარხნებიდან გამოყოფილი აეროზოლების უმეტე-
 სი ნაწილი ქარის მეშვეობით მიმართულია რუსთავის აღმოსავლეთით.

ამგვარად, ის მოსაზრება, რომელიც კვლევის წინ იყო გათვალისწინებუ-
 ლი, თითქმის გამართლდა. რა თქმა უნდა, ამ მიმართულებით გადაჭრითი პა-
 სუხის გაცემა უფრო მიზანშეწონილი იქნებოდა, რომ ხელთ გვექონოდა რუსთა-
 ვის გარშემო გავრცელებულ ნიადაგებში დარიშხანის განსაზღვრის შედეგები
 ოციოდე წლით აღრიხდელი.

ცხრილი

ნომერი	ნიმუშის აღების ადგილი	ნიმუშის რაოდენობა	ნიადაგის ტიპი	დარიშხანის შეცუ- ლობის ზღვრები ‰/‰-ით	დარიშხანის საშუალო შე- ცულობა ‰/‰-ით
1	რუსთავიდან დასავლეთით 0,2-დან 4,0 კმ-ის საზღვრებში	15	რუხი ყავის- ფერი თაბაში- რიანი	0,83 . 10 ⁻³ —4,03 . 10 ⁻³	2,274 . 10 ⁻³
2	" " " "	13	ალუვიური	0,50 . 10 ⁻³ —2,25 . 10 ⁻³	1,285 . 10 ⁻³
3	რუსთავიდან ჩრდილო-დასავლეთით 0,2—0,4 კმ-ის საზღვრებში	3	რუხი ყავის- ფერი ღამლა- შებული	0,50 . 10 ⁻³ —0,75 . 10 ⁻³	0,666 . 10 ⁻³
4	რუსთავიდან ჩრდილოეთით 0,2— —0,8 კმ-ის საზღვრებში	23	"	1,08 . 10 ⁻³ —7,50 . 10 ⁻³	2,991 . 10 ⁻³
5	რუსთავიდან აღმოსავლეთით, 0,2— —0,8 კმ-ის საზღვრებში	14	"	1,25 . 10 ⁻³ —9,00 . 10 ⁻³	3,27 . 10 ⁻³
6	რუსთავიდან სამხრეთით, მტკვრის მარჯვენა 0,1—0,5 კმ-ის სა- ზღვრებში	8	ღია წითელი ყავისფერი	0,30 . 10 ⁻³ —0,50 . 10 ⁻³	0,440 . 10 ⁻³

ვფიქრობთ ახალი ანალიზის ურთიერთშედარებაც ნათელს ხდის იმას,
 რომ რუსთავის გარშემო მდებარე ნიადაგში დარიშხანის მოჭარბებული რაო-
 დენობა შედეგია (ძირითადად) ქარხნებიდან გამოყოფილი აეროზოლების, რომ-
 ლებიც 20 წელზე მეტია ეფინება რუსთავის მიდამოებს. უნდა ვიფიქროთ,
 რომ მომავალში დარიშხანის კონცენტრაცია ღლეისათვის გამოკვლეულ ნია-
 დაგებში კვლავ გაიზრდება. რუსთავის ქარხნებიდან გამოყოფილი აეროზოლე-
 ბის გავლენით უნდა აიხსნას აგრეთვე ის გარემოებაც, რომ დარიშხანი გამო-
 კვლეული ნიადაგების ზედაპირულ ფენებში გვხვდება შედარებით მაღალი
 კონცენტრაციით, ვიდრე ამავე ნიადაგის დაბალ ფენებში. ამავე დროს უნდა
 დავსძინოთ ისიც, რომ მართალია გამოკვლეული ნიადაგები დარიშხანს შე-
 იცავს შედარებით მაღალი კონცენტრაციით, მაგრამ ის ჯერ კიდევ არ ჩაითვ-
 ლება საშიშ დოზად სხვადასხვა კულტურული მცენარისათვის. ვფიქრობთ,
 დროთა ვითარებაში (დაახლოებით რამდენიმე ათეული წლის შემდეგ) შეიძ-
 ლება დაისვას საკითხი ამ თვალსაზრისით ქ. რუსთავის მიდამოების ნიადაგე-
 ბის სპეციალური გამოკვლევისა.

დასკვნები

1. გამოკვლეულია ღარიშხანის გავრცელება ქ. რუსთავის გარშემო მდებარე ქანების 10 და ნიადაგის 75 ნიმუშში (21 ნიადაგის ჭრილი და 12—ზედაპირული).

ქანებში ღარიშხანი აღმოჩნდა: ა) ქვიშაქვებში—საშუალოდ $4,09 \cdot 10^{-4} \%$,
ბ) თიხა-ფიქლებში—საშუალოდ $2,80 \cdot 10^{-4} \%$.

ნიადაგებში ღარიშხანის შედგენილობა იცვლება $3,00 \cdot 10^{-4} \%$ -დან $9,00 \cdot 10^{-3} \%$ -ის ფარგლებში. იგი საშუალოდ შეადგენს $1,855 \cdot 10^{-3} \%$ -ს, რაც თითქმის 10-ჯერ აღემატება იმ კონცენტრაციას, რომელიც (სპეციალური ლიტერატურული მონაცემებით) ჩვეულებრივ პირობებში საერთოდ უნდა არსებობდეს ნიადაგებში.

2. ქ. რუსთავის გარშემო გავრცელებულ ნიადაგებში ღარიშხანის გადიდებული კონცენტრაციის ძირითად მიზეზად უნდა ჩაითვალოს ქ. რუსთავის მეტალურგიული და ქიმიური ქარხნიდან გამოყოფილი აეროზოლების გავლენა.

3. გამოკვლეულ ნიადაგებში აღმოჩენილი ღარიშხანის კონცენტრაცია არ შეიძლება ჩაითვალოს მომწამლავ დოზად ამავე ნიადაგებზე გაშენებული მცენარეული კულტურებისათვის.

ლიტერატურა

1. А. П. Виноградов—Мышьяк в почвах Союза ССР, ж. Почвоведение, I, 1948, стр. 33—35.
2. М. В. Самойло—Химическая жизнь земной коры, 1934, стр. 174.
3. N. Gruner—Die Arsenhaltigen Böden Reichenstein in Schlesien, chm zbl. II, 783, 1911.
4. U. P. Hedden—Das Vorkommen von Arsenic im Bödem, Pflanzen, Fluchten und Tiere, chm. zbl., II, 826, 1910.
5. М. Я. Школьник—Роль и значение бора и других микроэлементов в жизни растений, 1939, стр. 5, 11, 12.
6. М. Я. Школьник—Значение микроэлементов в жизни растений и в земледелии, 1959, стр. 38—34.
7. А. Е. Ферсман—Химия земли на новых путях, 1944, стр. 15, 30, 90.
8. В. И. Верданский—Биогеохимические очерки, 1940, стр. 9, 95, 100.
9. А. П. Виноградов—Геохимия живого вещества, 1932, стр. 19, 50.
10. A. Tellemberg—Biochem. reitsch. Bd—I, 218, 1930.
11. А. Е. Гольдшмидт—Сборник статей по геохимии редких элементов, 1938, стр. 7—38.
12. Д. Фрир—Химия инсектицидов и фунгицидов, 1948, стр. 11—50.
13. ი. მოსესვილი და გ. ჯოხაძე—ღარიშხანი საქართველოს ბუნებრივ ობიექტებში, თსუ შრომები, 1950—54 წწ. ხელნაწერები.
14. ი. მოსესვილი და გ. ჯოხაძე—ღარიშხანის გამოკვლევა რაქის ზოგიერთ მიწერალურ და მტკნარ წყლებში, თსუ შრომები, ტ. 80, 1961.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიღა რედაქციაში 15. IX. 1966 წ.)

Я. П. МОСЕШВИЛИ, Г. М. ДЖОХАДЗЕ

МЫШЬЯК В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ПОЧВАХ ОКРЕСТНОСТЕЙ
Г. РУСТАВИ

Резюме

Изучено 10 образцов различных горных пород и 75 образцов почв окрестностей г. Рустави (21 разрез почвы и 12 поверхностных).

В горных породах в зависимости от литологического вида содержание мышьяка таково: в песчаниках среднее содержание составляет $4,09 \cdot 10^{-4}\%$ и в глинистых сланцах— $2,80 \cdot 10^{-40}\%$. В исследованных горных породах средняя концентрация мышьяка заметно не отличается от концентрации в аналогичных горных породах из других мест.

В исследованных почвах содержание мышьяка варьирует в пределах $3,00 \cdot 10^{-4}\%$ — $9,00 \cdot 10^{-3}\%$, что в среднем составляет $2,18 \cdot 10^{-3}\%$. Это количество мышьяка почти в 10 раз превышает ту концентрацию, которая в обыкновенных условиях должна содержаться в почвах по данным специальной литературы. Основной причиной избыточной концентрации мышьяка в почвах окрестностей Рустави надо считать влияние аэрозолей, выделяющихся из металлургических и химических заводов Рустави.

В исследованных почвах установленная концентрация мышьяка не является отравляющей дозой для растений. Настоящее исследование дает основание предполагать, что в будущем концентрация мышьяка постепенно будет возрастать в почвах окрестностей Рустави.

ი. მოსაშვილი, ბ. ჯოხაძე

დარიშხანი საქართველოს ზოგირითი რაიონის ქანებში

წინამდებარე შრომა ეძღვნება დარიშხანის გამოკვლევას ჯერ კიდევ შეუსწავლელ ზემო და ქვემო სვანეთის ზოგიერთ ქანში. ქვემო სვანეთიდან ქანის ნიმუშები აღებულია ცხენისწყლის ხეობაში (სოფ. ცანის მიდამოებში), ხოლო ზემო სვანეთის—ტვიბერის უღელტეხილის სამხრეთი ფერდობიდან. საკვლევი რაიონის ქანები დარიშხანის გავრცელების მხრივ მეტად საინტერესოა. ლითოლოგიური თვალსაზრისით აღნიშნული მიდამოები (ზემო და ქვემო სვანეთი) ერთმანეთისაგან მკვეთრად განსხვავდება. უკანასკნელ ლიტერატურულ მასალებში [1] ზემო სვანეთის ზემოხსენებულ მიდამოებში, რომელიც თითქმის 10 კილომეტრის მანძილზე ვრცელდება ტვიბერის უღელტეხილიდან სამხრეთით, დარიშხანით გამაღნების შემთხვევა არაა აღწერილი.

გამოკვლეული ნიმუშები ლითოლოგიური თვალსაზრისით მიეკუთვნება ორქარსიან გრანიტებს და გრანიტის შემცველ კრისტალურ ფიქლებს. აღსანიშნავია, რომ ტვიბერის მიდამოების გამაღნებებში გვხვდება გალენიტი, სფალერიტი, პირიტი, ქალკობირიტი, ოქრო, კვარცი და სხვ. აღნიშნულ მინერალებთან ერთად თითქოს მოსალოდნელი უნდა ყოფილიყო დარიშხანის, თუ მოჭარბებული რაოდენობით არა, შესამჩნევი რაოდენობით არსებობა მაინც [2, 3, 4], მაგრამ როგორც ჩანს აქ ეს კანონზომიერება არ გამოვლინდა, გამოკვლეული ქანებიდან ორქარსიან გრანიტს მიეკუთვნება 18 ნიმუში. დარიშხანის შეცულობა იცვლება $2,50 \cdot 10^{-4}\%$ -დან $7,50 \cdot 10^{-4}\%$ -ის ფარგლებში. ორი ნიმუში მიეკუთვნება ფიქალ-გრანიტს, რომელთაგან ერთში აღმოჩნდა $7,5 \cdot 10^{-4}\%$ და მეორეში— $5,00 \cdot 10^{-4}\%$ დარიშხანი. დარიშხანის საშუალო შეცულობა უდრის $3,87 \cdot 10^{-4}\%$ -ს.

დარიშხანის შეცულობის მხრივ საინტერესო აღმოჩნდა ქვემო სვანეთის ქანის ნიმუშები. აღსანიშნავია, რომ მოტანილი ნიმუშები აღებულია ისეთი ადგილებიდან, სადაც დარიშხანის საბადოების არსებობა უდავოა. ლიტერატურული წყაროებიდან ცნობილია აგრეთვე საკვლევი რაიონის ტერიტორიაზე ზოგიერთ მადნის არსებობა, როგორცაა: გალენიტი, ქალკობირიტი, პირიტი, კვარცი და სხვ. ქანები, რომელშიც გამოკვლეულ იქნა დარიშხანის შეცულობა, ავებული არის ისეთი მინერალებისაგან როგორცაა: პლაგიოკლაზი, ბიოტიტი, კვარცი, კალიუმის მინდვრის შპატი, მუსკოვიტი და სხვ. [1]. მინერალთა გენეტიკური კლასიფიკაციის საფუძველზე, რამდენადაც აღნიშნულ რაიონში საკმაო რაოდენობითაა ცნობილ მძიმე მეტალთა საბადოები, მოსალოდნელი იყო იქ არსებულ ობიექტებში დარიშხანის მოჭარბებული შეცულობა.



ცხადია, აღნიშნულ ობიექტებში დარიშხანის შედგენილობის სიჭარბე-სიშუაზე აიხსნას საბადოებიდან დარიშხანის მიგრაციით [5, 6, 7, 8].

ცხრილში მოცემულია ქვემო სვანეთის (ცხენისწყლის ხეობა, სოფ. ცანის მიდამოები) ქანებში დარიშხანის გამოკვლევის შედეგები.

ცხრილი

№№ რიგზე	ნიმუშის შიფრი ¹	ლითოლოგიური სახეობა	დარიშხანის შეცულობა % ₁₀ -ით
1	2	3	4
1	35 _I	მიკროლიორიტი	1,25 · 10 ⁻²
2	35 _{II}	"	1,25 · 10 ⁻²
3	128 _I	კვარციანი მიკროლიორიტი	6,40 · 10 ⁻²
4	128 _{II}	"	6,20 · 10 ⁻²
5	149 _I	გრანიტ-პორფირი	0,70 · 10 ⁻²
6	149 _{II}	"	0,75 · 10 ⁻²
7	463 _I	ორქარსიანი გრანიტ-პორფირი	1,00 · 10 ⁻²
8	463 _{II}	"	1,00 · 10 ⁻²
9	452 _I	გრანოლიორიტ-პორფირი	0,70 · 10 ⁻²
10	452 _{II}	"	0,70 · 10 ⁻²
11	20 _I	კვარციანი პორფირი	1,20 · 10 ⁻²
12	20 _{II}	"	1,25 · 10 ⁻²
13	28 _I	აპლიტისებრი გრანიტი	0,50%
14	28 _{II}	"	0,6%
15	32 ბ _I	ძარღვეული ლეიკოკრატული გრანიტ-პორფირი	0,75 · 10 ⁻²
16	32 ბ _{II}	"	0,75 · 10 ⁻²
17	318 _I	პლაგიოგრანიტი	12,50 · 10 ⁻²
18	318 _{II}	"	15,00 · 10 ⁻²
19	317 _I	გრანოლიორიტი	0,35 · 10 ⁻²
20	317 _{II}	"	0,35 · 10 ⁻²

¹ ნიმუშები მიღებულია საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის გეოლოგიის ინსტიტუტიდან.

1	2	3	4
21	30 ბ _I	ლიორიტ-პორფირიტი	0,15 · 10 ⁻²
22	30 ბ _{II}	"	1,25 · 10 ⁻¹
23	55 ბ _I	კვარციანი ლიორიტ-პორფირიტი	1,25 · 10 ⁻¹
24	55 ბ _{II}	"	1,25 · 10 ⁻²
25	28 _I	აპლიტისებრი გრანიტი	0,6%
26	28 _{II}	"	0,6%
27	318 _I	პლაგიოგრანიტი	12,50 · 10 ⁻²
28	318 _{II}	"	12,50 · 10 ⁻²
29	128 _I	კვარციანი მიკროლიორიტი	7,00 · 10 ⁻²
30	128 _{II}	"	7,00 · 10 ⁻²
31	35 _I	მიკროლიორიტი	1,50 · 10 ⁻²
32	35 _{II}	"	1,50 · 10 ⁻²
33	434 _I	პორფირისებრი გრანიტი	0,60 · 10 ⁻²
34	434 _{II}	"	0,60 · 10 ⁻²

როგორც ჩანს, აღებული ნიმუშები დარიშხანის შემცველობის მხრივ მეტად საინტერესოა. აღნიშნული ნიმუშების მიხედვით დარიშხანის საშუალო შეცულობა ტოლია $2,91 \cdot 10^{-20}\%$ -ის, რაც საკმაოდ მაღალ კონცენტრაციად უნდა ჩაითვალოს. დარიშხანის შემცველობის მიხედვით აღსანიშნავია აპლიტისებრი გრანიტი. იქ დარიშხანის შემცველობა $0,5\%$ -ს აღემატება. ეს ქანი წარმოდგენილია (ქანთამუენი მინერალები) შემდეგი მინერალებით: პლაგიოკლასი კალიუმის მინდვრის შპატი, კვარცი და მუსკოვიტი. ეს ფაქტი საინტერესოა იმდენად, რამდენადაც მინერალთა [9] გენეზისის ამ რაიონის ახლო მიდამოებში მოსალოდნელია დარიშხანის საბადოს არსებობა.

დარიშხანის შეცულობის თვალსაზრისით არანაკლებად საინტერესოა ნიმუშები №№ 17, 18, 27 და 28. ეს ნიმუშები ლითოლოგიურად პლაგიოგრანიტებს მიეკუთვნება. ეს ქანები ძირითადად შედგება პლაგიოკლასის, კვარცისა და ბიოტიტისაგან; იმავე ქანებში მცირე რაოდენობით შედის აგრეთვე კალიუმის მინდვრის შპატი. ამ ქანში არაა შემჩნეული დარიშხანის რაიმე მინერალის არსებობა, მაგრამ მიუხედავად ამისა, აღნიშნულ ქანის ნიმუშებში დარიშხანი აღმოჩნდა საკმაოდ დიდი რაოდენობით. ეს გარემოება, როგორც აღვნიშნეთ, გამოწვეული უნდა იყოს მინერალთა გენეტიკური კლასიფიკაციიდან გამომდინარე კანონზომიერებით [9]. გამოკვლეულ ქანებში დარიშხანის



მაღალი კონცენტრაცია აპირობებს იმ გარემობას, რომ იქ არსებულ ობიექტები (ნიადაგები და წყლები) დარიშხანს უნდა შეიცავდეს გადიდებული რაოდენობით [10].

დასკვნები

1. გამოკვლეულია ზემო და ქვემო სვანეთის სხვადასხვა ქანის 54 ნიმუში. ზემო სვანეთის გამოკვლეულ ქანებში დარიშხანის საშუალო შეცულობა განისაზღვრება $3.87 \cdot 10^{-4}\%$ -ით, ხოლო ქვემო სვანეთის ქანებში— $2.91 \cdot 10^{-20}\%$ -ით.

2. ქვემო სვანეთის გამოკვლეულ ქანებში დარიშხანის მოჭარბებული შეცულობა მეტად საინტერესო მოვლენას წარმოადგენს როგორც მეცნიერული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით. ამ მხრივ განსაკუთრებით აღსანიშნავია აპლიტისებრი ვრანტი (№ №—13, 14, 25 და 26), რომელიც დარიშხანს შეიცავს 0,5%-ზე მეტს. ასევე აღსანიშნავია კვარციანი დიორიტპორფირიტი და პლაგიოგრანიტი, რომლებიც დარიშხანს შეიცავს საშუალოდ $12,5 \cdot 10^{-20}\%$ -ს.

3. ჩვენ მიერ გამოკვლეულ ქვემო სვანეთის ქანებში დარიშხანის მოჭარბებული რაოდენობა სავსებით ეთანხმება მინერალთა გენეტიკურ კლასიფიკაციაში არსებულ კანონზომიერებას, რომლის მიხედვით აღნიშნულ ქანებში მოსალოდნელი იყო დარიშხანის მოჭარბებული შეცულობა.

ლიტერატურა

1. Т. В. Иванецкий — Геология, минералогия и геохимия свинцово-цинковых и полиметаллических месторождений Грузии, 1963, стр. 79—91.
2. В. М. Гольдшмидт — Сборник статей по геохимии редких элементов, 1938, стр. 7—38.
3. С. С. Смирнов — Зона окисления сульфидных месторождений, 1936, стр. 192—204.
4. А. М. Овчинников — Общая гидрология, 1949, стр. 213, 214, 222—253.
5. А. Е. Ферсман — Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых. 1940, стр. 96, 370.
6. А. Е. Ферсман — Геохимия, т. I, 1934, стр. 260, 261, 268.
7. А. Е. Ферсман — Геохимия, т. IV, 1939, стр. 162, 169.
8. А. Т. Бетехтин, С. П. Ершов, В. И. Зверев и др. — Мышьяк (краткий курс месторождений полезных ископаемых), 1938, стр. 199.
9. Коллектив авторов — Курс минералогии, 1936, стр. 112, 203.
10. ი. მოსევილი და ვ. ჯოხაძე — დარიშხანი საქართველოს ბუნებრივ ობიექტებში, თსუ შრომები, 1950—54 წწ. ხელნაწერები.

არაორგანული ქიმიის კათედრა

(შემოვიღა რედაქციაში 18. IX. 1966 წ.).

Я. П. МОСЕШВИЛИ, Г. М. ДЖОХАДЗЕ

**МЫШЬЯК В ГОРНЫХ ПОРОДАХ НЕКОТОРЫХ РАЙОНОВ
ГРУЗИИ****Резюме**

Исследовано 54 образца различных горных пород Верхней и Нижней Сванетии.

В исследованных 20 образцах горных пород Верхней Сванетии среднее содержание мышьяка оказалось $3,87 \cdot 10^{-4} \%$, а в породах Нижней Сванетии — $2,91 \cdot 10^{-2} \%$.

Повышенное содержание мышьяка в исследованных горных породах Нижней Сванетии является весьма интересным явлением как с научной, так и с практической точки зрения. В этом отношении надо особенно отметить аплитовый гранит (образцы № № 13, 14, 25, 26), содержащий мышьяк больше $0,5 \%$, а также кварцевый диорит и плагиогранит, содержащие мышьяк в количестве $12,5 \cdot 10^{-2} \%$.

Повышенное содержание мышьяка в исследованных нами горных породах Нижней Сванетии вполне согласуется с той закономерностью, которая установлена в генетической классификации минералов и согласно которой указанные породы должны содержать избыточное количество мышьяка.

Указанное содержание мышьяка в исследованных породах дает основание предполагать, что и почвы местностей Цани должны содержать мышьяк в повышенном количестве.

ლ. ზედიძე

სამედიკო საბადოების ბენტონიტური თიხები

თავისი სპეციფიკური თვისებების გამო ბენტონიტურ თიხებს, როგორც ბუნებრივ ადსორბენტებს, დიდი გამოყენება აქვს სახალხო მეურნეობის მრავალ დარგში. უკანასკნელი ათეული წლის განმავლობაში ბენტონიტური თიხების მრავალი საბადო იქნა აღმოჩენილი და შესწავლილი. მათ ფართოდ იყენებს სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგი, მაგალითად: ნავთობგადამამუშავებელი მრეწველობა, ზეთ-ცხიმოვანი წარმოება, ლითონჩამომსხმელი-საყალიბო საქმე, ჭაბურღილების თიხოვანი ხსნარის დამზადება, რეზინის, პლასტიკური მასების, კატალიზატორების, ფარმაცევტული წარმოება, სოფლის მეურნეობა და სხვა.

ბენტონიტურ თიხებზე მოთხოვნა თანდათან იზრდება, ამიტომ ახალი საბადოების თიხების შესწავლას როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს.

ბენტონიტური თიხების წარმოების მხრივ საქართველოს სსრ-ს პირველი ადგილი უჭირავს საბჭოთა კავშირში. იგი მდიდარია ასეთი თიხების საბადოებით, მაგრამ დღემდე მხოლოდ რამდენიმე საბადოა შესწავლილი დეტალურად. მათ რიცხვს ეკუთვნის პირველ რიგში სოფ. გუმბრისა და ასკანის საბადოს თიხები, რომლებიც ფართოდ გამოიყენება სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგში [1, 2, 3, 4].

ამ საბადოების თიხების გარდა ნაწილობრივ შესწავლილია სხვა ახალი საბადოების ბენტონიტური თიხები წყალტუბოს, ტყებულის, ამბროლაურისა და ზოგიერთი სხვა რაიონიდან [5, 6, 7, 8, 9].

თიხების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლის შედეგად დადგენილია, რომ ისინი შეიძლება გამოდგეს ბუნებრივ ადსორბენტებად—სხვადასხვა თხევადი პროდუქტის გასაწმენდად.

მასპერიმენტული ნაწილი

ბენტონიტური თიხების ახალი საბადოები აღმოჩენილია სამეგრელოს ზოგიერთ რაიონში (ზუგდიდის რ., სოფ. ოდიში, გეგეჭკორის რ., სოფ., ბაღდა და აბგესი, წალენჯიხის რ., სოფ. ჯვარი, ცხაკაიას რ., სოფ. მენჯი).

გარეგანი შესახედაობით თითოეული მათგანი წარმოადგენს სხვადასხვა შეფერილობის მკვრივ ქანს, წყლის მოქმედებით მცირედ იჯორჯვება, მალე კარგავს პირველ ფორმას და იძლევა ფხვნილებს. ბენტონიტური თიხების გამაუფერულებელი უნარი და სხვა სპეციფიკური თვისებები უკავშირდება მათში თიხოვან მინერალ—მონტორილონიტის რაოდენობას, რომლის შე-



ქართული
საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებათა აკადემია

მცველობა თიხებში ცვალებადია. ამ მინერალის არსებობის შემთხვევებში აწარმოებენ ბენზიდინის ხსნარით, რომელიც მონტმორილონიტის არსებობის შემთხვევაში იძლევა ლურჯ ან მომწვანო-მტრედისფერ შეფერვას [10].

ჩვენ მიერ აღებული თიხის ნიმუშები მეტ-ნაკლები ინტენსივობით იძლევა მონტმორილონიტისათვის დამახასიათებელ შეფერვას, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ გამოსაკვლევად აღებული თიხის ნიმუშები შეიცავს მინერალ მონტმორილონიტს. შეფერვის ინტენსივობით გუმბრინის შემდეგ პირველ რიგში აღსანიშნავია ოდიშის, ხოლო შემდეგ — ბაღდის, აბგესის, ჯვარისა და მენჯის თიხები. უკანასკნელ წლებში ბენტონიტური თიხების ბუნების შესწავლისათვის ფართოდ იყენებენ სხვადასხვა მეთოდებს და მათ შორის თერმულ ანალიზს [11, 12], რომელიც საშუალებას იძლევა განვსაზღვროთ თიხების ტიპი.

ამ მეთოდით დადგენილია, რომ ბენტონიტური თიხების ძირითადი შემადგენელი მინერალის — მონტმორილონიტის გათბობის მრუდი ხასიათდება სამი (100—200°; 550—760°; 800—900°) ენდოთერმული და ერთი (900—1000°) ეგზოთერმული შეჩერებებით.

პირველი (ენდოთერმული) ეფექტის დროს მონტმორილონიტი კარგავს არამტკიცედ დაკავშირებულ (აღსორბირებულ) წყალს. მეორე (ენდოთერმული) ეფექტი, რაც უფრო დამახასიათებელია ამ მინერალისათვის, შედგება დაახლოებით 550°—760°-ის ფარგლებში, როდესაც მას შორდება კრისტალური წყალი. მესამე (ენდოთერმული) ეფექტი დაკავშირებულია მონტმორილონიტის კრისტალური ცხატრის დაშლასთან.

ეგზოთერმული ეფექტი ყველა თიხისთვის არაა დამახასიათებელი, ამ დროს ადგილი აქვს თიხის სტრუქტურის მთლიან შეცვლას, რაც თერმომრუდებზე გაურკვეველად აისახება.

გამოსაკვლევად აღებული ბენტონიტური თიხების (და შედარებისათვის გუმბრინის) თერმომრუდების დახასიათება მოცემულია თანდართულ 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

თიხის დასახელება	ენდოთერმული შეჩერებები			ეგზოთერმული შეჩერებები
	I	II	III	
გუმბრინი	150°-ზე	650°-ზე	860°-ზე	975°-ზე
ოდიში	110° "	570° "	810° "	
ბაღდა	150° "	650° "	830° "	960° "
აბგესი	145° "	640° "	820° "	950° "
ჯვარი	150° "	652° "	835° "	940° "
მენჯი	160° "	655° "	845° "	955° "

შესასწავლად აღებული ბენტონიტური თიხების თერმომრუდები ხასიათდება როგორც ენდოთერმული (110—150°; 570—655°; 810—845°), ისე ეგზოთერმული (940—975) შეჩერებებით, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ მათ შედგენილობაში მეტ-ნაკლები რაოდენობით შედის თიხოვანი მინერალი მონტმორილონიტი.

ბენტონიტური თიხების ქიმიური შედგენილობა ცვალებადია არა მარტო სხვადასხვა საბადოს თიხებისათვის, არამედ ერთსა და იმავე საბადოს სხვადასხვა ადგილზე და სიღრმეზე აღებული ნიმუშებისათვის. მიუხედავად ამისა



თიხების დახასიათებისათვის ქიმიური ანალიზი დიდ როლს ასრულებს. ამასთანავე კუთრებით მაშინ, როცა იგი ჩატარებულია იმავე ფრაქციებზე, რომლებიც აღებული იყო თერმული ანალიზისათვის.

ქიმიური ანალიზის შედეგების მიხედვით შეიძლება განისაზღვროს თიხაში შემავალი ზოგიერთი მინერალი. მაგალითად, ცნობილია, რომ ჟანგეულების— $SiO_2 : R_2O_3$ შეფარდება თუ აღმატება 3-ს, მაშინ საქმე გვაქვს მონტმორილონიტთან, ხოლო თუ ეს შეფარდება 3-ზე ნაკლებია—ბეიდელიტთან.

საკვლევად აღებული ბენტონიტური თიხების ნიმუშების ქიმიური ანალიზის შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

თიხის შედგენილობა %-ით	№ 1 ბუნბრინი	№ 2 ოღიშის თიხა	№ 3 აბგესის თიხა	№ 4 ბალდის თიხა	№ 5 ჯვარის თიხა	№ 6 მეწვის თიხა	შენიშვნა
SiO ₂	58,14	58,14	52,52	50,46	54,90	53,80	ყველა ნიმუშისათვის შეფარდება $\frac{SiO_2}{R_2O_3}$ 3-ს აღმატება, რაც მათ შედგენილობაში მინერალ მონტმორილიტონიტის არსებობაზე მიუთითებს
TiO ₂	0,25	0,72	2,20	0,22	0,18	0,24	
Al ₂ O ₃	13,23	22,86	19,72	19,87	17,36	18,76	
Fe ₂ O ₃	2,58	3,53	2,86	2,78	2,33	2,20	
FeO	0,28	0,74	0,42	0,20	0,18	0,30	
MnO	კვალი	კვალი	კვალი	კვალი	კვალი	კვალი	
HgO	2,24	1,93	3,02	3,10	2,93	2,50	
CaO	2,44	1,12	2,26	2,16	1,96	1,10	
Na ₂ O	1,73	0,43	0,22	0,28	0,31	0,32	
K ₂ O	0,78	0,27	0,16	0,23	0,29	0,20	
SO ₃	0,35	0,62	0,60	0,64	0,61	0,63	
H ₂ O	14,71	5,10	15,10	14,73	13,21	14,00	
უ. გ. შ.	3,61	4,95	5,14	5,43	5,21	5,26	
	100,34	100,7	99,02	100,07	99,42	100,01	

როგორც ქიმიური ანალიზი გვიჩვენებს ბენტონიტური თიხების მთავარი შემადგენელი კომპონენტებია სილიციუმისა და ალუმინის ჟანგეულები და წყალი. ე. ი. ისინი წარმოადგენს წყლიან ალუმოსილიკატებს. შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე (150—250°) ისინი გამოყოფენ წყლის მნიშვნელოვან რაოდენობას, რის გამო იზრდება მათი გამაუფერულებელი ეფექტი [13]. ამიტომ ბენტონიტური თიხების ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებათა დახასიათებისას ყოველთვის მიუთითებენ მათ დამოკიდებულებაზე წყალთან და ამის მიხედვით მსჯელობენ თიხის აქტივობაზე. აღებული ნიმუშების წყლის ორთქლთან დამოკიდებულება შესწავლილ იქნა ექსიკატორული მეთოდით. ჩატარებული ცდების მიხედვით დადგენილია, რომ თიხების თერმული აქტივაციის შედეგად მნიშვნელოვნად იზრდება წყლის ორთქლის შთანთქმა.

აღებული ნიმუშების წყალთან ურთიერთობა შესწავლილ იქნა ე. გ. კისტერის [14] მიერ მოწოდებული მეთოდით.

ცდის შედეგები მოცემულია მე-3 ცხრილში.

როგორც ცდის შედეგებიდან ჩანს თერმული აქტივაციის შედეგად მნიშვნელოვნად ჩატარდება შეწოვა-გაჯირჯვების პროცესი.



გუმბრინის შემდეგ აქტივობით გამოირჩევა: ოდიშის თიხა, შამქრის თიხა, სის, ბაღის, ჯვრისა და მენჯის თიხები.

ცხრილი 3

თიხის დასახელება	თიხის წონა გრ-ით	გაჯირჯეების გარეშე	გაჯირჯეების დრო წამებით ჰაერზე მშრალი ნიმუშებისათვის	შთანთქმული სითხე მლ-ით	200°-ზე წინასწარ გახურებული ნიმუშებისათვის	
					გაჯირჯეების დრო წამებით	შთანთქმული სითხე მლ-ით
გუმბრინი	0,5	გამონდილი წყალი	20	0,65	15	0,80
ოდიში	"	"	20	0,60	15	0,75
ბაღდა	"	"	25	0,55	16	0,70
აბგესი	"	"	25	0,50	16	0,72
ჯვარი	"	"	25	0,52	15	0,65
მენჯი	"	"	20	0,55	16	0,70

როგორც ცნობილია მონტმორილონიტური ტიპის თიხები ითვლება კარგ ბუნებრივ ადსორბენტებად, ამჟღავნებს ნავთობისა და მისი პროდუქტების გაწმენდა-გაუფერულების უნარს, ამიტომ მათ ბუნებრივად აქტიურ მათეთრებელ თიხებს უწოდებენ [15].

ჩვენ მიერ აღებული ბენტონიტური თიხების გამაუფერულებელი უნარი შემოწმებულ იქნა ნავთობის პროდუქტების სხნარებზე სუფთა ნავთში როგორც ჰაერზე მშრალ მდგომარეობაში, ისე თიხის ნიმუშების თერმული აქტივაციის (105°, 150°, 200—250°) შემდეგ.

50 მლ გასაუფერულებელ სხნარს ვუმატებდით 5 გ თიხას, რომელიც დაფხვიერების შემდეგ გაცივლი იყო სპეციალურ საცერში (200 მეში, 6,400 ნახვრეტი 1 სმ²-ზე) და 20 წუთის განმავლობაში ვანჯღრევდით ელექტროსარევით. გაუფერულების ეფექტი შევამოწმეთ კოლორიმეტრულად (გასაუფერულებელი და გაუფერულებული სხნარების ფერების შედარებით), რის შედეგად მივიღეთ გაუფერულების ფაქტორი.

ცდის შედეგები მოცემულია მე-4 ცხრილში.

ცხრილი 4

თიხის დასახელება	წონა გრ-ით	სხნარის რაოდენობა მლ-ით	გაუფერულების ფაქტორი ჰაერზე მშრალი ნიმუშებისათვის	გაუფერულების ფაქტორი 105°	გაუფერულების ფაქტორი 150°	გაუფერულების ფაქტორი 200°	გაუფერულების ფაქტორი 250°
გუმბრინი	5	50	1,64	1,74	1,92	2,04	2,02
ოდიში	5	50	1,52	1,60	1,80	1,80	1,78
ბაღდა	5	50	1,44	1,50	1,72	1,75	1,70
აბგესი	5	50	1,31	1,46	1,58	1,60	1,55
ჯვარი	5	50	1,40	1,50	1,55	1,60	1,60
მენჯი	5	50	1,27	1,45	1,52	1,58	1,56

როგორც ჩატარებული ცდების შედეგები გვიჩვენებს თიხების წინასწარ თერმული აქტივაციის (105—250°) შედეგად სხნარის გაუფერულების ფაქტორი იზრდება და მაქსიმუმს აღწევს 200—250°-ს შორის.



გუმბრინის შემდეგ გაუფერულების აქტივობით გამოირჩევა ბალღისა და ჯვრის ბენტონიტური თიხები.

ანალოგიური ცდები ჩავატარეთ საცხენისისა და სუფსის საბადოების ნავთობის ხსნარზე სუფთა ნავთში.

საცხენისის ნავთობის ხსნარის გაუფერულების შედეგები მოცემულია მე-5 ცხრილში.

ცხრილი 5

თიხის დასახელება	თიხის წონა გრ-ით	გასაუფერულებელი ხსნარის მლ-ით	გაუფერულების ფაქტორი პაერზე მშრალი ნიმუშებისათვის	გაუფერულების ფაქტორი 105°	გაუფერულების ფაქტორი 150°	გაუფერულების ფაქტორი 200°	გაუფერულების ფაქტორი 250°
გუმბრინი	5	50	2,00	2,25	2,50	2,74	2,61
ოდიში	5	50	1,90	2,15	2,34	2,52	2,42
ბალღა	5	50	1,62	1,92	2,00	2,34	2,25
აბგესი	5	50	1,82	2,00	2,14	2,25	2,05
ჯვარი	5	50	1,73	1,93	2,04	2,14	2,00
მენჯი	5	50	1,74	1,84	1,92	2,04	1,92

სუფსის ნავთობის ხსნარის გაუფერულების შედეგები მოცემულია მე-6 ცხრილში.

ცხრილი 6

თიხის დასახელება	თიხის წონა გრ-ით	გასაუფერულებელი ხსნარის მლ-ით	გაუფერულების ფაქტორი პაერზე მშრალი ნიმუშებისათვის	გაუფერულების ფაქტორი 105°	გაუფერულების ფაქტორი 150°	გაუფერულების ფაქტორი 200°	გაუფერულების ფაქტორი 250°
გუმბრინი	5	50	2,10	2,34	2,55	2,74	2,63
ოდიში	5	50	2,05	2,23	2,28	2,51	2,42
ბალღა	5	50	1,22	1,52	2,05	2,25	2,15
აბგესი	5	50	1,34	1,84	2,24	2,34	2,25
ჯვარი	5	50	1,15	1,35	1,83	2,09	1,96
მენჯი	5	50	1,25	1,51	1,94	2,10	1,84

ამ ხსნარების გაუფერულების ფაქტორის სიდიდით გუმბრინის შემდეგ აღსანიშნავია ოდიშისა და აბგესის თიხები, რომლებიც აქტივობით უახლოვდება გუმბრინს.

გამოსაკვლევად აღებული თიხების ნიმუშების გაუფერულების უნარი შემოწმებულ იქნა აგრეთვე გადამუშავებული (გამოყენებული) ავტოლის ხსნარზე სუფთა ნავთში (50 მლ 1000 მლ-ში).

ცდების შედეგები მოცემულია მე-7 ცხრილში.

თიხების აქტივობა შევამოწმეთ აგრეთვე მზესუმზირის ზეთის გასაუფერულებლად სწვადასხვა პირობებში. ცდების შედეგები მოცემულია მე-8 ცხრილში.

ჩატარებული ცდების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ სამეგრელოს საბადოების ბენტონიტური თიხები (ანალოგიურად გუმბრინისა) ხასიათდება არაპოლარული ხსნარის გაუფერულების უნარით.



თიხის და- სახელება	თიხის წონა გრ-ით	გასაუფ- ხსნარი მლ-ით	გაუფერულე- ბის ფაქტორი პაერზე ნიმუ- შებზე	გაუფერუ- ლების ფაქტორი 105°	გაუფერუ- ლების ფაქტორი 150°	გაუფერუ- ლების ფაქტორი 200°	გაუფერუ- ლების ფაქტორი 250°
გუმბრინი	5	50	2,10	2,34	2,53	2,74	2,62
ოლიში	5	50	2,05	2,25	2,34	2,53	2,42
ბალდა	5	50	1,24	1,52	2,05	2,24	2,10
აბგესი	5	50	1,35	1,84	2,23	2,35	2,21
ჯვარი	5	50	1,15	1,33	1,81	2,04	1,93
მენჯი	5	50	1,24	1,57	1,92	2,08	1,89

ცხრილი 8

თიხის და- სახელება	თიხის წონა გრ-ით	გასაუფერ- ულეზე- ლი ხსნა- რი მლ-ით	გაუფერულე- ბის ფაქტორი პაერზე მშრალ ნიმუშებზე	გაუფერუ- ლების ფაქტორი 105°	გაუფერუ- ლების ფაქტორი 150°	გაუფერუ- ლების ფაქტორი 200°	გაუფერუ- ლების ფაქტორი 250°
გუმბრინი	5	50	2,00	2,24	2,62	2,95	2,64
ოლიში	5	50	1,82	2,04	2,22	2,54	2,45
ბალდა	5	50	1,64	1,84	2,05	2,24	2,15
აბგესი	5	50	1,73	2,01	2,15	2,33	2,21
ჯვარი	5	50	1,62	1,82	2,00	2,16	2,02
მენჯი	5	50	1,71	1,93	2,09	2,24	2,08

დასკვნები

1. დადგენილია, რომ სამეგრელოს რაიონების ბენტონიტური თიხები მიეკუთვნება ბუნებრივად აქტიურ მონტმორილონიტურ ბენტონიტურ თიხებს, რომლებიც შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც ბუნებრივი ადსორბენტები.

2. წყლის ორთქლისა და წყლის შთანთქმა, აგრეთვე გამაუფერულებელი ეფექტი მნიშვნელოვნად იზრდება თიხების წინასწარი თერმული აქტივაციის შედეგად.

3. სხვადასხვა არაპოლარული ხსნარის გაუფერულების შედეგად დადგენილია, რომ საკვლევად აღებული ბენტონიტური თიხები თავისი აქტივობით ახლოს დგას გუმბრინთან.

4. კოლორიმეტრული შემოწმების საფუძველზე დადგენილია, რომ ამ თიხებით ნავთობის პროდუქტების გაუფერულების ოპტიმალური ტემპერატურა დაახლოებით 225° უდრის.

ლიტერატურა

1. А. А. Твалчрелидзе — Бентонитовые глины Груз. ССР, вып. 3, 1941.
2. А. А. Твалчрелидзе — Бентонитовые глины Груз. ССР и ближайшие задачи их освоения, Сборник статей, 1953.
3. С. С. Филатов — Оценка отбеливающих глин и истинных бентонитов для производственных целей, Бентонитовые глины Груз. ССР, вып. 3, 1941.



4. М. С. Мерабишвили — Бентонитовые глины Месхетии и их характеристика, Сборник статей, 1953.
5. М. Л. Роква, А. А. Челидзе — Боножская бентонитовая глина, Труды Кутаисского Госпединститута, т. IX, 1949.
6. М. Л. Роква, А. Л. Челидзе — Некоторые новые месторождения бентонитовых глин, Труды Кутаисского Госпединститута, т. X, 1950.
7. ლ. ქელიძე — წყალტუბოს რაიონის ბენტონიტური თიხები, ქუთაისის პედინსტიტუტის შრომები, ტ. XII, 1954 წ.
8. ლ. ქელიძე — ტყეზულის რაიონის ბენტონიტური თიხები, ქუთაისის პედინსტიტუტის შრომები, ტ. XII, 1955 წ.
9. ლ. ქელიძე — ამბროლაურის რაიონის ბენტონიტური თიხები, ქუთაისის პედინსტიტუტის შრომები, ტ. XVIII, 1958 წ.
10. И. Е. Веденеева — Изменение спектров красителей при адсорбции на минералах глин, ЖФХ, т. XXI, 1947.
11. Н. И. Горбунов, И. Г. Цюрупа, Е. А. Шурьгина — Рентгенограммы, термограммы и кривые обезвоживания минералов, встречающихся в почвах и глинах, Академия наук СССР, 1952.
12. Л. Г. Берг, И. Б. Николаев — Термография, 1944.
13. Г. Г. Уразов — Физико-химическое исследование отбеливающих глин Западной Грузии, Сборник „Отбеливающие земли СССР“, 1933.
14. Э. Г. Кистер — О набухании глин, Нефтяное хозяйство, № 12, 1947.
15. М. Благодаров — Отбеливающие земли (их свойства и применение для очистки нефтепродуктов), 1933.

საბჭოთავი კომისის კატეგორია

(შემოვიდა რედაქციაში 20. IX. 1966 წ.).

Л. А. ЧЕЛИДЗЕ

БЕНТОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ МИНГРЕЛЬСКИХ МЕСТОРОЖДЕНИИ

Резюме

Для развития народного хозяйства большое значение имеет использование природных ресурсов. Среди них значительное место занимают бентонитовые глины, широко распространенные на территории СССР. Такими глинами богата Грузинская ССР, где известно около 200 проявлений бентонитовых глин. Из них сравнительно хорошо изучены Гумбрийское и Асканское месторождения, глины которых с успехом используются в разных отраслях народного хозяйства. За последние годы особенно большое внимание уделяется изучению природных сорбентов, среди которых ведущее место занимают бентонитовые глины. Поэтому исследование глин новых месторождений имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Данная работа посвящается исследованию глин мингрельских месторождений (сел. Одиши, Балда, Абгеси, Джвари и Менджи) путем сравнения с гумбрином, который принимался за эталон.

Цветные реакции с бензидином, термический и химический анализы указывают на то, что они близко стоят к гумбрину и относятся к монтмориллонитовым глинам, которые могут быть использованы как природные адсорбенты.

Исследование отбеливающих свойств глин мингрельских месторождений показало, что после гумбрина активностью выделяются глины из сел Одиши, Абгеси и Джвари. Установлено, что термическая активизация (при 105° , 150° , 200° , 250°) повышает их поглотительные свойства. Оптимальная температура обесцвечивания около 225° .

ი. მოსეაშვილი, ბ. თალაკვაძე,
 დ. ხავთაძი, ვ. ცისკარიძე

მანვანულის გამოკვლევა საქართველოს სივრცეებში

წინამდებარე შრომა წარმოადგენს ჩვენ მიერ წლების მანძილზე წარმოებულ (არაორგანულ და ორგანულ ბუნებრივ რესურსებში) მანვანულის გამოკვლევების გაგრძელებას. უკანასკნელ დროს შესწავლილ იქნა საქართველოს სუბტროპიკულ მცენარეთა ობიექტები—ლიმონი, მანდარინი, ფორთოხალი—63 ნიმუშის რაოდენობით.

ციტრუსოვანი ნაყოფების საკვლევი ნიმუშები აღებულია სათანადო წესისამებრ ბათუმის, ქობულეთისა და მახარაძის რაიონების ციტრუსების შემფუთავ საწყობებში კათედრის ექსპედიციის მიერ 1961 წელს.

საკვლევი მასალის დამზადება და ანალიზი შესრულებულია იმავე წესით, როგორც ეს აწერილია წინანდელ ანალოგიურ შრომებში მოხსენებულ წყალობებში.

კვლევის შედეგები მოცემულია 1-ელ და მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 1

№№ რიგზე	ნიმუშის დასახელება	რაიონი	მანვანუმი აღმოჩნდა (წელს მას- ლაზე გაან- გარიშებით) მგ %/ოთ
1	2	3	4
	მანდარინი		
1	მანდარინის გული	ქობულეთის რაიონი (ციხისძირი)	0,0016
2	იმავე მანდარინის კანი	"	0,0026
3	მანდარინის გული	"	0,0011
4	იმავე მანდარინის კანი	"	0,0022
5	მანდარინის გული	"	0,0019
6	იმავე მანდარინის კანი	"	0,0021
7	მანდარინის გული	"	0,0013
8	" "	"	0,0011
9	" "	ქობულეთი	0,0014
10	იმავე მანდარინის კანი	"	0,0028
11	მანდარინის გული	"	0,0011
12	იმავე მანდარინის კანი	"	0,0017
13	მანდარინის გული	"	0,0012
14	" "	"	0,0016
15	" "	"	0,0013
16	იმავე მანდარინის კანი	"	0,0023



1	2	3	4
17	მანდარინის გული	"	0,0019
18	" "	"	0,0011
19	" "	"	0,0012
20	" "	ქობულეთის რაიონი	0,0012
21	" "	ბათუმი (განთიადი)	0,0013
22	" "	ბათუმი (მანინჯაური)	0,0010
23	" "	"	0,0010
24	" "	"	0,0011
25	" "	ბათუმი (ბოტანიკური ბაღი)	0,0012
26	იმავე მანდარინის კანი	"	0,0027
27	მანდარინის გული	მახარაძე (ნატანები)	0,0011
28	" "	"	0,0014
29	" "	"	0,0011
30	" "	"	0,0012
31	" "	"	0,0016

ცხრილი 2

№ რიგზე	ნიმუშის დასახელება	რაიონი	მანგანუმი ალმონდა მგ %-ით
ლიმონი			
1	ლიმონის გული	ქობულეთი	0,0012
2	" "	"	0,0011
3	იმავე ლიმონის კანი	"	0,0028
4	ლიმონის გული	"	0,0010
5	" "	"	0,0011
6	" "	"	0,0011
7	იმავე ლიმონის კანი	"	0,0032
8	ლიმონის გული	"	0,0014
9	იმავე ლიმონის კანი	"	0,0065
10	ლიმონის გული	"	0,0015
11	" "	მახარაძე (ნატანები)	0,0011
12	იმავე ლიმონის კანი	"	0,0024
13	ლიმონის გული	"	0,0010
14	" "	"	0,0012
15	" "	"	0,0018
16	" "	"	0,0015
17	" "	"	0,0013
18	" "	ქობულეთი (ციხისძირი)	0,0011
19	" "	"	0,0011
20	" "	ბათუმი (ბოტან. ბაღი)	0,0010
21	იმავე ლიმონის კანი	"	0,0033
22	ლიმონის გული	"	0,0012

№ რიგზე	ნიმუშის დასახელება	რაიონის დასახელება	მანგანუმი ალმონდა მგ %-ით
---------	--------------------	--------------------	---------------------------

ფორთოხალი			
1	ფორთოხლის გული	ქობულეთის რაიონი	0,0011
2	" "	ბათუმი (ბოტან. ბაღი)	0,0012
3	იმავე ფორთოხლის კანი	"	0,0020
4	ფორთოხლის გული	"	0,0011
5	იმავე ფორთოხლის კანი	"	0,0012
6	ფორთოხლის გული	"	0,0011
7	იმავე ფორთოხლის კანი	"	0,0025
8	ფორთოხლის გული	"	0,0010
9	იმავე ფორთოხლის კანი	"	0,0080
10	ფორთოხლის გული	ქობულეთი (ციხისძირი)	0,0011



როგორც ზემოთ მოყვანილი შედეგებიდან ჩანს, ამჯერად გამოკვლეულ ციტრუსულ თველოს ციტრუსოვან ნაყოფებში მანგანუმის რაოდენობა იცვლება 0,001—0,0033 მგ %-ის საზღვრებში. ამ მონაცემების მიხედვით შეიძლება ითქვას, რომ ციტრუსოვანი ნაყოფები (ლიმონი, მანდარინი და ფორთოხალი) მანგანუმის შეცულობის მხრივ დიდად არ განსხვავდება ერთიმეორისაგან, მაგრამ მაინც შეიმჩნევა, რომ ლიმონში მანგანუმი უფრო მეტი რაოდენობითაა, ვიდრე—დანარჩენებში. გარდა ამისა, მანგანუმი ციტრუსოვანი ნაყოფის კანში უფრო მეტია, ვიდრე რბილ ნაწილში—გულში.

დასკვნები

1. შესწავლილია მანგანუმის შეცულობა ციტრუსოვანი ნაყოფის 63 ნიმუშში. მათში მანგანუმის რაოდენობა იცვლება 0,001—0,0033 მგ %-ის ფარგლებში.
2. მანგანუმს უფრო მომეტებული რაოდენობით შეიცავს ლიმონი (0,001—0,0033 მგ %), ამაზე ნაკლები რაოდენობით—მანდარინი (0,001—0,0028 მგ %), ხოლო ყველაზე მცირეა იგი ფორთოხალში (0,001—0,002 მგ %).
3. ჩვენ მიერ მიღებული შედეგები კიდევ ერთხელ ამტკიცებს მას, რომ ნაყოფთა კანში უფრო მეტია მანგანუმი, ვიდრე რბილ ნაწილში—გულში.

ლიტერატურა

1. თსუ შრომები, ტ. 74, 1959, გვ. 15, 21, 29; ტ. 80, 1962, გვ. 33.
2. Е. Б. Сендэл—Колориметрическое определение следов металлов, 1949.
3. Методы определения микроэлементов, АН СССР, 1950.
4. Г. В. Хлопин—Методы исследования мяса, мясных и растительных продуктов, 1934.
5. В. М. Акопджанян—Естественное содержание железа и марганца в растительных продуктах, Вопросы питания, т. 10, 1941.

არარგანული ქიმიის კათედრა

(შემოვიდა რედაქციაში 20. IX. 1966 წ.).

Я. П. МОСЕШВИЛИ, Г. Н. ТАЛАКВАДЗЕ,
Л. К. ХАВТАСИ, П. В. ЦИСКАРИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ МАРГАНЦА В ЦИТРУСАХ ГРУЗИИ

Резюме

Продолжая исследования марганца в неорганических и органических естественных ресурсах Грузии, проводившиеся в течение ряда лет¹, в последнее время мы изучали содержание его в цитрусах—лимонах, мандаринах, апельсинах и др. (всего 63 образца).

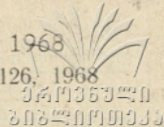
¹ Труды ТГУ, 1959 г., т. 15, стр. 21, 29; 1962 г., т. 80, стр. 33.

Подлежащий исследованию материал получен с упаковочных станций в Батуми, Кобулети и Махарадзе.

Результаты анализа представлены в таблицах 1 и 2. Согласно приведенным данным, марганец в большем количестве содержится в лимонах (0,0010—0,0033 мг %), за ним следуют мандарины (0,0010—0,0028 мг %) и апельсины (0,0010—0,0023 мг %). При этом марганца больше в кожуре всех образцов, чем в мякоти.

Подобные результаты были получены нами при определении марганца и в других фруктах. Преобладающее количество марганца содержится в кожуре, скорлупе, косточках, семенах.

В цитрусах разных местностей разница в содержании марганца незначительна.



ი. მოსაფილი, ე. დოქსოაშვილი

ნიკელი ზემო სვანეთის დიაბაზურ ქანებში

მნიშვნელოვანი მეტალის—ნიკელის შესწავლა საქართველოს ბუნებრივ რესურსებში დავიწყეთ 1952 წლიდან. წინამდებარე გამოკვლევას უსწრებდა ხაშურის რაიონის ქანების შესწავლა 1952—61 წლებში [6—10].

წარმოდგენილ შრომაში მოცემულია ზემო სვანეთის ზოგიერთ ქანში ნიკელის კვლევის შედეგები.

გამოკვლეული მიკრორაიონი წარმოადგენს ზემო სვანეთის მალალმთიან რაიონს, რომელიც კავკასიონის მთავარი ქედის სამხრეთ ფერდობზე მდებარეობს.

შესწავლილი რაიონის გეოლოგიურ აგებულებაში მონაწილეობს კრისტალური ქანები და დანალექი წარმონაქმნები. ამ უკანასკნელებში გამოარჩევენ უძველეს მეტამორფულ და შედარებით ახალგაზრდა ტერიგენულ და კარბონატულ დანალექებს [3].

რაიონში ხშირად გვხვდება შედარებით უფრო ახალგაზრდა წარმოშობის ინტრუზიული ქანები დიაბაზებისა და გრანიტების მრავალრიცხოვანი დაიკებისა და შტოკების სახით.

დიაბაზური ქანები ფართოდაა გავრცელებული რაიონის ჩრდილო ნაწილში ლიასის კრისტალურ ქანებსა და ფიქლებს შორის [5].

აღნიშნული ქანებიდან ჩვენ მიერ ნიკელის რაოდენობრივი შეცულობები დადგენილია ზემო სვანეთის დიაბაზური ქანების 39 ნიმუშში. ნიკელის რაოდენობრივი შეცულობების განსაზღვრას ვაწარმოებდით სენდელ [4]-მალიუგასა [2] და მალიუგას [1, 2] კოლორიმეტრული მეთოდებით. ანალიზის შედეგები მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

ნიმუშის №№	ქანის სახელწოდება	ნიმუშის აღების ადგილი	Ni-ის შეცულობა %/0/0-ით	ნიმუშის აღწერა ¹
1	2	3	4	5
1	მიკროდიაბაზი	მდინარე წანერის ხეობა	$6,0 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, რქატყუარა
2	დიაბაზ-პორფირიტი	„	$1,0 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, პიროქსენი, რქატყუარა

¹ ნიმუშების მინერალოგიური აღწერა მოახდინა გეოლოგიურ-მინერალოგიურ მეცნიერებათა კანდიდატმა ო. ლულაურმა.

1	2	3	4	5
3	ღიაბაზი	მდინარე წანერის ხეობა	$1.2 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
4	ღიაბაზ-პორფირიტი	"	$2.0 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სხივოსნური რქატყუარა
5	მიკროღიაბაზი	"	$2.43 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, რქატყუარა
6	ღიაბაზი	მდ. ტვიბერის ხეობა	$6.6 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, რქატყუარა
7	მიკროღიაბაზი	მდ. წანერის ხეობა	$6.3 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სხივოსნური რქატყუარა
8	ღიაბაზ-პორფირიტი	"	$2.42 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, მცირე რაოდენობით სხივოსნური რქატყუარა
9	"	"	$2.5 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, სხივოსნური რქატყუარა
10	"	"	$3.6 \cdot 10^{-1}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სხივოსნური რქატყუარა, სერიციტი, ქლორიტი
11	ღიაბაზი	"	$2.3 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, რქატყუარა, ილმენიტი
12	ღიაბაზ-პორფირიტი	"	$2.6 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, რქატყუარა
13	"	"	$1.5 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, სხივოსნური რქატყუარა
14	"	"	$1.8 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, ქლორიტი
15	"	"	$1.6 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
16	"	"	$1.0 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, სხივოსნური რქატყუარა, სერიციტი
17	ღიაბაზი	მდ. ტვიბერის ხეობა	$9.8 \cdot 10^{-3}$	რქატყუარა, სერიციტი, ცოიზიტი
18	"	"	$8.3 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სხივოსნური რქატყუარა, ქლორიტი
19	"	"	$9.7 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სხივოსნური რქატყუარა, სერიციტი
20	"	"	$7.5 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
21	"	მდ. მდ. ტვიბერისა და წანერის წყალგამყოფი ქედი	$6.3 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
22	"	"	$8.0 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, კარბონატი
23	ღიაბაზ-პორფირიტი	"	$2.25 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, კარბონატი
24	ღიაბაზი	მდ. წანერის ხეობა	$5.0 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, სხივოსნური რქატყუარა, სერიციტი
25	მიკროღიაბაზი	"	$9.3 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი

1	2	3	4	5
26	დიაბაზ-პორფირიტი	მლ. წანერის ხეობა	$2,5 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
27	"	"	$1,7 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სერიციტი
28	"	"	$2,1 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სერიციტი, ქლორიტი
29	დიაბაზი	"	$7,5 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, ქლორიტი
30	"	"	$5,6 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სხივოსნური რქატყუარა
31	დიაბაზ-პორფირიტი	"	$1,17 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სერიციტი, მცირე რაოდენობით სხივოსნური რქატყუარა
32	დიაბაზი	"	$3,3 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, ქლორიტი
33	"	"	$2,13 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
34	"	"	$7,3 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
35	"	"	$6,7 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
36	დიაბაზ-პორფირიტი	"	$1,75 \cdot 10^{-2}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, კარბონატი, ქლორიტი
37	დიაბაზი	მლ. ტვიბერის ხეობა	$9,5 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, ქლორიტი
38	"	"	$9,2 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი
39	"	"	$8,4 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, მონოკლინური პიროქსენი, სხივოსნური რქატყუარა, სერიციტი

როგორც 1-ელი ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, შესწავლილი დიაბაზური ქანებიდან Ni-ის ყველაზე დიდი შეცულობით ხასიათდება დიაბაზ-პორფირიტები.

აღნიშნულ ქანებში Ni-ის შეცულობა მერყეობს $1,0 \cdot 10^{-2}\%$ — $3,6 \cdot 10^{-2}\%$ -ის საზღვრებში.

დიაბაზ-პორფირიტებთან შედარებით ზემო სვანეთის მიკროდიაბაზებში Ni ნაკლები რაოდენობითაა. კერძოდ, მიკროდიაბაზებში Ni-ის შეცულობის ზღვრებია $2,43 \cdot 10^{-3}\%$ — $9,3 \cdot 10^{-3}\%$.

რაც შეეხება დიაბაზებს, მათში Ni-ის შეცულობა $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ — $9,7 \cdot 10^{-3}\%$ -ის ფარგლებში მერყეობს.

გარდა ზემოაღნიშნულისა, გამოკვლეული რაიონის აგებაში მონაწილეობს შედარებით კიდევ უფრო ახალგაზრდა ინტრუზიული ქანებიც. ამ ტიპის ქანებიდან აქ ძირითადად გავრცელებულია გრანიტ-პორფირიტები, ორქარსიანი გრანიტები და კვარციანი დიორიტები [3].

აღნიშნული ქანებიდან ჩვენ შევისწავლეთ კვარციანი დიორიტები.



ნიკელის რაოდენობრივი შეცულობა ჩვენ მიერ დადგენილია ჰაბსბურგის მეთოდით ქანების 5 ნიმუშში. ანალიზის შედეგები მოგვყავს მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

ნიმუშის №	ქანის სახელწოდება	ნიმუშის აღების ადგილი	Ni-ის შეცულობა %/0-ით	ნიმუშის აღწერა
1	2	3	4	5
1	კვარციანი დიორიტი	მდ. ტვიბერის ხეობა	$1,2 \cdot 10^{-3}$	პლაგიოკლაზი, კვარცი, რქა-ტყუარა
2	"	"	$2,0 \cdot 10^{-3}$	"
3	"	"	$1,8 \cdot 10^{-3}$	"
4	"	"	$1,3 \cdot 10^{-3}$	"
5	"	"	$1,6 \cdot 10^{-3}$	"

როგორც მე-2 ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, ზემო სვანეთის კვარციან დიორიტებში ნიკელის შეცულობა $1,2 \cdot 10^{-3}/0$ — $2,0 \cdot 10^{-3}/0$ -ის ფარგლებში მერყეობს.

თუ მე-2 ცხრილის მონაცემებს შევადარებთ 1-ელი ცხრილის მონაცემებს, დავინახავთ, რომ კვარციანი დიორიტები ნიკელის შეცულობით დიამაზებს უახლოვდება, ხოლო მიკროდიაბაზებსა და დიაბაზ-პორფირიტებთან შედარებით ნაკლები რაოდენობით შეიცავს ნიკელს.

დასკვნები

1. ნიკელის რაოდენობრივი შეცულობები დადგენილია ზემო სვანეთის დიაბაზური ქანების 44 ნიმუშში.

2. ზემო სვანეთის გამოკვლეული ქანებიდან ნიკელს ყველაზე მეტი რაოდენობით დიაბაზ-პორფირიტები შეიცავს: $1,0 \cdot 10^{-2}/0$ — $3,6 \cdot 10^{-2}/0$.

3. დიაბაზ-პორფირიტებთან შედარებით ნიკელის დაბალი შეცულობით ხასიათდება მიკროდიაბაზები ($2,43 \cdot 10^{-3}/0$ — $9,3 \cdot 10^{-3}/0$ Ni), დიაბაზები ($1,2 \cdot 10^{-3}/0$ — $9,7 \cdot 10^{-3}/0$ Ni) და კვარციანი დიორიტები ($1,2 \cdot 10^{-3}$ — $2,0 \cdot 10^{-3}/0$ Ni).

4. ზემო სვანეთის გამოკვლეული დიაბაზური ქანები ნიკელის შეცულობით ხაშურის რაიონის ქანებიდან მხოლოდ გრანიტებსა და ზოგიერთ ფიქლებს უახლოვდება.

ლიტერატურა

1. Д. П. М а л ю г а—Полярографическое определение Cu, Cd, Ni, Zn и Co в породах, почвах, природных водах и организмах (метод). Труды Всесоюзной конф. по аналит. химии, 1943, 2, стр. 493—495.

2. Д. П. М а л ю г а—К геохимии рассеянного никеля. Труды биогеохимич. лаб., 1939, 5, 91—111.

3. И. А. М а р к о з и я—Отчёт Сванетской геосъёмочной партии по работам 1948 г., фонды Инст. геологии АН ГССР.



4. Е. Б. Сендэл—Колориметрическое определение следов металлов в породах.
стр. 544—561.

5. З. И. Чхиквишили—Сводный отчёт Сванетской ГПП по работам 1951—1955 гг., фонды ГГУ.

6. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის ბუდობების მიმდებარე ქანებში. ოსუ შრომები, 74, 39—47, 1959.

7. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის ბუდობებთან დაკავშირებულ ნიადაგებსა და მცენარეებში. ოსუ შრომები, 74, 49—56, 1959.

8. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის საბადოსთან დაკავშირებულ წყლებში. ოსუ შრომები, 80, 15—21, 1961.

9. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ქვაშავას სერპენტინიტებთან დაკავშირებულ მცენარეებში. ოსუ შრომები, 80, 23—26, 1961.

10. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის საბადოს მიმდებარე ქანებში, ნიადაგებში, წყლებსა და მცენარეებში. საკანდიდატო დისერტაცია, 1961.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 25.IX.1966 წ.).

Я. П. МОСЕШВИЛИ, Э. П. ДОКСОПУЛО

НИКЕЛЬ В ДИАБАЗНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ ВЕРХНЕЙ СВАНЕТИИ

Резюме

Исследование никеля в природных объектах Грузии кафедрой неорганической химии ТГУ проводится в течение нескольких лет. В настоящее время нами исследованы диабазные горные породы Верхней Сванетии.

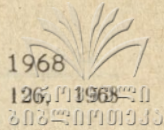
Исследованный район характеризуется сложным геологическим строением: в его строении участвуют горные породы различных типов и различного возраста. Из этих пород количественные содержания никеля нами установлены в диабазах, микродибазах, диабаз-порфиритах и кварцевых диоритах.

В диабазах Верхней Сванетии содержание никеля варьирует в пределах $1,2 \cdot 10^{-3}$ — $9,7 \cdot 10^{-3}\%$, в микродибазах— $2,4 \cdot 10^{-3}$ — $9,3 \cdot 10^{-3}\%$.

Из исследованных горных пород сравнительно большим содержанием никеля отличаются порфирит-диабазы. Верхнесванетские порфирит-диабазы содержат $1,0 \cdot 10^{-2}$ — $3,6 \cdot 10^{-2}\%$ Ni.

Кроме отмеченного, нами были установлены количественные содержания никеля в кварцевых диоритах Верхней Сванетии, в которых содержится $1,2 \cdot 10^{-2}$ — $1,0 \cdot 10^{-3}\%$ Ni.

Горные породы Верхней Сванетии по содержанию никеля близко подходят только к гранитам и сланцам Хашурского района.



ი. მოსაზვილი, ე. ღოკოაშვილი

ნიკელი ზემო რაჭის დიაბაზურ ქანებში

წარმოდგენილი შრომა ერთგვარი გავრცელება იმ მუშაობისა, რომელიც არაორგანული ქიმიის კათედრაზე ტარდება წლების მანძილზე [4—10].

გამოკვლევული რაიონი მდებარეობს მდ. რიონისა და მისი მრავალრიცხოვანი შენაკადის ზემო ნაწილში. ამ უბანს ჩრდილოეთით ესაზღვრება მთავარი კავკასიონი, ხოლო სამხრეთით—რუბოძალის ქედი.

მთავარ წყალგამყოფთან მიმდებარე სამხრეთი ფერდობი ხასიათდება იმ საერთო თვისებებით, რომლებიც დამახასიათებელია ცენტრალური კავკასიონისათვის, სახელდობრ, ძლიერ მკვეთრი რელიეფით, -ციცაბო, თითქმის ვერტიკალური ფერდობებით, ჩაკიდული ხრამებით, კბილოვანი მწვერვალებით.

შესწავლილი რაიონის უძველესი წარმონაქმნები წარმოდგენილია მთავარი ქედის კრისტალური ფორმაციით. ეს ქედი აგებულია ძირითადად გრანიტებით, გრანიტ-დიორიტებითა და ალიასკიტებით [3].

ახალგაზრდა ამოფრქვეული ქანებიდან ყველაზე მეტად გავრცელებულია დიაბაზები, რომლებიც დაკავშირებულია როგორც კრისტალურ ფორმაციებთან, ისე ქვემო და შუა ლიასის დანალექებთან.

ზემოჩამოთვლილი ქანებიდან საკვლევ ობიექტად დიაბაზური ქანები შევარჩიეთ. ნიკელის რაოდენობრივი შეცულობები ჩვენ მიერ დადგენილია აღნიშნული ქანების 35 ნიმუშში. ნიკელის რაოდენობრივი შეცულობების განსაზღვრას ვაწარმოებდით სენდელ [4]-მალიუგას [2] და მალიუგას [1, 2] კოლორიმეტრული მეთოდებით. ანალიზის შედეგები მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

№№ რიგზე	ქანის სახელწოდება	ნიმუშის აღების ადგილი	Ni-ის შეცულობა %/0/0-ით	ნიმუშის აღწერა ¹
1	2	3	4	5
1	დიაბაზი	მდ. დასავლეთ ედენას სათავე	8,7·10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, სხივოსნური რქატყუარა
2	"	"	6,5·10 ⁻³	"
3	"	"	7,2·10 ⁻³	"
4	"	"	6,8·10 ⁻³	"

¹ ნიმუშები მინერალოგიურად აღწერა გეოლოგიურ-მინერალოგიურ მეცნიერებათა კანდიდატმა ო. დულაურმა.

1	2	3	4	5
5	ღიაბაზი	მდ. დასავლეთ ედენას სა- თავე	7,0.10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, სხი- ვოსნური რქატყუარა, მონოკლინური პირო- ქსენი, ილმენტი
6	"	"	7,2.10 ⁻³	"
7	მიკროღიაბაზი	"	5,2.10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, სხი- ვოსნური რქატყუარა
8	"	"	6,2.10 ⁻³	"
9	"	"	6,8.10 ⁻³	"
10	"	"	7,8.10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, მონო- კლინური პიროქსენი
11	"	"	7,2.10 ⁻³	"
12	"	"	6,5.10 ⁻³	"
13	ღიაბაზი	"	4,7.10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, მონო- კლინური პიროქსენი, რქატყუარა
14	"	"	5,2.10 ⁻³	"
15	"	"	5,5.10 ⁻³	"
16	"	"	6,2.10 ⁻³	"
17	"	"	4,9.10 ⁻³	"
18	ღიაბაზ-პორ- ფირიტი	"	1,2.10 ⁻²	"
19	"	"	2,3.10 ⁻²	პლაგიოკლაზი, მონო- კლინური პიროქსენი, რქატყუარა
20	"	"	2,5.10 ⁻²	"
21	"	"	2,9.10 ⁻²	"
22	ღიაბაზი	"	6,8.10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, რქა- ტყუარა, სერიციტი
23	"	"	5,8.10 ⁻³	"
24	"	"	6,5.10 ⁻³	"
25	"	"	6,2.10 ⁻³	"
26	მიკროღიაბაზი	"	7,3.10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, მონო- კლინური პიროქსენი
27	"	"	7,1.10 ⁻³	"
28	"	"	6,5.10 ⁻³	"
29	ღიაბაზი	"	8,5.10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, რქა- ტყუარა
30	"	"	7,8.10 ⁻³	"
31	"	"	6,8.10 ⁻³	"
32	ღიაბაზ-პორ- ფირიტი	"	2,0.10 ⁻²	პლაგიოკლაზი, სხი- ვოსნური რქატყუარა
33	"	"	3,0.10 ⁻²	პლაგიოკლაზი, მონო- კლინური პიროქსენი, რქატყუარა
34	"	"	1,9.10 ⁻²	პლაგიოკლაზი, სხი- ვოსნური რქატყუარა
35	ღიაბაზი	"	4,8.10 ⁻³	პლაგიოკლაზი, რქა- ტყუარა

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, ჩვენ მიერ შესწავლილი ზემო-
 რაჭის ქანებიდან ნიკელის მაქსიმალური შეცულობებით ხასიათდება ღიაბაზ-პორ-
 ფირიტები. ამ ტიპის ქანებში ნიკელის შეცულობა $1,2 \cdot 10^{-2} \%$ — $3,0 \cdot 10^{-2} \%$ -ის
 საზღვრებში მერყეობს. მიკროღიაბაზებში ნიკელის შეცულობის ზღვრებია
 $5,2 \cdot 10^{-3} \%$ — $7,8 \cdot 10^{-3} \%$, ხოლო ღიაბაზებში— $4,7 \cdot 10^{-3} \%$ — $8,7 \cdot 10^{-3} \%$.



აღსანიშნავია, რომ ზოგიერთი გამონაკლისის გარდა, ზემო რაჭის უმეტესწილად ქანებში ნიკელის შეცულობა შედარებით ნაკლებია ზემო სვანეთის [10] ანალოგიურ ქანებში ნიკელის შეცულობაზე.

აღსანიშნავია, რომ ზემო რაჭის გამოკვლეული დიაბაზური ქანები ნიკელის შეცულობით, მსგავსად ზემო სვანეთის გამოკვლეული დიაბაზური ქანებისა, ჩორჩანის ტალკის საბადოს მიმდებარე ქანებიდან მხოლოდ გრანიტებსა და ზოგიერთ ფიქლებს უახლოვდება.

დასკვნები

1. დადგენილია ნიკელის რაოდენობრივი შეცულობები ზემო რაჭის დიაბაზური ქანების 35 ნიმუშში.

2. ზემო რაჭის გამოკვლეული ქანებიდან ნიკელს ყველაზე მეტი რაოდენობით— $1,2 \cdot 10^{-2} \%$ — $3,0 \cdot 10^{-2} \%$ Ni დიაბაზ-პორფირიტები შეიცავს.

3. დიაბაზ-პორფირიტებთან შედარებით ნიკელის დაბალი შეცულობით ხასიათდება მიკროდიაბაზები ($5,2 \cdot 10^{-3} \%$ — $3,0 \cdot 10^{-2} \%$ Ni) და დიაბაზები ($4,7 \cdot 10^{-3} \%$ — $8,7 \cdot 10^{-3} \%$ Ni).

4. ზოგიერთი გამონაკლისის გარდა, ზემო რაჭის ქანებში ნიკელის შეცულობა შედარებით ნაკლებია ზემო სვანეთის ანალოგიურ ქანებში ნიკელის შეცულობაზე.

5. ზემო რაჭის გამოკვლეული ქანები ნიკელის შეცულობით ხაზურის რაიონის ქანებიდან მხოლოდ გრანიტებსა და ზოგიერთ ფიქლებს უახლოვდება.

ლიტერატურა

1. Д. П. Малюга—Полярографическое определение Cu, Cd, Ni, Zn и Co в породах, почвах, природных водах и организмах (метод). Труды Всесоюзной конф. по аналит. химии, 1943, 2, стр. 493—795.

2. Д. П. Малюга—К геохимии рассеянного никеля. Труды биогеохимич. лаб., 1939, стр. 5, 91—111.

3. И. А. Маркозия, З. А. Бичикашвили—Отчёт (промежуточный) Верхне-Рачинской экспедиции по работам 1944 г., фонды Инст. геологии АН ГССР.

4. Е. Б. Сендэл—Колориметрическое определение следов металлов, 1949, стр. 544—61.

5. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის ბუდობების მიმდებარე ქანებში. თსუ შრომები, 74, 39—47, 1959.

6. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის ბუდობებთან დაკავშირებულ ნიადაგებსა და მცენარეებში. თსუ შრომები, 74, 49—56, 1959.

7. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის საბადოსთან დაკავშირებულ წყლებში. თსუ შრომები, 80, 15—21, 1961.

8. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ქვაშავას სერპენტინიტებთან დაკავშირებულ მცენარეებში. თსუ შრომები, 80, 23—26, 1961.

9. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის საბადოს მიმდებარე ქანებში, ნიადაგებში, წყლებში და მცენარეებში. საკანდიდატო დისერტაცია, 1961.

10. ი. მოსეშვილი, ე. დოქსოპულო—ნიკელი ზემო სვანეთის ზოგიერთ დიაბაზურ ქანებში. თსუ შრომები, 1965.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 4.X.1966 წ.)

Я. П. МОСЕШВИЛИ, Э. П. ДОКСОПУЛО

НИКЕЛЬ В ДИАБАЗНЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ ВЕРХНЕЙ РАЧИ

Резюме

Представленная работа является продолжением тех исследований, которые в течение нескольких лет ведутся кафедрой неорганической химии ТГУ. В работе даются результаты исследования никеля в некоторых горных породах Верхней Рачи.

Исследованный район характеризуется теми общими свойствами, которые характерны для Центрального Кавказа.

Древнейшие образования представлены кристаллической формацией Главного хребта. Этот хребет в основном сложен из гранитов, гранодиоритов и аляскитов.

Из изверженных молодых горных пород чаще встречаются диабазы, которые связаны как с кристаллическими формациями, так и с осадочными горными породами нижнего и среднего лиаса.

Из упомянутых здесь горных пород мы для исследования избрали диабазные горные породы: диабазы, диабаз-порфиты и микродиабазы.

Из исследованных горных пород наибольшим содержанием никеля характеризуются диабаз-порфириты ($1,2 \cdot 10^{-2} \%$ — $3,0 \cdot 10^{-2} \%$ Ni). По сравнению с ними меньше никеля содержится в микродиабазе ($5,2 \cdot 10^{-2} \%$ — $3,0 \cdot 10^{-2} \%$ Ni) и диабазах ($4,7 \cdot 10^{-3} \%$ — $8,7 \cdot 10^{-3} \%$ Ni).

В большинстве случаев исследованные диабазные горные породы Верхней Сванетии содержат меньше никеля, по сравнению с аналогичными породами Верхней Рачи.

ი. მოსაზვილი,
ა. დოქსოჯლო, ლ. კუცია

ნიკელი ძირულის კრისტალური მასივის ზოგირით ქანში

ძირულის კრისტალური მასივის გამოკვლევა დაიწყო 1952 წლიდან. 1952—61 წლებში შევისწავლეთ ნიკელის გავრცელებულობა ჩორჩანის ტალკის საბადოს მიმდებარე ქანებში, ნიადაგებში, წყლებსა და მცენარეებში [6—10].

ნიკელის შეცულობის მხრივ აღნიშნული მასივის უფრო ზუსტად დასახასიათებლად ამჯერად შევისწავლეთ ნიკელის გავრცელება მდინარეების—ძირულისა და რიკოთის მიდამოებში—სოფ. ბორითიდან სოფ. ჩუმათელეთამდე, სამხედრო გზის გასწვრივ უღელტეხილისაკენ.

ძირულის კრისტალური მასივი მეტად რთული გეოლოგიური აგებულებისაა [1, 2]. უძველესი პალეოზოური წარმონაქმნები წარმოდგენილია მეტამორფული ფიქლებით, გრანიტებით, გაბროთი, გაბრო-ამფიბოლიტებით, სერპენტინიტებით, ტალკებით, ლისტენიტებით, ტალკ-კარბონატებით.

ამ ძველ კომპლექსს ტრანსგრესიულად ადევს შუა და ზედა ლიასის დანალექი წყება, წარმოდგენილი ქვიშაქვებით, კირქვებითა და თიხა-ფიქლებით. ლიასურ ნალექებს აგრძელებს ბაიოსის პორფირიტული წყება, რომელსაც კვლავ ტრანსგრესიულად ადევს ბარემის მასიური კირქვები.

აბტური და ალბური ნალექები მერგელებით, მერგელოვანი კირქვებით და გლაუკონიტისანი ქვიშაქვებით არის წარმოდგენილი, რომლებსაც კვლავ ტრანსგრესიულად ადევს სარმატის კონგლომერატები, კირქვები, ქვიშები და თიხები.

წარმოდგენილ შრომაში მოცემულია ნიკელის კვლევის შედეგები კრისტალურ ფიქლებში, გაბროიდულ ქანებში, დიორიტ-პორფირიტებში, აპლიტებში, აპლიტ-პეგმატიტებში, გრანიტოიდებში, კვარციან დიორიტებში, დიაბაზებში, გაბრო-დიაბაზებში, კალციტსა და კირქვაში.

აღნიშნული ქანების ნიმუშები შევაგროვეთ 1964 წლის ივლის-აგვისტოში. საველე მასალის შეგროვებას ვაწარმოებდით წინასწარ შემუშავებული მარშრუტების მიხედვით. მარშრუტებს მდ. ძირულისა და მდ. რიკოთის ხეობებში გამომავალი გაშიშვლებების მიხედვით ვადგენდით. შესწავლილი გვაქვს 12 გაშიშვლება.

შეგროვილ ნიმუშებში ნიკელის განსაზღვრას ვაწარმოებდით სენდელ [5]-მალიუგას [4] და მალიუგას [3,4] კოლორიმეტრული მეთოდებით. ანალიზის შედეგები მოცემულია აქვე მოთავსებულ ცხრილში.



№№	ქანის დასახელება	ნიმუშების რიცხვი	ნიკელის შეცულობის ზღვრები %/ო-ით
1	კრისტალური ფიქლები	4	$1,7 \cdot 10^{-3}$ — $2,1 \cdot 10^{-3}$
2	გაბროიდული ქანები	36	$1,1 \cdot 10^{-3}$ — $3,3 \cdot 10^{-2}$
3	გაბრო-ღიაბაზები	5	$1,6 \cdot 10^{-2}$ — $2,1 \cdot 10^{-2}$
4	ღიაბაზები	6	$3,3 \cdot 10^{-3}$ — $1,9 \cdot 10^{-2}$
5	კვარციანი დიორიტები	4	$1,9 \cdot 10^{-3}$ — $2,1 \cdot 10^{-2}$
6	დიორიტ-პორფირიტები	5	$1,6 \cdot 10^{-3}$ — $1,8 \cdot 10^{-2}$
7	აპლიტები	3	$2,1 \cdot 10^{-3}$ — $5,5 \cdot 10^{-3}$
8	აპლიტ-პეგმატიტი	1	$2,2 \cdot 10^{-3}$
9	კირქვა	1	$8,8 \cdot 10^{-4}$
10	კალციტი	1	$1,7 \cdot 10^{-3}$
11	გრანიტები	4	$1,6 \cdot 10^{-3}$ — $3,8 \cdot 10^{-3}$

როგორც ამ მონაცემებიდან ჩანს, გამოკვლეული ქანებიდან ნიკელის მაქსიმალური შეცულობებით ხასიათდება გაბროიდული ქანები, შემდეგ—კვარციანი დიორიტები, ღიაბაზები, გაბრო-ღიაბაზები და ა. შ. ნიკელის მინიმალური შეცულობით აღინიშნება კირქვა.

შესწავლილი რაიონის ქანები ნიკელის შეცულობით უახლოვდება წინა წლებში გამოკვლეულ ჩორჩანის ტალკის საბადოს [6], ზემო რაჭისა და ზემო სვანეთის [11] ანალოგიურ ქანებს.

დასკვნები

1. შესწავლილია ნიკელის გავრცელება მდინარეების—ძირულისა და რიკოთის მიდამოებში—სოფ. ბორითიდან სოფ. ჩუმათელეთამდე, სამხედრო გზის გასწვრივ უღელტეხილისაკენ.

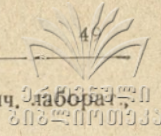
2. დადგენილია ნიკელის რაოდენობრივი შეცულობები ძირულის კრისტალური მასივის შემადგენელ შემდეგ ქანებში: კრისტალურ ფიქლებში, გაბროიდულ ქანებში, გაბრო-ღიაბაზებში, ღიაბაზებში, კვარციან დიორიტებში, დიორიტ-პორფირიტებში, აპლიტებში, აპლიტ-პეგმატიტებში, კირქვაში, კალციტში, გრანიტებში.

3. გამოკვლეული ქანებიდან ნიკელის მაქსიმალური შეცულობებით ხასიათდება გაბროიდული ქანები ($1,1 \cdot 10^{-3}$ — $3,3 \cdot 10^{-2}$ % Ni), შემდეგ—კვარციანი დიორიტები ($1,9 \cdot 10^{-3}$ — $2,1 \cdot 10^{-2}$ % Ni), ღიაბაზები ($3,3 \cdot 10^{-3}$ — $1,9 \cdot 10^{-2}$ % Ni), გაბროღიაბაზი ($1,6 \cdot 10^{-2}$ % Ni) და ა. შ. ნიკელის მინიმალური შეცულობით აღინიშნება კირქვა ($8,8 \cdot 10^{-4}$ % Ni).

4. შესწავლილი რაიონის ქანები ნიკელის შეცულობით უახლოვდება წინა წლებში გამოკვლეულ ანალოგიურ ქანებს.

ლიტერატურა

1. Е. М. Аба мелик—Отчёт Чорчанской ГРП за 1946 г., фонды ГГУ.
2. П. Ф. Киласония—Петрографическое строение восточной части Дзиркульского кристаллического массива, канд. диссерт., 1940 г.
3. Д. П. Малюга—Полярографическое определение Cu, Cd, Ni, Zn и Co в породах, почвах, природных водах и организмах (метод), Труды Всесоюз. конф. по аналит. химии, 1943, 2, стр. 493—505.



4. Д. П. Малюга—К геохимии рассеянного Ni. Труды биогеохимич. лаборатор. 5, 1939, стр. 91—111.
5. Е. Б. Сендэл—Колориметрическое определение следов металлов, 1949, стр. 544—561.
6. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის ბუღბუბუბი მიმდებარე ქანებში. თსუ შრომები, 39—47, 74, 1959.
7. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის ბუღბუბუბთან დაკავშირებულ ნიადაგებსა და მცენარეებში. თსუ შრომები, 74, 48—51, 1953.
8. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის საბადოსთან დაკავშირებულ წყლებში. თსუ შრომები, 80, 1961.
9. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ქვაშავას სერპენტინიტებთან დაკავშირებულ მცენარეებში. თსუ შრომები, 80, 1961.
10. ე. დოქსოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის საბადოს მიმდებარე ქანებში, ნიადაგებში, წყლებში და მცენარეებში. საკანდიდატო დისერტაცია, 1961.
11. ი. მოსეშვილი, ე. დოქსოპულო—ნიკელი ზემო სვანეთისა და ზემო რაჭის დიამაზურ ქანებში, ხელნაწერი, 1963.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 7. X. 1966 წ.).

Я. П. МОСЕШВИЛИ,
Э. П. ДОКСОПУЛО, Л. А. КУЦИЯ

НИКЕЛЬ В НЕКОТОРЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ ДЗИРУЛЬСКОГО КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАССИВА

Резюме

Исследование Дзирульского кристаллического массива проводится нами с 1952 года. В 1952—1961 годах нами изучено распределение никеля в горных породах, почвах, водах и растениях окрестностей, ущельев рек Чератхеви и Лопанисцхали.

Для более полной характеристики Дзирульского кристаллического массива по содержанию никеля на этот раз мы избрали горные породы окрестностей рек Дзирула и Рикоти.

Исследованный район характеризуется сложным геологическим строением, в котором участвуют весьма разнообразные горные породы. Из этих пород количественное содержание никеля нами установлено в габброидах, кварцевых диоритах, диорит-порфиридах, анлитах, анлит-пегматитах, известняке, кальците, гранитах.

Максимальным содержанием никеля характеризуются габброидные горные породы ($1,1 \cdot 10^{-3}$ — $3,3 \cdot 10^{-2}$ ‰ Ni); а наименьшим — известняк ($8,8 \cdot 10^{-4}$ ‰ Ni).

Изученные горные породы по содержанию никеля близко подходят к аналогичным горным породам тальковых месторождений Чорчанской группы, Верхней Рачи и Верхней Сванетии.

ლ. გურგენიშვილი

კობალტი ჩოჩინის ვალის გეოგრაფიულ დაქვემდებარებაში

წინამდებარე შრომა წარმოადგენს იმ სამუშაოს გავრცელებას, რომელსაც ვაწარმოებთ კობალტის გავრცელებულობის შესწავლის მიზნით ჩოჩინის ტალკის ბუდობებთან დაკავშირებულ ტერიტორიაზე. აღნიშნული რაიონის ქანებში, ნიადაგებსა და წყლებში კობალტის რაოდენობრივი შეცულობის გამოკვლევის შემდეგ შევისწავლეთ კობალტის გავრცელებულობა ამავე რაიონის მცენარეებში.

მიკროელემენტების მნიშვნელობა მცენარეული და ცხოველური ორგანიზმების ნორმალური ზრდა-განვითარებისათვის ამაყამად საყოველთაოდ არის ცნობილი, როგორც ეს ჩვენ პირველ შრომებშიც იყო აღნიშნული.

მიკროელემენტების ბიოლოგიური როლის შესწავლისა და სოფლის მეურნეობის პრაქტიკაში მათი დანერგვის ღონისძიებათა შემუშავების მხრივ საბჭოთა კავშირის მსოფლიოში ერთ-ერთი პირველ ადგილთაგანი უჭირავს.

ზოგიერთი მკვლევრის მიერ დეტალურადაა შესწავლილი კობალტის გავრცელებულობა საბჭოთა კავშირის სხვადასხვა რაიონის მცენარეულობაში.

ჩვენი მუშაობის მიზანს შეადგენდა შეგვესწავლა კობალტის გავრცელებულობა ჩოჩინის ტალკის ბუდობებთან დაკავშირებული ქანებისა და ნიადაგების გამოკვლევის შემდეგ ამ ნიადაგებზე გაზრდილ მცენარეებში.

გამოკვლეულ რაიონში ძირითადად გვხვდება შემდეგი ქანები: სერპენტი-ნიტები, ლისვენიტები, ტალკები, გრანიტები და სხვ. აღნიშნულ რაიონში ნიადაგური საფარი უმთავრესად ალუვიური, რუხი-ყავისფერი, ტყის ყომრალი და ტყის ყავისფერი ნიადაგებისაგან შედგება.

მცენარეების ნიმუშების აღება მოვხდინეთ წინასწარ შემუშავებული გეგმით, ისე როგორც ქანებისა და ნიადაგების ნიმუშების აღების დროს; ვისარგებლეთ რაიონის გეოლოგიური და ლითოლოგიური რუკით და მცენარეების ნიმუშები შეძლებისდაგვარად ავიღეთ ქანისა და ნიადაგის ნიმუშებთან ახლოს. შეგროვილი ნიმუშების ანალიზი ჩავატარეთ არაორგანული ქიმიის კათედრის ლაბორატორიაში.

საანალიზოდ ავიღეთ მცენარის ნიმუშის 100 გ, დავსველეთ მცირე რაოდენობა HNO_3 -ით და გავაცხელეთ დანაცრებამდე. მიღებული აწონილი ნაცარი გავხსენით მარილმჟავაში ცხლად (წყლის აბაზანაზე). გაფილტვრის შემდეგ ხსნარი გავაცხელეთ დაშრობამდე და მშრალი ნაშთი ერთი საათის განმავლობაში მოვათავსეთ თერმოსტატში 130° -ზე. მიღებული მშრალი ნაშთი კვლავ გავხსენით მარილმჟავაში და რუბეანწყალბადმჟავას საშუალებით მოვხდინეთ



Ni, Cu და Co დაშორება სხვა ხელისშემშლელი ელემენტებისაგან. ექსპერიმენტული კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ ნიკელის და კობალტის კომპლექსების წარმოქმნის საშუალებით, ამავე დროს ნატრიუმის ბისულფატთან მცენარის ნაცრის შექმნის საშუალებით განვსაზღვრეთ კობალტი. შედეგები კარგ დამთხვევას იძლეოდა. ანალიზის შედეგები მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

ნიმუ- შის №	მცენარის დასა- ხელება	ადგილმდებარეობა	დედაქანის ლი- თოლოგიური სა- ხელწოდება	კობალტის შეცულობა %/%-ით
1	თხმელის ფოთლები	ჩეშორა	სერპენტინიტი	1,0.10 ⁻³
		ლეროები	"	1,5.10 ⁻³
2	თხილის ფოთლები	"	გრანიტი	4,1.10 ⁻⁴
		"	"	8,7.10 ⁻⁴
3	მუხის ფოთლები	"	ტალკი	3,2.10 ⁻⁴
		"	"	8,3.10 ⁻⁴
4	რცხილის ფოთლები	სოფ. წნელისი	სერპენტინიტი	3,0.10 ⁻⁴
		"	"	4,8.10 ⁻⁴
5	ბექონდარა	"	"	2,5.10 ⁻³
6	ზაფრანა	სოფ. ჩორჩანა	ქვიშიანი კარბონატი	1,6.10 ⁻⁴
7	ზღმარტლის ნაყოფი	ქვაშავე	სერპენტინიტი	7,3.10 ⁻⁴
		"	"	1,2.10 ⁻³
8	პანტის ფოთლები	სოფ. ჩორჩანა	ქვიშიანი კარბონატი	3,2.10 ⁻⁴
		"	"	3,8.10 ⁻⁴
9	ფიჭვის წიწვები	ქვაშავე	ლისტვინიტი	4,8.10 ⁻⁴
		"	"	7,2.10 ⁻⁴
10	ტირიფის ფოთლები	თეთრი მინდორი	სერპენტინიტი	6,8.10 ⁻⁴
		"	"	8,2.10 ⁻⁴

როგორც 1-ელი ცხრილიდან ჩანს, გამოკვლეული მცენარეების ნიმუშებში კობალტის რაოდენობა გაზრდილია მცენარეებში მის კლარკთან შედარებით. ხეებში კობალტი უმნიშვნელო უპირატესობით ღეროებში კონცენტრირდება. შემდეგ ამისა ერთსა და იმავე მცენარის ნიმუშში ავიღეთ საანალიზოდ სხვადასხვა ადგილზე, სხვადასხვა დედაქანზე წარმოქმნილი ნიადაგიდან. ანალიზის შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში

ცხრილი 2

ნიმუ- შის №	მცენარის დასა- ხელება	ადგილმდებარეობა	დედაქანის ლითო- ლოგიური სახელ- წოდება	კობალტის შეცულობა %/%-ით
1	მუხა	ჩეშორა	გრანიტი	5,0.10 ⁻⁴
		ქვაშავე	სერპენტინიტი	1,0.10 ⁻³
		"	გრანიტი	4,4.10 ⁻⁴
		თეთრი მინდორი	სერპენტინიტი	1,1.10 ⁻³
		თეთრი მინდორის გზაზე	მეტამორფული ფი- ქალი	8,6.10 ⁻⁴
2	რცხილა	ჩეშორა	ტალკი	5,6.10 ⁻⁴
		წნელისი	სერპენტინიტი	7,7.10 ⁻⁴
		თეთრი მინდორი	სერპენტინიტი	1,4.10 ⁻³
		სოფ. ცხეთისჯვარი	გაბრო-ამფიბოლიტი	3,0.10 ⁻⁴
		ჩეშორა	ტალკი	2,4.10 ⁻⁴



ნიმუ- შის №	მცენარის დასახელება	ადგილმდებარეობა	დედაქანის ლითო- ლოგიური სახელ- წოდება	კობალტი შეცულობა % ¹ / ₁₀ -ით
3	რცხილა	ჩეშორა	გრანიტი	1,6·10 ⁻⁴
	თხმელა	"	სერპენტინიტი	1,3·10 ⁻⁴
	"	"	ფიქლები	6,6·10 ⁻⁴
	"	"	გრანიტი	2,8·10 ⁻⁴
	"	თეთრი მინდორი ჩეშორა	სერპენტინიტი ტალკი	1,1·10 ⁻³ 8,2·10 ⁻⁴

როგორც მე-2 ცხრილიდან ირკვევა, კობალტს გაზრდილი რაოდენობით შეიცავს სერპენტინიტებზე განვითარებულ ნიადაგებზე აღმოცენებული მცენარეები, რაც, თავის მხრივ, შესაბამის ქანებში კობალტის დიდი რაოდენობით უნდა აიხსნას.

დასკვნები

1. განსაზღვრულია კობალტი ჩორჩანის ტალკის ბუდობებთან დაკავშირებულ ნიადაგის მცენარეებში. აღნიშნულ მცენარეებში კობალტის რაოდენობა იცვლება $1,6 \cdot 10^{-4}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$ %-ის საზღვრებში.
2. გამოკვლეული ნიმუშებიდან კობალტს ყველაზე მეტი რაოდენობით შეიცავს სერპენტინიტთან განვითარებულ ნიადაგებზე აღმოცენებული მცენარეები, რაც სერპენტინიტებში კობალტის დიდი რაოდენობით არსებობას უნდა მიეწეროს.
3. ხე-მცენარეებში კობალტის დაგროვება უმნიშვნელო უპირატესობით ღეროებში მიმდინარეობს.

ლიტერატურა

1. Е. М. А бамелик—Отчет Чорчанской ГРП за 1946 год, фонды ТГУ.
2. И. М. Буачидзе, Г. Я. Картвелишвили, И. П. Тугуши—Отчет о результатах гидрогеологических исследований Чорчанского месторождения талька по работам 1954—1955 гг., Труды ГПИ.
3. А. П. Виноградов—Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. II, 1957.
4. ი. ბეივე — მიკროელემენტები და მათი მნიშვნელობა სოფლის მეურნეობაში, 1962 წ.
5. Д. П. Малюга—Методы определения микроэлементов, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, 1950.
6. Д. П. Малюга—Механизм химических реакций при колориметрическом определении кобальта с нитрозо-В-солью.
7. Д. П. Малюга—Труды биогеохимической лаборатории АН СССР, т. III, 1956.
8. Д. П. Малюга, А. И. Макарова—О содержании Со в почвах и растениях Тувы, 1954.
9. М. В. Катылов—Микроэлементы и их роль в повышении урожайности, 1960.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 13.X-1966 წ.).

Л. В. ГУРГЕНИШВИЛИ

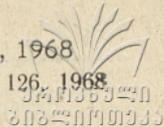
КОБАЛЬТ В РАСТЕНИЯХ ОКРЕСТНОСТЕЙ ЧОРЧАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ТАЛЬКА

Резюме

После изучения содержания кобальта в породах и почвах выбранного нами района Чорчанского месторождения талька, естественно, возникает вопрос о распространенности этого элемента в живых организмах — в растительном мире этого же района.

С этой целью нами подобраны образцы соответствующей растительности и проведены анализы стеблей и листьев на кобальт. Как и следовало ожидать, количество кобальта в них выше, чем обычно, причем оно преобладает в стеблях.

С другой стороны, исследованы образцы одного и того же растения, взятого с почв разного минерального происхождения. Оказалось, что кобальт в повышенном количестве концентрирован в растениях с почв серпентинитового происхождения, что вполне гармонирует с высоким его содержанием в серпентинитах.



ი. მოსაზვილი, ლ. გუგუნიძე

კობალტის განსაზღვრა საქართველოს ზოგადი რაიონის ქანებში

მიკროელემენტების შესწავლას უდიდესი თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. უკანასკნელ ხანებში დიდი მნიშვნელობა ენიჭება კობალტს როგორც მიკროელემენტს. ამჟამად დადგენილია, რომ კობალტის ნაკლებობა ნიადაგსა და ცხოველთა საკვებ პროდუქტებში უარყოფით გავლენას ახდენს მცენარისა და ცხოველის ნორმალურ ზრდა-განვითარებაზე. მეორე მხრივ, მისი მოჭარბებული რაოდენობაც იწვევს დაავადებებს [8].

კობალტის ბიოლოგიური როლის შესწავლას განსაკუთრებით მას შემდეგ ექცევა უდიდესი ყურადღება, რაც 1948 წელს აღმოაჩინეს ვიტამინი B_{12} . როგორც ცნობილია, ხსენებული ვიტამინის შედგენილობაში შედის კობალტი. ნიადაგსა და საკვებ პროდუქტებში კობალტის ნაკლებობით გამოწვეული დაავადებანი უმთავრესად ვლინდება მადისა და წონის დაკარგვაში [1]. ამასთანავე იცვლება ცხოველის სისხლის შედგენილობა; მკვეთრად მცირდება ერითროციტებისა და ჰემოგლობინის რაოდენობა. ორგანიზმი ჰკარგავს ვიტამინ B_{12} სინთეზის უნარს. ამ დაავადებათა წინააღმდეგ უკანასკნელ ხანებში წარმატებით იყენებენ კობალტის მინერალურ მარილებს, რომელთაც უმატებენ ცხოველთა საკვებ პროდუქტებში [2].

ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე საჭიროდ მიგვაჩნია საქართველოს ბუნებრივი რესურსების უფრო დეტალურად შესწავლა კობალტის გავრცელების თვალსაზრისით. ჩვენ აღრეულ გამოკვლევებში მოცემული გვექნება კობალტის გავრცელების შესწავლა ჩორჩანის ტალკის ბუდობებთან მიმდებარე ტერიტორიაზე, რომელიც ადმინისტრაციულად შედის ხაშურისა და ზნაურის რაიონებში. წინამდებარე შრომაში კი მიზნად დავისახეთ კობალტის გავრცელების შესწავლა აჭარის, კერძოდ, მდ. მერისის მიდამოების ზოგიერთ ქანში.

მდ. მერისის აუზი მდებარეობს აჭარის ავტონომიური რესპუბლიკის სამხრეთ-დასავლეთ ნაწილში. რაიონის საშუალო სიმაღლე ზღვის დონიდან 1100—1600 მ-ია. უმაღლესი მწვერვალები კი 2000—2200 მ-ს აღწევს. ამრიგად, რაიონი მაღალმთიანია. კლიმატური პირობების მხრივ მერისის აუზი გარდამავალია მაღალმთიანიდან სუბტროპიკულისაკენ. ნალექების საშუალო წლიური რაოდენობა 1500—1560 მმ-ია, ხოლო ჰაერის ტენიანობა—70—80% [3].

საკვლევ ტერიტორიაზე ძირითადად გვხვდება ოთხი სახის ქანი: ინტურიზიული სიენიტ-დიორიტები, გაკვარცებული და პირიტიზებული ქანი, უხეშ-შრიანი და შრიანი ტუფოგენები [4].



ტუფების ძირითადი მასა მინისა და თიხისმაგვარია. დიდი რაოდენობით გავრცელებულია სერიციტი და კვარცის მარცვლები. სეინიტ-დიორიტები წარმოადგენს ქანების ძირითად სახეობას. ქანების შემადგენელ ძირითად მინერალებს წარმოადგენს პლაგიოკლაზი, კალიუმ-ნატრიუმის მინდვრის შპატი, მონოკლინური პიროქსენი და ბიოტიტი. მეორეხარისხოვან მინერალად გვხვდება აპატიტი და მაგნეტიტი.

ნიმუშები შევავროვეთ მერისის აუზის პოლიმეტალურ საბადოს ტერიტორიაზე. ნიმუშებს ვიღებდით წინასწარ შემუშავებული გეგმით (გეოლოგების დახმარებით). საანალიზოდ გამოვიყენეთ ქანების როგორც ზედაპირული, აგრეთვე, სიღრმის ნიმუშები. ეს უკანასკნელი აღებულია ჭაბურღილიდან.

ქანების ნიმუშებს წინასწარ ვამუშავებდით რაიონში მომუშავე გეოლოგიურ პარტიაში გამოყენებული მეთოდით, ხოლო შემდეგ მათ ქიმიურ ანალიზს ვატარებდით არაორგანული ქიმიის კათედრაზე.

ქანის საანალიზო ნიმუშების დაშლას ვახდენდით როგორც სამეფო წყლით, აგრეთვე, მათი შევსებით სოდის ან ბისულფატის ხუთჯერად რაოდენობასთან. შედეგები კარგ დამთხვევას იძლეოდა.

კობალტის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის შევჩერდით მალუფას კოლორიმეტრულ მეთოდზე, რომელიც მდგომარეობს კობალტის კომპლექსი კოლორიმეტრირებაზე ნიტროზი-R-მარილის საშუალებით. მეთოდის მგრძობიარობა აღწევს $1,0 \cdot 10^{-5} \%$, განსაზღვრის ცდომილება $\pm 5\%$ -ია [5, 6, 7].

ჩვენ მიერ ჩატარებული ქანების ზედაპირული ნიმუშების ანალიზის შედეგები მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

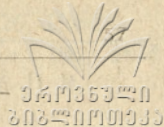
ქანების სახეობა	ნიმუშების რიცხვი	კობალტის შეცულობის ზღვრები $\%/\%_0$ -ით	კობალტის საშუალო შეცულობა $\%_0$ -ით
სეინიტ-დიორიტი	12	$4,2 \cdot 10^{-4}$ — $6,5 \cdot 10^{-4}$	$5,35 \cdot 10^{-4}$
უხეშშირანი ტუფოგენები	8	$2,8 \cdot 10^{-4}$ — $1,10 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
შირანი ტუფოგენები	9	$1,4 \cdot 10^{-2}$ — $0,4 \cdot 10^{-3}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$
პირიტიზებული ქანი	6	$2,1 \cdot 10^{-3}$ — $3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$

როგორც 1-ელი ცხრილიდან ჩანს, აღნიშნული ქანები შედარებით მცირე რაოდენობით შეიცავს კობალტს და მათში იგი თითქმის თანაბრად არის განაწილებული.

შევისწავლეთ, აგრეთვე, ქანის სიღრმის ნიმუშები. შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

ნიმუშის №	სიღრმე მ-ით	აღმოჩნდა Co $\%/\%_0$ -ით	ნიმუშის №	სიღრმე მ-ით	აღმოჩნდა Co $\%/\%_0$ -ით
1	10	$4,4 \cdot 10^{-4}$	5	76	$1,4 \cdot 10^{-4}$
2	20	$3,9 \cdot 10^{-4}$	6	86	$3,8 \cdot 10^{-4}$
3	40	$3,2 \cdot 10^{-4}$	7	104	$1,9 \cdot 10^{-3}$
4	70	$1,1 \cdot 10^{-3}$	8	112	$4,3 \cdot 10^{-4}$



ნიმუ- შის №	სიღრ- მე მ-ით	აღმოჩნდა Co %/0-ით	ნიმუ- შის №	სიღრ- მე მ-ით	აღმოჩნდა Co %/0-ით
9	113	2,8.10 ⁻⁴	28	206	2,6 .10 ⁻⁴
10	114	3,6.10 ⁻⁴	29	210	1,0 .10 ⁻³
11	120	4,5.10 ⁻⁴	30	233	1,1 .10 ⁻³
12	128	2,8.10 ⁻³	31	238	3,8 .10 ⁻⁴
13	133	1,00.10 ⁻⁴	32	242	1,0 .10 ⁻⁴
14	146	კვალი	33	251	3,4 .10 ⁻⁴
15	152	3,02.10 ⁻⁴	34	255	1,00.10 ⁻⁴
16	159	4,01.10 ⁻⁴	35	259	3,8 .10 ⁻⁴
17	173	3,5 .10 ⁻⁴	36	263	6,8 .10 ⁻⁴
18	174	2,1 .10 ⁻⁴	37	268	1,6 .10 ⁻³
19	175	2,2 .10 ⁻⁴	38	270	2,4 .10 ⁻⁴
20	178	2,2 .10 ⁻⁴	39	276	4,15.10 ⁻⁴
21	180	9,0.110 ⁻⁴	40	280	1,05.10 ⁻³
22	181	1,4 .10 ⁻⁴	41	283	4,1 .10 ⁻⁴
23	185	კვალი	42	285	1,1 .10 ⁻⁴
24	189	2,04.10 ⁻³	43	286	8,6 .10 ⁻⁴
25	192	4,06.10 ⁻⁴	44	298	4,4 .10 ⁻⁴
26	196	4,1 .10 ⁻⁴			
27	202	3,2 .10 ⁻⁴			

როგორც მე-2 ცხრილიდან ჩანს, სიღრმის ნიმუშებში კობალტი ნაკლებია, ხოლო განზნევა ბევრად არათანაბარი, ვიდრე ზედაპირულ ნიმუშებში.

დასკვნები

1. განსაზღვრეთ კობალტის რაოდენობრივი შეცულობა მდ. მერისის აუზის მიმდებარე ზედაპირულ და სიღრმის ქანებში.
2. ქანების ზედაპირულ ნიმუშებში კობალტის რაოდენობა იცვლება 2,8.10⁻⁴—3.5.10⁻³ %-ის ფარგლებში, ხოლო სიღრმის ნიმუშებში კი—კვალიდან—2,8.10⁻³ %-ის ფარგლებში.
3. გამოკვლეული ტერიტორიის ქანები შედარებით მცირე რაოდენობით შეიცავს კობალტს. ზედაპირულ ნიმუშებში კობალტი თითქმის თანაბრად არის განაწილებული, სიღრმის ნიმუშებში კი—კობალტის განზნევა არათანაბარია.

ლიტერატურა

1. А. О. Войнар—Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека, 1935.
2. ი. პეივე, მიკროელემენტები და მათი მნიშვნელობა სოფლის მეურნეობაში, 1962 წ.
3. Я. М. Чаргеишвили—Отчет Мериской ГРП за 1954 г., Грузгеологфонд, Тбилиси, 1954.
4. С. Ш. Саркисян—К вопросу о формировании полиметаллического оруденения Аджарии, Тбилиси, 1957.
5. Д. П. Малюга—Методы определения микроэлементов, Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, 1950.
6. Д. П. Малюга—Механизм химических реакций при колориметрическом определении кобальта с нитрозо-В-солью, Журнал аналитической химии, т. 2, вып. 6, 1947.
7. Д. П. Малюга—Труды биохимической лаборатории АН СССР, т. VIII, 1956.
8. А. П. Виноградов—Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, Изд. АН СССР, 1957.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 15.X.1966 წ.)

Я. П. МОСЕШВИЛИ, Л. В. ГУРГЕНИШВИЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПОРОДАХ НЕКОТОРЫХ РАЙОНОВ ГРУЗИИ

Резюме

За последнее время значение кобальта как важного микроэлемента очень возросло. Биологическая роль кобальта привлекает большое внимание в связи с открытием витамина В₁₂, т. к. в состав вышеуказанного витамина входит и кобальт.

Поэтому количественное определение кобальта в минеральных объектах Грузии имеет важное теоретическое и практическое значение.

В наших прежних исследованиях мы изучили породы, почвы и растительный мир Чорчанского месторождения талька на содержание кобальта.

В данной работе нами исследованы породы бассейна реки Мериси (Аджарская АССР).

В исследованных нами образцах пород количество кобальта варьирует в пределах: следы— $3,5 \cdot 10^{-3}$ ‰.

В поверхностных образцах распределение кобальта почти равномерно. А в глубинных породах распределение неравномерное.

Вообще исследованные образцы пород сравнительно бедны кобальтом.

ბ. შაულავა, ი. საბინაშვილი

სპილენძის ხსნალი ფორმების განსაზღვრა აჭარის ასსრ ზოგიერთ ნიადაგში

სხვადასხვა ტიპის ნიადაგებში სპილენძის საერთო შეცულობა მერყეობს $1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-2}$ %-ის საზღვრებში [1].

ნიადაგებში სპილენძი გვხვდება როგორც ხსნალი, ისე უხსნადი ნაერთების სახით. ამასთანავე აღსანიშნავია, რომ ნიადაგში არსებული სპილენძის უდიდესი ნაწილი უხსნადი ნაერთების სახითაა.

ნიადაგში სპილენძის ხსნალი ფორმები წარმოდგენილია როგორც ორვალენტური სპილენძის მარტივი კატიონის, ისე კომპლექსური კატიონის სახით [2]. ნაწილობრივ გაცვლით ფორმებს იძლევა ჰუმუსოვან მასასთან, ორგანულ კოლოიდებთან [3, 4] და ნიადაგის თიხნარ მინერალებთან დაკავშირებული სპილენძი [5].

უხსნად ფორმას მიეკუთვნება სპილენძის სილიკატები, ნაწილობრივ სულფიდები და ის სპილენძი, რომელიც იმყოფება მკვდარ, მაგრამ ჯერ კიდევ დაუშლელ ორგანიზმებში [6].

ზოგიერთი საკითხის გადასაჭრელად საჭიროა ვიცოდეთ ნიადაგში არსებული სპილენძის როგორც საერთო, ისე უხსნადი და ხსნადი ფორმების რაოდენობა. აქედან გამომდინარე მიზნად დავისახეთ აღნიშნული მიდგომით შეგვესწავლა აჭარის ზოგიერთი ნიადაგი.

ამსკვირვებული ნაწილი

დასახული მიზნის შესაბამისად, შერჩეული ნიადაგების ნიმუშებში ვსაზღვრავდით სპილენძის როგორც საერთო, ისე ხსნადი ფორმების რაოდენობას. ნიადაგიდან სპილენძის ხსნადი ფრაქციების გამოყოფას ვაწარმოებდით წყლით, ერთნორმალური KCl -ით, NH_4Cl -ით, CH_3COONa -ით, CH_3COOH -ით და HCl -ით.

105° -ზე გამშრალ და დაფხვიერებულ 100 გ ნიადაგს ვუმატებდით 5-ჯერ მეტი რაოდენობის ხსნარს და 1 საათის განმავლობაში განუწყვეტლივ ვანჯლრევდით. ვაყოვნებდით 24 საათს და შემდეგ ვფილტრავდით [7]. მიღებულ ფილტრატში სპილენძს ვსაზღვრავდით დიტოზონის ორგზის გამოწვლილვის მეთოდით [8]. იმავე მეთოდით ისაზღვრებოდა სპილენძის საერთო რაოდენობაც.

სპილენძის როგორც საერთო, ისე ხსნადი ფორმების განსაზღვრის შედეგები მოცემულია ცხრილში.



№№ რიგზე	ნიმუშის აღების ადგილი	სიღრმე სმ-ით	სპილენძის სა- ერთო რაოდენობა $\times 10^{-3} \%$	ნიადაგიდან ექსტრაგირებული სპილენძის რაოდენობა $\% / \%$ -ით	
				1 N CH_3COOH -ით	1 N HCl -ით
1	ნონირისი (ჭრილი № 1)	0—10	5,2	21,0	33,7
2	"	10—20	5,0	15,6	32,2
3	"	20—40	5,1	13,8	34,6
4	"	40—60	4,8	14,1	29,9
5	"	60—80	4,8	14,0	25,3
6	მერისი (ჭრილი № 2)	0—6	4,9	19,2	40,1
7	"	6—16	4,8	18,2	36,5
8	"	16—36	4,3	15,6	36,5
9	"	36—57	4,7	15,2	36,0
10	ქელა (ჭრილი № 3)	0—7	3,3	16,3	36,2
11	"	7—17	3,6	16,1	31,5
12	"	17—27	3,5	16,1	30,1
13	"	27—37	3,5	15,3	28,8
14	ქელა (ჭრილი № 4)	0—10	4,4	13,3	36,2
15	"	10—20	4,3	13,0	35,1
16	"	20—40	4,3	12,2	35,6
17	"	40—50	4,1	12,3	32,9
18	ქელა (ჭრილი № 5)	0—10	4,6	14,0	37,9
19	"	10—20	4,4	12,0	38,0
20	"	20—30	4,3	11,5	37,0
21	"	30—40	4,0	11,3	36,0

ნიადაგების NH_4Cl -ით ექსტრაგირებისას მხოლოდ ორ შემთხვევაში აღმოჩნდა სპილენძი (1,5 და 0,9%). რაც შეეხება ექსტრაგენტებს—წყალს, KCl -ს და CH_3COONa -ს, მათი გამოყენებით მიღებულ ექსტრაქტებში სპილენძი არ აღმოჩნდა.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, სპილენძის მეტი რაოდენობა გამოიწვლილება ერთნორმალური მარილმჟავათი, ხოლო შედარებით ნაკლები—იმავე ნორმალობის ძმარმჟავათი. ეს გასაგებია, რადგან მჟავიანობის გაზრდისას ნიადაგებში იზრდება ორვალენტური სპილენძის თავისუფალი იონების რაოდენობა და, მაშასადამე, ხსნადი ფორმის რაოდენობაც.

უნდა აღინიშნოს, რომ გამოკვლეულ ნიადაგებში სპილენძის საერთო რაოდენობა საკმაოდ დიდია, მაგრამ ხსნადი ფორმა მცირეა, რაც ძირითადად გაპირობებული უნდა იყოს ამ ნიადაგების შედგენილობით. გარკვეული კანონზომიერება შეიმჩნევა ნიადაგის სიღრმესა და სპილენძის ხსნად ფორმათა რაოდენობას შორის. სახელდობრ, ნიადაგის სიღრმის გადიდების კვალობაზე მცირდება სპილენძის ხსნად ფორმათა რაოდენობა, რაც ჩვენი აზრით, უნდა უკავშირდებოდეს ნიადაგის ქვედა ფენებში მიმდინარე ჟანგვითი პროცესების აქტივობის შემცირებას.

დასკვნები

1. განსაზღვრულია სპილენძის როგორც საერთო, ისე ხსნადი ფორმების რაოდენობა აჭარის ზოგიერთი ნიადაგის 5 ჭრილის 21 ნიმუშში. ექსტრაგენ-



ტებად გამოყენებული იყო წყალი, ერთნორმალური KCl -ის, NH_4Cl -ის, CH_3COONa -ის, CH_3COOH -ისა და HCl -ის ხსნარები. ამასთანავე თანაფარდობა ხსნარსა და ნიადაგს შორის ყველა შემთხვევაში იყო 5:1.

2. დადგენილია, რომ აჭარის რაიონის მთა-ტყის ყომრალ ნიადაგებში, მთა-ტყის გაწვრებულ ნიადაგებში და ტყის ყომრალი ნიადაგებიდან წითელმიწა ნიადაგებისაკენ გარდამავალ ნიადაგებში სპილენძის მოძრავი ფორმები 40,1%-მდე აღწევს; ამასთანავე, გამოკვლეულ ნიადაგებში სიღრმის გაზრდასთან ერთად სპილენძის ხსნადი ფორმების რაოდენობა კლებულობს.

3. გამოირკვა, რომ შესწავლილ ნიადაგებში არსებული სპილენძი ხსნად მდგომარეობაში ყველაზე მეტი რაოდენობით გადადის ერთნორმალური HCl -ისა და CH_3COOH -ის ხსნარებში, ხოლო მცირე რაოდენობით— $1N NH_4Cl$ -ის ხსნარში. რაც შეეხება დანარჩენ გამხსნელებს, მათი გამოყენებისას სპილენძი პრაქტიკულად არ აღმოჩნდა მიღებულ ექსტრაქტებში.

ლიტერატურა

1. Д. П. М а л ю г а—К вопросу о содержании кобальта, никеля и меди в почвах. ДАН. СССР, 1944, XI, III, № 5, стр. 216—220.
2. R. S. Beckwith—Mental complexes in soils. Austral. J. Agric. Res.; 1955, 6, № 5, 685—698.
3. F. B. Bradbent, Oft J. B.—Soil organic mattermetal complexes: I. Factors affecting retention of various cations. Soil Sci., 1957, 83, № 6, 419—427.
4. С. М. Манская, Т. В. Дроздова и др.—Связывание меди различными формами природных органических соединений. Почвоведение, 1958, № 6, стр. 41—48.
5. А. И. Кабата—Вопросы сорбции меди и кобальта в почве, РЖХ, 1956, № 12, стр. 115.
6. ი. საბინ გუ ს ი—სპილენძის კოლორიმეტრული განსაზღვრის საკითხისათვის, თსუ შრომები, ტ. 80, 27—31, 1961.
7. Я. В. Пейве, И. Иванова—О содержании и методах определения меди в почвах Латв. ССР, Почвоведение № 13, 3—13, 1953.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 20.X.1966 წ.).

М. М. УГУЛАВА, И. А. САБИН-ГУСС

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМЫХ ФОРМ МЕДИ В НЕКОТОРЫХ ПОЧВАХ АДЖАРСКОЙ АССР

Резюме

Изучено распределение растворимых форм меди в некоторых почвах Аджарии.

Экстрагирование меди из почв проводилось нормальными растворами KCl , NH_4Cl , CH_3COONa , CH_3COOH и HCl в указанной последовательности. Заметные количества меди экстрагируются лишь двумя последними растворителями.

Выяснено, что в исследованных почвах содержание растворимых форм меди достигает 40,1% от валового содержания и с глубиной закономерно уменьшается.

მ. შაულაშვილი, ი. საბინაშვილი

სპილენძი ხაზუკის რაიონის ზოგადი ქანები

ბუნებაში სხვადასხვა ქიმიური ელემენტის გავრცელებულობისა და მათი რაოდენობების თანაფარდობათა დადგენას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება. ამ მიმართულებით მრავალი გამოკვლევა ჩატარებული. მათ შორის აღსანიშნავია მალუგას [2] გამოკვლევა, სადაც ზოგიერთი სახის ქანებისათვის დადგენილია Ni:Cu შეფარდება. საყურადღებოა, რომ ქანებში ამ შეფარდების სიდიდე მცირდება SiO₂-ის შეცულობის გაზრდასთან ერთად [3]. აღნიშნული ხასიათის კვლევა საქართველოში ჯერ არავის უწარმოებია. ამიტომ მიზნად დავისახეთ რაოდენობრივად გაგვესაზღვრა სპილენძი ხაზუკის რაიონის ზოგიერთი სახის ზედაპირულ ქანებში და მიღებული მონაცემების გამოყენებით დავგვედგინა Ni:Cu-ის თანაფარდობა.

გამოსაკვლევად სულ ადებული იყო დასახელებული რაიონის სხვადასხვა სახის ზედაპირული ქანის 80 ნიმუში. ქანებში სპილენძის განსაზღვრისათვის გამოვიყენეთ დიეთილდითიოკარბამატული მეთოდი [5]. სპილენძის განსაზღვრის შედეგები შეჯამებულად მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

№ ნიმუში	ქანის დასახელება	ნიმუშის რაოდენობა	სპილენძის საშუალო შეცულობა %/0-ით
1	გრანიტი	10	8,65.10 ⁻³
2	გაბრო	5	5,36.10 ⁻²
3	ფილიტი	5	4,92.10 ⁻³
4	ქლორიტულ-სერიციტული ფიქალი	5	1,65.10 ⁻²
5	ლისტენიტი	5	8,23.10 ⁻²
6	სერპენტინიტი	40	8,57.10 ⁻²
7	ტალკი	10	3,96.10 ⁻²

როგორც 1-ელი ცხრილიდან ჩანს, გამოკვლეულ ქანებს შორის სპილენძის მცირე რაოდენობით შეიცავს ულტრაფუძე და ფუძე ქანები. მიღებულ საშუალო მონაცემებს თუ შევადარებთ ამავე ქანებში ე. დოქსოპულოს მიერ განსაზღვრულ ნიკელის საშუალო რაოდენობებთან [4], მივიღებთ Ni:Cu-ის შეფარდებას (იხ. ცხრილი 2).

№№ როგზე	ქანის დასახელება	Ni %/‰-ით	Cu %/‰-ით	Ni:Cu
1	სერპენტინიტები	2,63.10 ⁻¹	8,57.10 ⁻²	1:0,32
2	ტალკი	3,22.10 ⁻¹	3,96.10 ⁻²	1:0,12
3	ლისტვენიტები	2,14.10 ⁻¹	8,23.10 ⁻²	1:0,39
4	გაბრო	7,81.10 ⁻²	5,36.10 ⁻²	1:0,69
5	გრანიტი	4,78.10 ⁻²	8,65.10 ⁻²	1:1,80
6	ფილიტი	9,31.10 ⁻²	4,92.10 ⁻²	1:0,53

როგორც მონაცემებიდან ჩანს, სხვადასხვა სახის ქანებში Ni:Cu შეფარდებას სხვადასხვა მნიშვნელობა აქვს, რაც ცხადია გაპირობებულია აღნიშნული ქანების შედგენილობით. მიღებული თანაფარდობის ცოდნას გარკვეული მნიშვნელობა ექნება ზოგიერთი გეოქიმიური ხასიათის საკითხის გადაჭრაში.

დასკვნები

1. განსაზღვრულია სპილენძი ხაშურის რაიონის ზედაპირული ქანების 80 ნიმუშში, სადაც სპილენძის რაოდენობა საშუალოდ იცვლება 4,92.10⁻² %/‰-დან 8,57.10⁻² %/‰-მდე.

2. გამოკვლეული რაიონის შემადგენელი ქანებიდან სპილენძით შედარებით გამდიდრებულია ულტრაფუქე ქანები—სერპენტინიტები, სადაც სპილენძის საშუალო შეცულობა უდრის 8,57.10⁻² %/‰-ს; ტალკში სპილენძის საშუალო რაოდენობა უდრის 3,96.10⁻² %/‰-ს, ხოლო ლისტვენიტებში—8,23.10⁻² %/‰-ს.

3. ულტრაფუქე ქანებთან შედარებით სპილენძის ნაკლები შეცულობით ხასიათდება ამავე რაიონის ფუქე ქანები—გაბრო-ამფიბოლიტები, სადაც მისი რაოდენობა საშუალოდ უდრის 5,36.10⁻² %/‰-ს. რაც შეეხება დანალექ, მეტამორფულ ფიქლებს, ანუ ფილიტებს, მათში სპილენძი ზემოაღნიშნულ ქანებთან შედარებით მცირეა და საშუალოდ უდრის 4,92.10⁻² %/‰-ს.

4. დადგენილია Ni:Cu თანაფარდობა ხაშურის რაიონის ზოგიერთი ქანისათვის; სახელდობრ, სერპენტინიტებისათვის ეს თანაფარდობა საშუალოდ არის 1:0,32, ტალკისათვის—1:0,12, ლისტვენიტებისათვის—1:0,39 გაბრო-ამფიბოლიტებისათვის—1:0,69, გრანიტებისათვის—1:1,80 და ფილიტებისათვის—1:0,53.

ლიტერატურა

1. А. Е. Ферсман—Геохимические и минералогические методы поисков полезных ископаемых, Избранные труды, т. II, АН СССР, М., 1953.
2. Д. П. Малюга—Определение малых количеств меди. О соотношении между элементами семейства железа в изверженных горных породах, ДАН СССР, 58, № 9, 1947, стр. 1981—1984.
3. А. П. Виноградов—Закономерности распределения химических элементов в земной коре, Геохимия, № 1, 1956, стр. 6—52.
4. ე. დოქოპულო—ნიკელი ჩორჩანის ტალკის საბადოს მიმდებარე ქანებში, ნიადაგებში, წყლებში და მცენარეებში, თბილისი (სადისერტაციო შრომა), 1961 წ.
5. Д. П. Малюга—Определение малых количеств меди в почвах, растительных и животных организмах, Методы определения микроэлементов, М.—Л., 1950, стр. 39—45

აარაორგანული ქიმიის კათედრა
 (შემოვიდა რედაქციაში 22.X.1966 წ.).

М. М. УГУЛАВА, И. А. САБИН-ГУСС

МЕДЬ В НЕКОТОРЫХ ГОРНЫХ ПОРОДАХ ХАШУРСКОГО РАЙОНА

Резюме

Определение меди в 80 образцах горных пород Хашурского района показало, что наибольшим ее содержанием отличаются ультраосновные породы. Содержание меди закономерно уменьшается с уменьшением основности пород: в серпентинитах меди в среднем содержится $8,57 \cdot 10^{-2} \%$; в лиственитах— $8,23 \cdot 10^{-2} \%$; в гранитах— $8,65 \cdot 10^{-3} \%$.

В осадочных метаморфических сланцах (филитах) медь определена в количестве $4,92 \cdot 10^{-3} \%$.

Для исследования пород найдено соотношение Ni:Cu. В серпентинитах оно имеет значение 1:0,32, тальке—1:0,12, лиственитах—1:0,39, габро-амфиболитах—1:0,69, гранитах—1:1,8 и сланцах—1:0,53.

მ. უზულავა, ი. საბინაშვილი

სპილენძი ხაშურის რაიონის ზოგირით ნიადაგში

როგორც ცნობილია სპილენძი წარმოადგენს მცენარეებისა და ცხოველებსათვის აუცილებელ ელემენტს [1]. ამავ დროს, ცოცხალ ორგანიზმში ჭარბი რაოდენობით მისი მოხვედრა იწვევს ზოგიერთი სასიცოცხლო პროცესის დარღვევას. ამის გამო, თუ ნიადაგში სპილენძის შეცულობა აღემატება გარკვეულ სიდიდეს, მაშინ საჭიროა მისი რეგულაცია, რათა ამ ნიადაგზე ნორმალურად განვითარდეს მცენარეები. ასევე, ნიადაგში სპილენძის ნაკლებობის შემთხვევაში საჭიროა მისი ხელოვნურად შეტანა [2].

ნიადაგში სპილენძის მეტ-ნაკლებ შეცულობას განაპირობებს, ერთის მხრივ, ის დედაქანი, საიდანაც წარმოიქმნა ეს ნიადაგი, ხოლო, მეორე მხრივ, ნიადაგწარმომქმნელი ფაქტორების (ქიმიური, ფიზიკური, კლიმატური, ბიოლოგიური და სხვა) ინტენსივობა. ამ უკანასკნელთა ზემოქმედება განაპირობებს აგრეთვე სპილენძის უხსნად და ხსნად ფორმათა რაოდენობების თანაფარდობას ნიადაგში.

ზოგჯერ ნიადაგში სპილენძის საერთო რაოდენობა დიდია, მაგრამ უხსნადობის გამო მცენარეები მას ვერ ითვისებს. ამის გამო ნიადაგში სპილენძის საერთო რაოდენობის განსაზღვრა არაა საკმარისი იმისათვის, რომ გაირკვეს საკითხი, მიიღებს თუ არა მცენარე ამ ნიადაგიდან სპილენძის ოპტიმალურ რაოდენობას. მაგალითად, სპილენძის ნაკლებობა მარცვლოვანი მცენარეებისათვის შემჩნეულია ისეთ ნიადაგზე, რომელშიც სპილენძის შეცულობა $3,14 \cdot 10^{-3}\%$ -ს შეადგენს, ხოლო სპილენძით უფრო ღარიბ ($2,64 \cdot 10^{-3}\%$) სხვა ნიადაგზე იმავე მცენარეებს დაავადების ნიშნებიც კი არ ემჩნევა [3]. ასეთი შედეგი გამოწვეულია იმით, რომ პირველად დასახელებულ ნიადაგში სპილენძის ხსნად ფორმათა რაოდენობა მცირეა ($8,7 \cdot 10^{-4}\%$). ხოლო მეორეში—მეტ ($2 \cdot 10^{-3}\%$). ზემოაღნიშნულთან დაკავშირებით მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა სპილენძის უხსნად და ხსნად ფორმათა თანაფარდობა ხაშურის რაიონის ზოგიერთ ნიადაგში.

მსკვირივებული ნაწილი

ნიადაგებში სპილენძის როგორც საერთო რაოდენობას, ისე ხსნად ფორმებს ვსაზღვრავდით დიეთილდითიოკარბამატული მეთოდით [4]. ამასთანავე ხსნადი ფორმების განსაზღვრა წარმოებდა ისე როგორც ეს აღწერილია ამავე ტომის 59-ე გვერდზე.



გამოსაკვლევად აღებულ ზედაპირულ ნიადაგებში სპილენძის რაოდენობის განსაზღვრის შედეგები შეჯამებულად მოცემულია 1-ელ ცხრილში, სადაც ნაჩვენებია აგრეთვე ნიადაგის ქვეშ მდებარე ქანის სახეობაც.

ცხრილი 1

№№ რიგზე	ნიადაგის ტიპი	ნიმუშის რაოდენობა	ნიადაგის ქვემდებარე ქანი	სპილენძის საშუალო შეცულობა %/ო-ით
1	რუხი ყავისფერი	8	სერპენტინი	2,0.10 ⁻²
2	ტყის ყომრალი	7	"	1,8.10 ⁻²
3	ტყის ყავისფერი	3	"	1,4.10 ⁻²
4	რუხი ყავისფერი	7	ტალკი	1,6.10 ⁻²
5	ალუვიური	4	"	9,4.10 ⁻³
6	ტყის ყომრალი ნიადაგი თიხნარით	4	გრანიტი	8,0.10 ⁻³
7	ტყის ყომრალი	4	"	8,1.10 ⁻³
8	ტყის ყავისფერი	11	შავი ფიქალი	5,2.10 ⁻³
9	ალუვიური	6	შავი ფიქალი, ძლიერ გრაფიტოვებული	7,2.10 ⁻³
10	მუქი ყავისფერი	5	ქვიშნარი	5,4.10 ⁻³
11	" "	4	კარბონატული	4,7.10 ⁻³

როგორც ცხრილიდან ჩანს, შესწავლილ ნიადაგებში სპილენძის საერთო რაოდენობა იცვლება 4,7.10⁻³—2,0.10⁻²%-ის საზღვრებში. ირკვევა, რომ სპილენძს მეტი რაოდენობით შეიცავს სერპენტინიტებსა და ტალკაზე განვითარებული ნიადაგები, ხოლო დანარჩენ ქანებზე განვითარებული ნიადაგები სპილენძით შედარებით ღარიბია. გარდა სპილენძის საერთო რაოდენობისა, იმავე ნიადაგებში განსაზღვრეთ სპილენძის ხსნადი ფორმები. ექსტრაგენტებად გამოვიყენეთ ერთნორმალური KCl, NH₄Cl, CH₃COONa, CH₃COOH და HCl-ის ხსნარები. განსაზღვრის შედეგებიდან ირკვევა, რომ ალუვიურ ნიადაგებში მოძრავი ფორმის შეცულობა ყველაზე მაღალია ძირითადად ერთნორმალურ HCl-ში ხსნადი სპილენძის ნაერთების ხარჯზე და არაა დამოკიდებული თუ რა ქანზე მდებარეობს იგი. ეს გასაგებია, რადგანაც ნიადაგი წარმოქმნილია არა იმ ქანზე, საიდანაც ნიმუშია აღებული, არამედ იგი ალუვიური ხასიათისაა.

თითქმის ყველა ქანზე განვითარებული ყომრალი ნიადაგი შეიცავს 21,51—23,17% ხსნად სპილენძს, აქაც ხსნადი ფორმის შეცულობა გაზრდილია ძირითადად N HCl-ში ხსნადი ნაერთების ხარჯზე.

რუხი ყავისფერი ნიადაგებშიც ხსნადი ფორმის შეცულობა მაღალია და არაა დამოკიდებული დედაქანის შედგენილობაზე. სამაგიეროდ, ტყის ყავისფერი ნიადაგში გარკვეული კორელაცია არსებობს სპილენძის მოძრავ ფორმასა და ქანში სპილენძის რაოდენობას შორის.

მუქი ყავისფერი ნიადაგებში სპილენძის მოძრავი ფორმები შესამჩნევად მცირეა, ვიდრე სხვა ტიპის ნიადაგში, რაც იმის მაჩვენებელი უნდა იყოს, რომ ამ ნიადაგში ისე, როგორც ყავისფერი ნიადაგებში, მოძრავი ფორმების შეცულობა დამოკიდებულია ქანის შედგენილობაზე. ამას ადასტურებს ის გარემოე-



ბაც, რომ კარბონატულ ქანზე განვითარებულ ნიადაგში სპილენძის შემცველობა ფორმა ყველაზე ნაკლებია (თითქმის სამჯერ, ვიდრე ალუვიურ და ყომრალ ნიადაგებში). ამის გამო უნდა ვიფიქროთ, რომ ამ ნიადაგზე არსებული მცენარეები განიცდის სპილენძის ნაკლებობას; ამიტომ ხსენებულ ნიადაგებში სპილენძის ხელოვნურად შეტანამ უნდა გამოიწვიოს მოსავლიანობის გაზრდა.

ჩვენ მიერ გამოკვლეულ ზოგიერთ ნიადაგში სპილენძის საერთო რაოდენობის ცვლილება შესწავლილ იქნა ჰორიზონტების მიხედვითაც. აღმოჩნდა, რომ ტყის ყომრალ ნიადაგებში სპილენძის საერთო რაოდენობა *A* ჰორიზონტში უფრო მეტია, ვიდრე *B* ჰორიზონტში, ამ უკანასკნელში კი უფრო მეტი, ვიდრე *C* ჰორიზონტში, ხოლო ტყის ყავისფერ ნიადაგებში სპილენძი ყველა ჰორიზონტში თანაბრადაა განაწილებული.

დასკვნები

1. განსაზღვრულია სპილენძი ხაშურის რაიონის სხვადასხვა ქანზე განვითარებული ზედაპირული ნიადაგის 63 ნიმუშში, სადაც სპილენძის საერთო რაოდენობა იცვლება $4,7 \cdot 10^{-3}$ — $2,0 \cdot 10^{-2}$ ‰-მდე.

2. სპილენძს მეტი რაოდენობით შეიცავს ის ნიადაგები, რომლებიც განვითარებულია სერპენტინიტებსა და ტალკზე, ხოლო დანარჩენ ქანებზე განვითარებულ ნიადაგებში სპილენძი შედარებით ნაკლებია.

3. განსაზღვრულია სპილენძის ხსნადი ფორმები ზედაპირული ნიადაგის 12 ნიმუშში. ექსტრაგენტებად გამოყენებულ იქნა ერთნორმალური KCl , NH_4Cl , CH_3COONa , CH_3COOH და HCl -ის ხსნარები. ნიადაგიდან მარილმჟავას (აღნიშნული გამხსნელებიდან) ყველაზე დიდი რაოდენობით გამოაქვს სპილენძი ($15_0/0$ -მდე).

4. განსაზღვრულია სპილენძი აღნიშნული რაიონის სამი ჭრილის 9 ნიმუშში. ტყის ყომრალ ნიადაგებში *A*-დან *C* ჰორიზონტის მიმართულებით სპილენძის საერთო რაოდენობა მცირდება, ხოლო ტყის ყავისფერ ნიადაგების ჰორიზონტებში სპილენძი თითქმის თანაბრადაა განაწილებული.

ლიტერატურა

1. О. А. Войнар—Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека, 1953.

2. А. П. Виноградов—Биогеохимические провинции и эпидемии, ДАН СССР, № 18, 1948, стр. 29.

3. Н. И. Антипов-Каратаев—О подвижности меди в почвах, Почвоведение, 1942, т. II, стр. 69.

4. Д. П. Малюга—Определение малых количеств меди в почвах, растительных и животных организмах, Методы определения микроэлементов, 1950, стр. 39—45.

არაორგანული ქიმიის კათედრა
(შენიშვნა რედაქციაში 25.X.1966 წ.)

М. М. УГУЛАВА, И. А. САБИН-ГУСС

МЕДЬ В НЕКОТОРЫХ ПОЧВАХ ХАШУРСКОГО РАЙОНА

Резюме

Медь определена в 63 образцах почвы, развитых на разных породах Хашурского района. Ее общее содержание колеблется в пределах $4,7 \cdot 10^{-3}$ — $2,0 \cdot 10^{-2}$ ‰.

Наибольшее содержание меди встречается в почвах, развитых на серпентинитах и тальке. В остальных почвах медь содержится в меньших количествах.

Для определения растворимых форм меди в почвах проводили ее экстрагирование нормальными растворами. Лучшим экстрагентом меди является соляная кислота, которой экстрагируется 4—15% меди.

Исследование 9 образцов почв из трех резервов показало, что в лесных буроземных почвах содержание меди уменьшается от горизонта А к горизонту С, а в лесных коричневых почвах медь равномерно распределена во всех горизонтах почвы.

Г. Е. КАЧЕЙШВИЛИ,
 Н. И. ПИРЦХАЛАВА, Г. Д. ДЖИОШВИЛИ

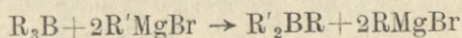
СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИИ С СМЕШАННЫМИ РАДИКАЛАМИ

В последнее время бурно развивается органическая химия различных элементов периодической системы. Все большее внимание привлекают борорганические соединения, обладающие такими интересными специфическими свойствами, как ярко выраженная способность к комплексообразованию, дисборборцированию, склонность к димеризации, способность вступать в обменные реакции и т. д.

Химия соединения бора приобретает большое значение как для решения многих теоретических проблем, так и для развития важных отраслей новой химии. Это обусловлено строением атома бора, который имеет одну свободную Р-орбиту и способен предоставлять её электронам атомов-доноров с образованием координационной связи.

Наши предыдущие исследования показали, что взаимодействием бортриалкилов с арилмагнийбромидом и циклогексилмагнийбромидом получают алкил-арилсодержащие и алкил-циклогексилсодержащие борорганические соединения [1, 2, 3].

В настоящей работе изложены результаты синтеза алкил-нафтилсодержащих борорганических соединений путем взаимодействия бортриалкилов с α -нафтилмагнийбромидом. Реакция протекает по ранее установленной нами схеме



где $R' = C_{10}H_7$,

$R = iC_3H_7$; $n.C_3H_7$, iC_4H_9 , $n.C_4H_9$, iC_5H_{11} , $n.C_5H_{11}$.

Экспериментальная часть

Ди- α -нафтил-изо-амилбор. К 40 г эфирного раствора α -нафтилмагнийбромидом при быстром перемешивании в токе сухого азота постепенно прибавляли 25 г триизоамилбора. Реакция протекала энергично, при комнатной температуре. По окончании реакции содержимое колбы обрабатывали в условиях ледяного охлаждения 10%-ной соляной кислотой. Эфирный слой отделили; водный раствор экстрагировали эфиром; соеди-

Соединения	Выход	Т. кип. (Р в мм)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR _D		Найдено в %			Формула	Вычислено		
					Най- дено	Вычис- лено	С	Н	В		С	Н	В
1. Ди- α -нафтилизопро- пилбор	20	163(5)	1,6050	1,2630	84,12	82,98	89,39	6,93	3,48	C ₂₃ H ₂₁ B	89,61	6,81	3,57
2. Ди- α -нафтилпропилбор	25	165(8)	1,6256	1,3421	81,20	82,98	89,35	6,87	3,65	C ₂₃ H ₂₁ B	89,61	6,81	3,57
3. Ди- α -нафтилбутилбор	30	160(8)	1,6200	1,3088	86,45	87,00	89,50	7,21	3,20	C ₂₄ H ₂₃ B	89,41	7,14	3,41
4. α -нафтилбутилбор	30—35	169(8)	1,5920	1,1795	72,40	74,69	85,66	9,72	4,57	C ₁₈ H ₂₀ B	85,71	9,92	4,36
5. Ди- α -нафтиламинбор	20	168(12)	1,5280	1,0654	81,06	83,93	89,88	7,26	3,18	C ₂₃ H ₂₃ B	89,28	7,44	3,27
6. α -нафтилдаминбор	20	163(12)	1,5850	1,2600	89,45	91,62	85,78	10,05	3,86	C ₂₀ H ₂₉ B	85,71	10,35	3,92
7. Ди- α -нафтилизосамил- бор	18—20	167(10)	1,6020	1,2626	82,72	83,93	89,27	7,48	3,29	C ₂₃ H ₂₃ B	29,28	7,44	3,27



ненная эфирная вытяжка сушилась хлоридом кальция. После отгонки растворителя полученный продукт перегоняли в вакууме.

Остальные соединения получены аналогично. Константы и результаты анализа полученных соединений приведены в таблице.

Выводы

1. Установлено, что в результате реакции между α -нафтилмагний-бромидом и бортриалкилом образуются смешанные алкил-нафтильные бор-органические соединения.

2. Впервые синтезированы и исследованы борорганические соединения, содержащие алкильные радикалы и ядро нафталина.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джошвили—ЖОХ, 2910, 34 (1964).

2. Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джошвили—ЖОХ, 35, 484 (1965).

3. Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джошвили—ЖОХ, т. XXXVI, 1965, вып. 11 (1966).

Кафедра неорганической химии
(Поступило в редакцию 26.X.1966).

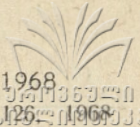
ბ. შაბუნიძე

ბ. ფიცხალავა, ბ. ჯიოშვილი

შერეულრადიკალიანი ბორორგანული ნაერთების სინთეზი და შესწავლა

რეზიუმე

მოცემულ შრომაში ექსპერიმენტულად დადგენილია, რომ ნაფტილმაგნიბრომიდსა და ბორტრიალკილებს შორის რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება ალკილისა და ნაფტილის რადიკალების შემცველი ბორორგანული ნაერთები. პირველად სინთეზირებული და გამოკვლეული ალკილის რადიკალისა და ნაფტალინის ბირთვის შემცველი ბორორგანული ნაერთები.



Г. Е. КАЧЕЙШВИЛИ,
Н. И. ПИРЦХАЛАВА, Г. Д. ДЖИОШВИЛИ

К ВОПРОСУ ОБ АТОМНОЙ РЕФРАКЦИИ БОРА

Большинство полученных нами борорганических соединений представляет собой жидкости. О чистоте полученных веществ следовало судить по величине их молекулярной рефракции. Основным препятствием для нас в этом направлении явилось отсутствие достоверных данных об атомной рефракции бора.

В литературе описаны попытки определения атомной рефракции бора [1, 2], однако результаты настолько не воспроизводимы, что вряд ли могут быть пригодными даже для ориентировочных подсчетов молекулярной рефракции.

В 1921 г. Краузе и Нитше измерили молекулярную рефракцию трех бортриалкилов и вычислили атомную рефракцию бора, определяя ее как разность между найденной молекулярной рефракцией и суммой атомных рефракций элементов (кроме бора) для данного соединения. Значения атомной рефракции бора были следующие: 3,94; 3,47 и 3,59.

Позже, на большом числе борорганических соединений Торселем была определена атомная рефракция бора. Он измерил молекулярную рефракцию 16 эфиров моноарилборных кислот и 3 эфиров диарилборных кислот. Значения атомной рефракции бора для эфиров арилборных кислот колеблются от 3,47 до 4,30, а для эфиров диарилборных кислот была получена атомная рефракция бора: 5,10, 5,28 и 5,43.

Неточность данных атомной рефракции бора у вышеназванных авторов обусловлена тем, что они принимают за атомную рефракцию бора разность между найденной молекулярной рефракцией и суммой атомных рефракций элементов. Все ошибки, исходящие как от неточности измерений, так и от недостаточной чистоты веществ, относили за счет атомной рефракции бора.

Источником неточности данных Торселя является недостаточная очистка веществ (интервал Т. кип. 2—3°). Ошибки были обусловлены в основном также легкой гидрализуемостью взятых эфиров. Действительно, самые низкие значения атомной рефракции бора были получены из наиболее легко гидролизующихся метиловых эфиров моноарилборных кислот, самые высокие — из более устойчивых в отношении гидролиза бутиловых



эфиров. Вопрос о том, в какой мере зависит атомная рефракция от типа борорганического соединения нельзя считать окончательно выясненным. Данные В. А. Арбузова [3], результаты измерения Краузе и Нитше [4], Торселя [1, 2], а также наших измерений молекулярной рефракции алкиларил-нафтил- и циклогексилсодержащих борорганических соединений показывают, что атомная рефракция бора имеет различные значения в различных рядах борорганических соединений.

Нами были исследованы [5, 6, 7] фенилдиизопропилбор, дифенил-изопропилбор, фенилди-н.-пропилбор, фенилдиизобутилбор, дифенил-изобутилбор, фенилди-н.-бутилбор, дифенил-н.-бутилбор, фенилдиизоамилбор, пропилдициклогексилбор, изопропилдициклогексилбор, н.-амилдициклогексилбор, изо-амилдициклогексилбор, α -нафтил-н.-дибутилбор, ди- α -нафтил-н.-амилбор; α -нафтил-н.-диамилбор, ди- α -нафтилизоамилбор.

Экспериментальная часть

Проба для измерений отбиралась при работе колонки 24 теоретических тарелок в интервале 0,1—0,2⁰. Во всех случаях значения показателя преломления отличался не более чем на 5 единиц четвертого знака.

Измерения проводились ИРФ-22; значения удельных весов, использованных для вычисления молекулярной фракции, представляют собой средние числа 2—5 измерений. Нам удалось получить большинство значений атомной рефракции бора, хорошо совпадающих между собой, а также с самым высоким значением атомной рефракции бора, приведенным в литературе.

Результаты исследования даны в таблице.

Вещество	Молекул. вес	Т. кип С ⁰ (Р мм)	Показатель преломления n _D ²⁰	Удельный вес d ₄ ²⁰	Найденная молекулярная рефракция	Сумма атомных рефракций элементов	Атомная рефракция бора
1	2	8	4	5	6	7	8
1. Фенилдиизопропилбор	174	150—50,3(10)	1,4930	0,9562	52,93	49,91	3,02
2. Дифенилдиизопропилбор	208	76(2)	1,4370	0,9215	58,80	54,97	3,83
3. Фенилди-н.-пропилбор	174	109(3)	1,4790	0,9917	53,15	49,91	3,24
4. Фенилдиизобутилбор	202	149(3)	1,4435	0,8451	63,44	54,15	4,29
5. Дифенилдиизобутилбор	222	170(5)	1,4462	0,9391	62,8	59,58	3,22
6. Фенил-н.-бутилбор	202	210(11)	1,5230	0,9629	63,25	59,15	4,10
7. Фенилдиизоамилбор	230	155(10)	1,4640	0,8809	72,55	68,33	4,17
8. Н.-пропилдициклогексилбор	220	70(2)	1,4360	0,8480	71,04	65,35	5,69
9. Изопропилдициклогексилбор	220	115(4)	1,4460	0,8406	69,78	65,35	4,43
10. Н.-бутилдициклогексилбор	234	95(2)	1,4275	0,8058	77,60	70,61	6,99
11. Н.-амилдициклогексилбор	248	103(3)	1,4520	0,8502	80,98	75,09	5,89
12. Изоамилдициклогексилбор	248	120(2)	1,4380	0,8140	80,03	75,09	4,94

1	2	3	4	5	6	7	8
13. Ди- α -нафтилизопропилбор	308	163(3)	1,6050	1,2630	84,12	78,72	5,40
14. Ди- α -нафтил-н-бутилбор	322	160(8)	1,6200	1,3088	86,45	83,33	3,12
15. α -нафтил-н.-дигутилбор	252	169(8)	1,5920	1,1235	75,68	71,02	4,66
16. Бензилди-н.-пропилбор	188	52—52,4(2)	1,4240	0,7982	59,19	53,06	6,13
17. Бензилдиизопропилбор	188	98(4)	1,4240	0,8243	59,5	53,06	6,44
18. Бензилди-н.-бутилбор	216	103—103,5(4)	1,4370	0,8402	67,45	62,02	5,43
19. Бензилдиизобутилбор	216	138(4)	1,4440	0,8795	66,94	62,02	4,92
20. Бензилди-н.-амилбор	244	150(4)	1,4625	0,8760	77,16	70,97	6,19
21. Бензилдиизоамилбор	244	146—146,5(4)	1,4680	0,8969	76,16	70,97	5,19

Выводы

Экспериментом доказано, что на атомную рефракцию бора большое влияние оказывает тип борорганических соединений, так как для фенил-алкилсодержащих борорганических соединений атомная рефракция бора колеблется от 3,02 до 4, для бензил-алкилсодержащих—от 5 до 6, для циклогексил-алкилсодержащих—от 5,89 до 6,99, для нафтил-алкилсодержащих—от 3,99 до 5.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Krause—Germ. Pat., 361467 (1953).
2. Torssell—Acta Chem. Scand., 9, 242 (1953).
3. U. Krüerke, L. Naturforsch—116, 364 (1956).
4. U. Krüerke, L. Naturforsch—116, 606 (1956).
5. Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джошвили—ЖОХ, т. 34, 2910 (1964).
6. Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джошвили—ЖОХ, т. 35, 484 (1965).
7. Г. Е. Качейшвили, Н. И. Пирцхалава, Г. Д. Джошвили—ЖОХ, т. XXXVI, 1965, вып. 11 (1966).

Кафедра неорганической химии

(Поступило в редакцию 29.X.1966).

გ. ყაჭვიშვილი,
 ნ. ფირცხალავა, გ. ჯიოშვილი

ბორის ატომური რეფრაქციის საკითხისათვის

რეზიუმე

მოცემულ შრომაში ექსპერიმენტის საშუალებით დადგენილია, რომ ბორის ატომური რეფრაქციაზე დიდ გავლენას ახდენს ბორორგანული ნაერთის ტიპი. როგორც ექსპერიმენტი გვიჩვენებს ფენოლისა და ალკილის რადიკალების შემცველ ბორორგანულ ნაერთებში ბორის ატომური რეფრაქცია მერყეობს 3,02—4-მდე, ბენზოლისა და ალკილის რადიკალების შემცველი ბორორგანული ნაერთებისათვის—5—6-მდე, ციკლოპექსილისა და ალკილის რადიკალების შემცველი ბორორგანული ნაერთებისათვის—5,89—6,99, ნაფტილისა და ალკილის რადიკალების შემცველი ბორორგანული ნაერთებისათვის 3,99—5-მდე.

Н. И. ПИРЦХАЛАВА, О. Н. ЧИКОВАНИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТРЕХБРОМИСТОГО БОРА С АНИЛИНОМ И ДИМЕТИЛАНИЛИНОМ

Бор и его соединения приобрели большое значение в современной химической промышленности.

Особое внимание из этих соединений привлекают галогениды бора, у молекул которых ярко выражена склонность к комплексообразованию, причем эта склонность довольно быстро снижается по следующему порядку: F, Cl, Br, J.

Трехбромистый бор характеризуется большой химической активностью, поэтому его часто используют в борорганических синтезах.

Во время комплексообразования атом бора играет роль акцептора, и поэтому с галогенидами бора взаимодействуют такие молекулы, в состав которых входят атомы с ярко выраженной донорной функцией.

Изучено множество реакций бромида бора с органическими веществами. Оказалось, что трехбромистый бор легко входит в реакцию с веществами, которые в молекулах содержат азот, и образует координационные соединения.

Так как соединения такого типа вызывают интерес как с теоретической точки зрения, так и с практической, мы решили изучить взаимодействие анилина и диметиланилина с трехбромистым бором и установить физико-химические свойства полученных соединений.

Для проведения синтеза готовили исходные реактивы в чистом виде. Трехбромистый бор получали по методу Муассона [1].

Экспериментальная часть

В трехгорлую колбу помещали 10 мл анилина и 10 мл CCl_4 в качестве растворителя. Через одно горло пропускали по каплям бромид бора, в другое горло помещали термометр. Реакция протекала в атмосфере азота. Роль механической мешалки выполняла трубка, через которую медленным потоком непрерывно пропускали струю сухого азота. Между BBr_3 и анилином произошла чувствительная реакция, которая продолжалась один час. В процессе реакции отмечалось повышение температуры до $48-60^\circ C$. Реакция протекала с выделением HBr и колба покрывалась беловато-сероватым кристаллическим веществом.

Полученный осадок обработали ацетоном, перекристаллизовали.



041905740

002 000 00033

Температура плавления 220°C. Полученное вещество растворяется в воде, ацетоне, эфире и спирте; не растворяется в бензоле, дихлорэтано и CCl_4 .

Молекулярный вес определяли эбулиоскопическим методом; в качестве растворителя использовали ацетон. Оказалось, что молекулярный вес вещества равен 185,8.

Провели элементарный анализ, подвергли микрообжигу. Бор также определили объемным методом Несмеянова, бром—меркурометрическим методом; титрование производилось 0,01 N раствором; в качестве индикатора применяли дифенилкарбазон.

Итоги анализа нового вещества даны в таблице 1.

Таблица 1

Допустимая формула	Вычисленные %/о					Найденные %/о				
	Н	В	N	Br	С	Н	В	N	Br	С
$C_6H_5N \cdot BBr$	2,74	6,04	7,69	43,95	39,59	3,01	6,61	8,01	44,26	39,34

Думаем, что реакция между BBr_3 и анилином протекала по уравнению $BBr_3 + C_6H_5NH_2 \rightarrow 2HBr + C_6H_5N \cdot BBr$.

Опираясь на данные элементарного и спектрального анализа, можем составить формулу полученного соединения: $C_6H_5N \cdot BBr$.

Для проведения реакции между диметиланилином и трехбромистым бором взяли предварительно очищенный диметиланилин (10—12 мл) и поместили в трехгорлую колбу. Как было описано выше, BBr_3 добавлялся в реакционную колбу по каплям в атмосфере азота. Реакция между $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ и BBr_3 начинается мгновенно. Температура изменяется незначительно.

В колбе образуются кристаллы желтоватого цвета, которые спустя некоторое время меняют окраску; кристаллы очистили и проверили их растворимость. Полученное соединение растворимо в воде, спирте, бензоле и, частично, в ацетоне; нерастворимо в CCl_4 , $CHCl_3$ и дихлорэтано.

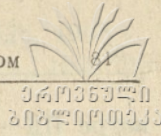
Оказалось, что новое вещество нестойко на воздухе, поэтому по получении его помещали в закрытую посуду, в атмосферу азота.

Так же, как и в предыдущем случае, определяли молекулярный вес нового вещества, который равен 375. При этом в качестве растворителя использовали бензол.

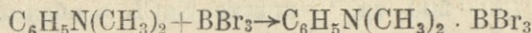
Данные элементарного анализа приведены в таблице 2.

Таблица 2

Допустимая формула	Вычисленные %/о					Найденные %/о				
	Н	В	Br	С	N	Н	В	Br	С	N
$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot BBr_2$	2,96	2,95	64,51	25,80	3,76	3,04	2,77	64,80	24,98	3,70



Думаем, что суть реакции выражена следующей схемой:



Мы можем заключить, что в этом случае получено молекулярное соединение $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot BBr_3$, что подтвердилось также данными спектрального анализа.

Спектральный анализ

Для комплексов галогенидов бора с аминами и вообще соединениями, содержащими азот, характерно присутствие в спектре частот $B-N$ [2]. Частота $B-N$ в подобных комплексах равна приблизительно 1035 см^{-1} , 1027 см^{-1} , 1105 см^{-1} , $1000-1192 \text{ см}^{-1}$.

При образовании комплекса бора с аминами возможно образование водородной связи. Эта связь может быть обнаружена по полосе поглощения в ИК-спектре в области 2500 см^{-1} .

Для связи $B-Br$ полосы поглощения находятся около 547 , 545 , 475 см^{-1} .

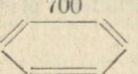
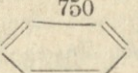
Анализ спектров показал, что спектры образцов не являются суммой спектров BBr_3 и анилина или диметиланилина [3]. Наличие полос $B-N$ и $Br-N$ говорит об образовании комплекса.

В литературе известно, что как для группы CH_3-C характерна частота 1375 см^{-1} , так и для CH_3-N должна быть характерна частота $1430-1480 \text{ см}^{-1}$.

Если CH_3-N со своей стороны связана с C или Si , тогда полосы поглощения для CH_3-N очень слабо показаны в ИК-спектре.

В ИК-спектрах образцов наблюдаются следующие полосы поглощения (таблица 3).

Таблица 3

Образец	Частоты и отнесение					
$C_6H_5 \cdot BBr$	—	545	1035	—	700	—
	NH	BBr	BN	NH ₂		N-CH ₃
$C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot BBr_3$	—	547	1032	—	750	1430
	NH	BBr	BN	NH ₂		N-BH ₃

ИК-спектры поглощения связей $B-N$, $B-Br$, $\text{>}C-N$ в соединениях C_6H_5NBBR и $C_6H_5N(CH_3)_2$ показывают, что получены координационные соединения.

Инфракрасные спектры получены на двухлучевом ИК спекрофото-

метре ИК—10. При съемке в области 400—700 см^{-1} применялась призма КВг, в области 700—200 см^{-1} —призма NaCl, в области выше 2000 см^{-1} —призма LiF. Спектральная ширина щели прибора равна в области 400 см^{-1} —6 см^{-1} , в области 1000 см^{-1} —4 см^{-1} , в области 3000 см^{-1} —3 см^{-1} .

Спектры вещества получены методикой прессования с КВг.

Во время спектрального анализа таких веществ мы сталкиваемся с трудностями; в частности, у нас нет возможности сравнивать параметры анализируемого вещества с параметрами соединений известной структуры, которые даны в таблицах. Иногда параметры растворителя совпадают с параметрами неизвестного вещества.

Выводы

1. При взаимодействии трехбромистого бора с анилином и диметиланилином образуется кристаллическое вещество состава: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{BBr}_3$. Изучены физико-химические свойства полученного соединения.

2. Установлено, что полученные вещества принадлежат к классу координационного соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Пирцхалава, О. И. Чиковани—Труды ТГУ, т. 104, 65, 1964.
2. W. S. Paterson—Canad. J. Chem., 39, 936, 1961.
3. J. Amer. Chem. Soc., 73, 4223, 1956; J. Amer. Chem. Soc., 72, 3229, 1950; Analit. Chemistry, 25, 844, 1953.

Кафедра неорганической химии
(Поступило в редакцию 30.X. 1966).

ბ. ფირცხალავა, ო. ჩიქვანი

სამბრომიანი ბორის ურთიერთქმედება ანილინთან და დიმეთილანილინთან

რეზიუმე

კვლევის მიზანს შეადგენდა სამბრომიანი ბორის ურთიერთქმედება აზოტ-შემცველ ორგანულ ნივთიერებებთან, ანილინთან და დიმეთილანილინთან ოთახის ტემპერატურაზე.

მიღებულია $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \cdot \text{BBr}_3$ და $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{BBr}_3$ ნაერთები, შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლით დადგენილია, რომ მიღებული ნაერთები მიეკუთვნება კოორდინაციულ ნაერთთა კლასს.

კ. ბაგსაშვილი, ს. ბარუჩიანი,
ლ. ხინთიბიძე, თ. არაშიძე, ჯ. გრიბალაშვილი

ზოგიერთი მიკროკომპონენტის გამოკვლევა ყაზბეგის რაიონის ბუნებრივ წყლებში

ბუნებრივი წყლები, გარდა ძირითადი კომპონენტებისა (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), მიკრორაოდენობით შეიცავს სხვადასხვა იონებს და ნაერთებს, რომელთა არსებობა და კონცენტრაცია გაპირობებულია (მსგავსად მაკროკომპონენტებისა) რთული გეოქიმიური და ჰიდროქიმიური პროცესებით. მიკროკომპონენტების დაბალი შემცველობა შეუძლებელს ხდის სინჯში უშუალოდ მათ განსაზღვრას, ამიტომ, ჩვეულებრივად წინასწარ აწარმოებენ სინჯის გამდიდრებას [1, 2, 3, 4].

მიკროელემენტების კონცენტრირებისათვის უფრო მარტივი და მოხერხებულია თანდალექვის მეთოდი სხვადასხვა კოლექტორის გამოყენებით.

გამდიდრების მეთოდის შერჩევა, ცალკეული მიკროელემენტის რაოდენობის დასადგენად, განისაზღვრება საკვლევი წყლის ბუნებითა და მისი ქიმიური შედგენილობით.

ყაზბეგის ნახშირმჟავა-ჰიდროკარბონატულ რკინიან წყლებში რკინის შემცველობა აპირობებს მიკროელემენტების ბუნებრივ კონცენტრირებას.

რკინის მუდმივი თანამგზავრია ტიტანი, მანგანუმი, ვანადიუმი, ქრომი და სხვა. ჩამოთვლილი ელემენტების კონცენტრირებისათვის შეიძლება კოლექტორად გამოვიყენოთ თვით საკვლევ წყალში გახსნილი ორვალენტიანი რკინის ჰიდროკარბონატი.

სინჯის შენახვის პირობებში ნახშირორჟანგის დაკარგვის შედეგად ირღვევა წყალში არსებული ნახშირმჟავა-ჰიდროკარბონატული წონასწორული სისტემა, მატულობს pH და ჰაერის ჟანგბადის აგრესიული მონაწილეობით ორვალენტოვანი რკინა იჟანგება, შემდეგ ჰიდროლიზდება და ბოლოს ჰიდროჟანგის სახით გამოილექება.

თვითგამოლექვის პროცესი ნელა მიმდინარეობს, იგი მოითხოვს ერთი ან ორი დღით დაყოვნებას. მაგრამ ადვილად ხერხდება პროცესის ხელოვნური დაჩქარება თუ წყლის სინჯიან ბოთლებს თავლია დავტოვებთ, გავაცხელებთ. ან კიდევ სუსტად გავატუტიანებთ (pH-ის გადიდება ამონიაკის ან ტუტე მარილების Na_2CO_3 -ის დამატებით).

ლიტერატურული მონაცემებით [5] ხშირად ტიტანისა და მანგანუმის განსაზღვრას წინასწარ შემჟავებული წყლის სინჯებიდან ახდენენ. ცხადია, ასეთ სინჯებში რკინის გამოლექვა არ მოხდება. განსაზღვრის ეს გზა უფრო რთული და ხანგრძლივია.

სპექტრული ანალიზის

№№ რიგზე	ნიმუშის დასახელება	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr	Mo	W	Zr	Hf	Nb
1	თრუსო 19	ბ. ბ.	ბ. ბ.	ბ. ბ.	ბ.	ბ. ბ.	ბ. ბ.	0,001	0	0,01	0 0,001	0	0	0	0,003	0	0
2	სიონი 27	"	"	"	"	"	0,06	0,001		0,1	0,003				0		
3	სიონი 28	"	ბ.	"	"	"	0,1	0		0,01	0				0,01		
4	სიონი 27-ბ	"	"	ბ.	"	"	"			0,1	0,003				0,001		
5	აბანო 46	"	ბ. ბ.	"	"	ბ.					0,003				0,003		
6	თრუსო 21	"	ბ.	"	"	ბ. ბ.	0,04			0,01	0				0		
7	თრუსო ტბა	ბ.	"	"	ბ. ბ.	ბ.	0,06			0,003					0		
8	თრუსო 41	"	"	"	"	"	"			0,01					0		
9	თეთრი ნა- ლეჭი 22	არის	არის	"	"	კვ.	0,03	0	0	0,01					0		
10	ბაილარის ხე- ობა № 2	ბ.	ბ. ბ.	"		ბ. ბ.	0,01			0,1	0,001				0		
11	ბაილარის ხე- ობა № 3	"	"	"	ბ.	"	0,01			0,1	0				0,003		
12	ბაილარის ხე- ობა № 3-ა	არის	არის	"	ბ. ბ.	ბ.	0,06			0,01					0		
13	ბაილარის ხე- ობა № 4	ბ.	"	არის	ბ.	ბ. ბ.	0,04			"	0				0		
14	ბაილარის ხე- ობა № 6	"	ბ. ბ.	ბ. ბ.	"	"	0,03			0,1	0				0,001		
15	ჯვრის უღელ- ტეხილი 7	არის	არის	არის	ბ.	ბ.	0,06			0,1					0		
16	ჯვრის უღელ- ტეხილი 8	"	არის	ბ.	"	"	0,1			0,003					0		
17	კობი № 1	ბ. ბ.	ბ. ბ.	ბ. ბ.	არის	ბ. ბ.	0,06	0,001		0,1	0,01				0,001		
18	კობი № 6	არის	არის	არის	"	ბ.	0,01	0		0,1	0				0		
19	კობი № 6-ბ (3 მ-ის დაშ.)	არის	მცი- რე	მცი- რე	"	"	"	"		0,003	"				"		
20	კობი № 6-დ (10 მ-ის დაშ.)	"	არის	"	"	"	0,01	"		0,01	"				"		

ბ. ბ.—ძალიან ბევრი.

ბ.—ბევრი.

კვ.—კვალი.

კვლევისათვის გამოვიყენეთ როგორც შემყავებული, ისე შეუშყავებელი წყლის ნიმუშები. ტიტანის განსაზღვრა ჩავატარეთ წყლიდან გამოლექილ რკინის ჰიდროქსანგში და შემყავებულ სინჯებში, მანგანუმის კი—მხოლოდ შემყავებულ წყლებში.

ტიტანი და მანგანუმი განვსაზღვრეთ აგრეთვე წყლის დანების გზაზე დაგროვილი რკინის ჰიდროქსანგის დანალექებში, რომლებიც აღებული იყო, როგორც წყაროს გამოსავალთან, ისე მათგან გარკვეული მანძილის დაშორებით.

უდავოა, რომ თვეებისა და წლების განმავლობაში, ასეული და ათასეული ლიტრი წყლის დანალექი მიკროელემენტებით გამდიდრებულ კონცენტრატს უნდა წარმოადგენდეს. ამიტომ ინტერესმოკლებული არ არის მათი ქიმიური

შედეგები

Ta	Cu	Pb	Ag	Sb	Bi	As	Zn	Cd	Sn	Ge	Ga	In	Vb	V	La	Ce	Ba	Sr	Au	Be
0	0,003 0,001 0,003 0,003 0,006	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0,06 0,03 0,06	მცირე	0	0,001
	0						0				0,001						0,03	"		-
	0						0				0						0,03	"		"
	0						0										0	არის		0
	0,001						0,01											კვ-	მცირე	0,001
	0						0											კვ-	"	0
	"						—											"	"	0
	0						—											მცირე	"	0,001
	"						0							0,001	"			"	"	"
	"						0							"	"			კვ-	"	"
	"						—							0	"			მცირე	"	"
	"						0							0,001	"			"	"	"
	"						0							0,001	"	0		"	"	0
	"						0							0	"	0		"	"	0
	"						0							0	"	0		"	"	0
	0,001						0				0,001	0	0	0	0	0	0	0	არ	0
	0						"				0							"	არის	
	"						"				"							"	"	
	"						4				"							"	"	

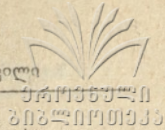
შედგენილობის შესწავლა, განსაკუთრებით მიკროელემენტების შემცველობის მხრივ.

საგულისხმოა ისიც, რომ ასეთი დანალექები მიკროელემენტების ძიებაში მეტად ზუსტ და მგრძობიარე ინდიკატორებს წარმოადგენს.

ანალიზის მსვლელობის სწორად წარმართვისათვის აუცილებელი იყო ზოგიერთი ხელისშემშლელი იონების კონცენტრაციების საორიენტაციო ზღვრების დადგენა. ამიტომ ტიტანისა და მანგანუმის კოლორიმეტრულად განსაზღვრამდე ჩავატარეთ მყარი დანალექების სპექტრული გამოკვლევა; აღმოჩნდა, რომ ტიტანი და მანგანუმი ყველა ნალექში მეტ-ნაკლები რაოდენობით არის.

ტიტანი შაზგავის მინერალურ წყლებსა და დანალექებში

ტიტანი ბუნებაში საკმაოდ გავრცელებული ელემენტია. სხვადასხვა მკვლევრის შეხედულებით, ტიტანი ბუნებრივ წყლებში შეიძლება იმყოფებოდეს,



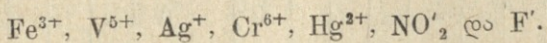
როგორც ოთხვალენტიანი იონის ფორმით, ისე ტიტანის ჰიდროქსიდის კოლოიდური [6] ხსნარის სახით.

ბუნებრივ წყლებში გამოირიცხული არ არის ტიტანის ორგანული და ანორგანული ხსნადი კომპლექსების წარმოქმნის შესაძლებლობაც.

ტიტანის ძლიერ მცირე შემცველობა მოითხოვს მეტად მგრძნობიარე მეთოდის გამოყენებას. არსებულ მეთოდებს შორის ყველაზე მეტი მგრძნობიარობით გამოირჩევა კოლორიმეტრული მეთოდი ქრომოტროპის მჟავას ან მისი ნატრიუმის ორჩანაცვლებული მარილის გამოყენებით. ამ რეაქტივით შესაძლებელია 1 მკ ტიტანის აღმოჩენა 50 მლ ხსნარში.

ბუნებრივ წყლებში ტიტანის უშუალოდ განსაზღვრისათვის ხშირად ასეთი მგრძნობიარობაც არ არის საკმარისი. ამიტომ ახდენენ მის წინასწარ კონცენტრირებას [7].

განსაზღვრა დაფუძნებულია ოთხვალენტოვანი ტიტანისა და ქრომოტროპის მჟავას ნატრიუმის ორჩანაცვლებული მარილის ურთიერთქმედებაზე მჟავე არეში (pH—2—3). წარმოქმნილი ტიტანილ-ქრომოტროპის მჟავას კომპლექსი შეფერილია წითლად. ტიტანის კონცენტრაციასთან დაკავშირებით შეფერილობა იცვლება ბაცი ვარდისფერიდან—წითლისაკენ. მაქსიმალური შეფერილობა მიიღება 10 წუთში. კოლორიმეტრირებას ხელს უშლის შეფერილი ორგანული ნერთები



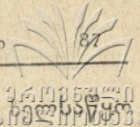
ანალიზის სწორად წარმართვისათვის აუცილებელ პირობას წარმოადგენს ხელისშემშლელ იონთა კონცენტრაციის საორიენტაციო ზღვრების დადგენა. ამიტომ ტიტანის კოლორიმეტრულ განსაზღვრამდე წინასწარ შევასრულეთ¹ ყველა ელემენტის შემცველობაზე დანალექების სპექტრალური გამოკვლევა (ცხრილი 1).

დანალექების სპექტრული ანალიზის მონაცემებით ვაირკვა, რომ ხელისშემშლელი იონებიდან მხოლოდ ვანადიუმი მოიპოვება ზოგიერთ ნიმუშში დასაშვები რაოდენობით. სხვა ხელისშემშლელი მინარევების (ფლუორი, რკინა, ნიტრატინი და შეფერილი ორგანული ნერთები) გავლენა თავისთავად გამოირიცხება საკვლევი ობიექტის დამუშავების დროს.

რკინა ჩვენი საკვლევი ნიმუშების ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია. იგი საკმაოდ რაოდენობით იმყოფება ყაზბეგის მინერალურ წყლებში და ამავე დროს ტიტანის კონცენტრატორია. მისი რაოდენობა საკვლევი წყლის ნიმუშებში 5 მგ-დან 60 მგ-მდე აღწევს. რკინის (Fe^{3+}) ხელისშემშლელი მოქმედების აცილება ხდება ასკორბინის მჟავას დამატებით, რომელიც, როგორც ცნობილია, აღადგენს Fe^{3+} — Fe^{2+} -მდე [8]. ტიტანი ასეთ პირობებში (4-ზე უფრო დაბალი pH-ის დროს) ასკორბინის მჟავასთან არ რეაგირებს. ჭარბი ასკორბინის მჟავა კი ორვალენტოვანი რკინის იონს იცავს ჰაერის ჟანგბადის მოქმედებისაგან. ამრიგად, ანალიზის მსვლელობის დროს აუცილებელია pH-ის ინტერვალის (2—3) ზუსტი დაცვა.

ტიტანის კონცენტრაცია წყლის სინჯებში ისაზღვრებოდა ტიტანილ-ქრო-

¹ სპექტრული გამოკვლევა შესასრულა КИМС-ის მეცნიერ მუშაკმა ლ. მახარაძემ.



მოტრობის მქონე კომპლექსის ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვით, ფოტოელექტროკოლორიმეტრ **ФЭК-М**-ით.

საკვლევ სინჯავში ტიტანის განსაზღვრა და შედეგების განსჯა

ზემოთ მოყვანილი მსჯელობიდან გამომდინარეობს, რომ ტიტანი უნდა ვეძიოთ წყლიდან გამოლექილ რკინის ჰიდროქსანგში.

საკვლევ სინჯებში გამოლექილი რკინის ჰიდროქსანგს ვაცილებდით სიფონირებით.

ტიტანის კონცენტრირებას სიფონირებულ წყალში ვახდენდით ალუმინის შაბის ნაჯერი ხსნარის დამატებით.

წყლისა და ცალკე ნალექების შესწავლის შედეგად დადასტურდა გამოთქმული მოსაზრების სისწორე. ტიტანი ნაპოვნი იყო ზოგიერთი წყლის მხოლოდ გამონალექებში.

შემთავებული წყლის ნიმუშებზე ჩატარებული პარალელური ცდების მონაცემებით დავადგინეთ ის ფაქტი, რომ ტიტანი მთლიანად გადადის გამოლექილი რკინის ჰიდროქსანგში.

ამრიგად, ექსპედიციის პირობებში არ არის სავალდებულო რკინიანი წყლების შემთავებული სინჯების აღება ტიტანზე, ვანადიუმზე და ზოგიერთ სხვა მიკროელემენტზე.

უმჯობესია საკვლევ სინჯებად გამოყენებულ იქნეს წყლიდან გამოლექილი რკინის ჰიდროქსანგი.

ბუნებრივ წყლებში ტიტანის მცირე შემცველობა მოითხოვს განსაზღვრისათვის საკვლევი წყლის დიდი მოცულობით (5—10 ლ) აღებას.

ყაზბეგის რაიონის მინერალურ წყლებსა და მათ დანალექებში ტიტანზე ჩატარებული კვლევის შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

მე-2 ცხრილის მონაცემებიდან ნათლად ჩანს, რომ ტიტანის რაოდენობა ყაზბეგის მინერალურ წყლებში მეტწილად 6 მკგ/ლ არ აღემატება. 33 სინჯიდან ორ წყაროში აღმოჩნდა ტიტანი 27 მკგ/ლ (ფანშეთი № 3 და მილონდონი „შინდა“). უმრავლეს შემთხვევაში მისი რაოდენობა ერთი ან ორი მკგ/ლ-ის ტოლია. შედეგების განხილვისას (ზოგიერთ შემთხვევაში) შეიმჩნევა გარკვეული დამოკიდებულება ტიტანის რაოდენობის ცვალებადობასა და წყლის ზოგიერთ ფიზიკურ-ქიმიურ მაჩვენებლებს შორის. მაგ., pH-ის გადიდება იწვევს ტიტანით წყლების გაღარიბებას, რკინის კონცენტრაციის ზრდა კი — პროპორციულად ტიტანის რაოდენობის მატებას. თუმცა ვხვდებით მოჭარბებულად რკინის შემცველ და ტიტანით გაღარიბებულ წყლებსაც. აღნიშნულ ფაქტს ადგილი აქვს, მაშინ, როდესაც დანალექ კონცენტრატებშიც ტიტანის შეტულობა მცირეა ან კვალის სახით არის.

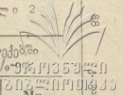
ამრიგად, ჩვენი კვლევის შედეგების მიხედვით ტიტანის რაოდენობა ყაზბეგის მინერალურ წყლებში მერყეობს $1 \cdot 10^{-6}$ გ/ლ— $2,7 \cdot 10^{-5}$ გ/ლ საზღვრებში, ნალექებში კი— $0,001\%$ -დან $0,025\%$ -მდე.

მანგანუმი ყაზბეგის რაიონის ბუნებრივ წყლებსა და მათ დანალექებში

მანგანუმს ხშირად ვხვდებით ბუნებრივი წყლებისა და მათი დანალექების შედგენილობაში [9], რომლის შემცველობა ლიტრში აღწევს რამდენიმე მილიგრამს.

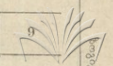
ტიტანი და მანგანუმი ყაზბეგის რაიონის მინერალურ წყლებში

№№ რიგზე	წყაროს დასახელება	pH	წყლებში				დანალექებში	
			მინერალიზაცია	მგ/ლ			Ti	Mn
				Fe	Ti	Mn		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	კობი № 1	5,60	M 0,97 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 89}}{\text{Ca}'' \text{ 66 Mg}'' \text{ 31}}$ CO ₂ 1,4 გ/ლ	14,56	5,2·10 ⁻³	0,11	0,023	0,05
2	კობი № 6	5,60	M 1,85 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 76 Cl}' \text{ 21}}{\text{Na}' \text{ 38 Ca}'' \text{ 37 Mg}'' \text{ 23}}$ CO ₂ 1,9 გ/ლ H ₂ S 1,4 მგ/ლ	11,20	3,9·10 ⁻³	2,75	0,015	0,03
3	კობი № 6-ბ	5,65	M 1,45 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 78 Cl}' \text{ 21}}{\text{Na}' \text{ 42 Ca}'' \text{ 39}}$ CO ₂ 1,88	17,92	1,4·10 ⁻³	2,75	—	0,15
4	კობი № 6-გ	5,60	M 1,83 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 78 Cl}' \text{ 20}}{\text{Ca}'' \text{ 47 Na}' \text{ 28 Mg}'' \text{ 23}}$ CO ₂ 2,3 გ/ლ	17,92 ⁻³	1,8·10 ⁻³	0,25	—	—
5	კობი № 6-დ	5,60	M 1,62 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 79 Cl}' \text{ 20}}{\text{Na}' \text{ 37 Ca}'' \text{ 35 Mg}'' \text{ 25}}$ CO ₂ 2,1 გ/ლ H ₂ S 1,0 მგ/ლ	20,16	1,8·10 ⁻³	0,25	0,005	0,24
6	კობი № 12 (წისქ.)	5,80	M 1,61 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 93}}{\text{Ca}'' \text{ 71}}$ CO ₂ 1,5 გ/ლ	13,44	არ არის	0,06	—	—
7	ბაიდარის ხეობა 1	5,90	M 2,4 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 89}}{\text{Ca}'' \text{ 48 Mg}'' \text{ 25 Na}' \text{ 25}}$ CO ₂ 2,4 გ/ლ	23,52	6·10 ⁻³	0,88	—	—
8	ბაიდარის „ 2	5,95	M 2,6 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 93}}{\text{Ca}'' \text{ 74 Na}' \text{ 18}}$ CO ₂ 2,82 გ/ლ	17,92	არ არის	0,99	0,001	0,01
9	ბაიდარის „ 4	6,20	M 3,9 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 95}}{\text{Na}' \text{ 51 Ca}'' \text{ 42}}$ CO ₂ 2,2 გ/ლ	31,36	27,5·10 ⁻³	0,014	0,14	—
10	ბაიდარის „ 6	6,00	M 3,42 $\frac{\text{HCO}'_3 \text{ 95}}{\text{Ca}'' \text{ 78}}$ CO ₂ 2,24 გ/ლ	23,52	1,6·10 ⁻³	0,55	0,025	33



ავტორი: დ. ჯ. ჯიქიაშვილი
 გამომცემი: საქართველოს მეცნიერებათა აკადემია
 თბილისი, 1988 წელი

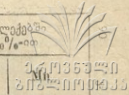
1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	თრუსოს ხეობა 42	5,95	M 3,2 $\frac{HCO_3^- 87}{Ca^{++} 71 Na^+ 17}$ CO ₂ 3,36 გ/ლ	22,40	არ არის	0,88	0,004	
12	თრუსოს " 43	6,65	M 5,08 $\frac{HCO_3^- 81 Cl^- 19}{Ca^{++} 53 Na^+ 38}$ CO ₂ 1,80 გ/ლ	28,00	"	3,08		
13	თრუსოს " 19	5,90	M 2,9 $\frac{HCO_3^- 81 Cl^- 19}{Na^+ 44 Ca^{++} 34 Mg^{++} 20}$ CO ₂ 2,78	44,80	5,8.10 ⁻²	0,10		
14	თრუსოს " 41	6,25	M 2,25 $\frac{HCO_3^- 91}{Ca^{++} 79}$ CO ₂ 2,46 გ/ლ	11,20	არ არის	არ არის	არ არის	0,06
15	თრუსოს " 21	5,90	M 3,6 $\frac{HCO_3^- 84 Cl^- 16}{Ca^{++} 68 Na^+ 20}$ CO ₂ 2,2 გ/ლ H ₂ S 1,2 გ/ლ	28,00	1,10 ⁻²	1,00	არ არის	0,04
16	თრუსოს " 22	6,10	M 3,1 $\frac{HCO_3^- 87}{Ca^{++} 68 Na^+ 24}$ CO ₂ 2,5 გ/ლ	არ არის	არ არის	არ არის		
17	თრუსოს ტბა	5,85	M 2,70 $\frac{HCO_3^- 88}{Ca^{++} 72}$ CO ₂ 2,8 გ/ლ	40,32	2,10 ⁻²	1,00	0,003	0,06
18	თრუსო 37	6,40	M 2,0 $\frac{HCO_3^- 96}{Ca^{++} 69 Na^+ 97}$ CO ₂ 1,24 გ/ლ	37,38	5,4.10 ⁻²	0,55		
19	კუტროისის მდინ.	6,10	M 1,33 $\frac{HCO_3^- 94}{Ca^{++} 82}$ CO ₂ 0,96 გ/ლ	3,36	1,10 ⁻²	0,11		
20	სიონი 27	5,65	M 1,9 $\frac{HCO_3^- 74 Cl^- 23}{Na^+ 54 Ca^{++} 25}$ CO ₂ 1,9 გ/ლ	35,84	არ არის	1,10		
21	სიონი 27-ა	5,65	M 0,35 $\frac{HCO_3^- 77 Cl^- 23}{Na^+ 58 Mg^{++} 23}$ CO ₂ 1,2 გ/ლ	31,36	"	0,55		0,04
22	სიონი 27-ბ	5,54	M 85 $\frac{HCO_3^- 96}{Ca^{++} 48 Mg^{++} 24 Na^+ 20}$ CO ₂ 1,8 გ/ლ	42,56	27,51.10 ⁻²	4,40	0,025	0,03



საქართველოს
საერთაშორისო
საერთაშორისო
საერთაშორისო

ევროპული საერთაშორისო ცენტრი მედიკამენტების დამზადებისთვის
 ევროპული საერთაშორისო ცენტრი მედიკამენტების დამზადებისთვის
 ევროპული საერთაშორისო ცენტრი მედიკამენტების დამზადებისთვის

№ № რიცხვი	წყაროს დასახელება	pH	წყ ლ ე ბ შ ი					დანალექები მგ/ლ-ში		
			მინერალიზაცია		მგ/ლ			Ti	Mn	
					Fe	Ti	Mn			
23	ჯვრის უღელტეხ. 7	5.86	M 2,2	$\frac{HCO_3^- 98}{Ca^{++} 80}$	CO ₂ 1,6 გ/ლ	17,92	1,8·10 ⁻³	0,77		
24	ჯვრის უღელტეხ. 8	5.80	M 1,94	$\frac{HCO_3^- 98}{Ca^{++} 83}$	CO ₂ 2,24 გ/ლ	20,16	არ არის	0,17		0,08
25	ოქროყანა 10	5.90	M 3,6	$\frac{HCO_3^- 79 Cl^- 20}{Ca^{++} 53 Na^+ 36}$	CO ₂ 2,46 გ/ლ	20,16	18·10 ⁻³	2,75		
26	ოქროყანა 11	6.05	M 3,14	$\frac{HCO_3^- 99}{Ca^{++} 78}$	CO ₂ 1,7 გ/ლ	13,44	არ არის	4,95		
27	ფანშეთი 1	5.90	M 2,1	$\frac{HCO_3^- 69 Cl^- 30}{Na^+ 54 Ca^{++} 25 Mg^{++} 90}$	CO ₂ 1,5 გ/ლ	17,92	1·10 ⁻³	5,50		
28	ფანშეთი 2	5.80	M 1,61	$\frac{HCO_3^- 96}{Ca^{++} 41 Na^+ 26}$	CO ₂ 1,4 გ/ლ	1,4 მ/ლ	—	1,10		
29	ფანშეთი 3	5.80	M 1,3	$\frac{HCO_3^- 75 Cl^- 23}{Na^+ 47 Ca^{++} 25 Mg^{++} 25}$	CO ₂ 1,2 გ/ლ	21,36	10·10 ⁻³	4,95		
30	გორის ციხე	5.65	M 0,95	$\frac{HCO_3^- 80}{Na^+ 41 Ca^{++} 32 Mg^{++} 24}$	CO ₂ 1,3 გ/ლ	25,76	27·10 ⁻³	0,33		
31	აბანო 44	6.15	M 3,5	$\frac{HCO_3^- 82}{Ca^{++} 67 Na^+ 18}$	CO ₂ 1,8 გ/ლ	7,04	5,0·10 ⁻³	2,75		
32	აბანო 46	5.75	M 1,5	$\frac{HCO_3^- 93}{Ca^{++} 48 Na^+ 40}$	CO ₂ 1,7 გ/ლ H ₂ S 6,97 მგ/ლ	—	არ არის	0,33	0,007	0,08
33	მილნდონი „წმინდა“	6.43	M 1,9	$\frac{HCO_3^- 97}{Ca^{++} 50 Na^+ 40}$	CO ₂ 1,52 გ/ლ	25,96	10,4·10 ⁻³	0,77		



ექსპერტიზის ცენტრი "საქსტან" - ეროვნული ცენტრი გარემოსდაცვითი მართვის სააგენტოს ქ. თბილისი, ვ. ბერიძის ქ. № 10

მანგანუმის რაოდენობრივი განსაზღვრის მეთოდის შერჩევასა და ანალიზის შესრულების სისწრაფე.

მცირე რაოდენობა მანგანუმის განსაზღვრისათვის უპირატესობას ანიჭებენ კოლორიმეტრულ მეთოდს.

ჰიდროქსიმური ანალიზის პრაქტიკაში მანგანუმის განსაზღვრავად ფართო გავრცელება ჰპოვა კოლორიმეტრულმა (პერსულფატურმა) მეთოდმა, რომლის მგრძობიარობა 100 მლ წყალში 0,01 მგ-ის ტოლია.

ბუნებრივი წყალი ჩვეულებრივად მეტ-ნაკლებად შეიცავს ქლორიდებს, რაც შეფერვლ კატიონებთან ერთად (რკინა, ქრომი, ნიკელი და სხვა) მანგანუმის დაქანგვას ხელს უშლის.

განსაზღვრის პერსულფატური მეთოდი მოითხოვს უმთავრესად ქლორინის მოცილებას.

მინერალური წყლის ნიმუშები აღებული იყო ადგილზე 0,5 ლიტრის რაოდენობით, რომელიც შემეჯავდა 5 მლ გოგირდმეჯავათი (1:2), წყაროების დანალექები კი შეგროვილ იქნა წყაროს გამოსავალთან ახლოს. არსებული პერსულფატური მეთოდის გამოყენებით [6, 10, 11, 12] ჩვენ მიერ შესწავლილ იქნა 33 ბუნებრივი წყალი და ამ წყლების 14 დანალექი.

მანგანუმი ყაზბეგის მინერალურ წყლებსა და დანალექებში

საკვლევ წყალს 100 მლ რაოდენობით, შემეჯავებულს გოგირდის მეჯავათი, ვაორთქლებდით ფაიფურის ჯამში მშრალ ნაშთამდე, ჯერ წყლის აბაზანაზე, შემდეგ ელექტროქურაზე, SO_4 -ის მთლიანად მოცილებამდე. მშრალ ნაშთს ვასველებდით მცირე მოცულობის წყლით, ვუმატებდით 8—10 მლ კონცენტრირებულ აზოტმეჯავას და კვლავ ვაორთქლებდით მშრალ ნაშთამდე. მშრალ ნაშთს ვამუშავებდით 5 მლ კონცენტრირებული აზოტმეჯავათი, ვანზავებდით 50 მლ ცხელი წყლით, გადაგვქონდა 100 მლ კოლბში, ვუმატებდით: 1 მლ ფოსფორმეჯავას, 5 მლ ვერცხლის ნიტრატის 0,1 N ხსნარს, 0,2 გ ამონიუმის პერსულფატს და ვადულებდით 1 წუთის განმავლობაში მდგრადი შეფერვის მიღებამდე. გაცივების შემდეგ საკვლევი ხსნარი გადაგვქონდა 100 მლ თანაბარი ზომისა და ერთნაირი ფერის სინჯარებში, ვანზავებდით 100 მლ-მდე ორჯერ გამოხდილი წყლით. ფერის ინტენსივობას ვადარებდით სტანდარტული ხსნარის ფერს.

სტანდარტული ხსნარის დასაშვადებლად ვიღებდით მეორე ისეთსავე სინჯარას, 90 მლ გამოხდილი წყლით, რომელსაც ვტიტრავდით $KMnO_4$ -ის 0,01 N ხსნარით, ვიდრე სტანდარტის ფერი არ გაუტოლდებოდა საკვლევი ხსნარის ფერს. დახარჯული პერმანგანატის რაოდენობით ვანგარიშობდით საკვლევ წყალში მანგანუმის შემცველობას.

შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

წყლის დანალექის ნიმუშის დამუშავებას ვაწარმოებდით შემდეგნაირად: ნიმუშს ზედმიწევნით წვრილად ვაფხვიერებდით აგატის ფილში. წონაკს ვიღებდით ჰაერზე მშრალი ნიმუშიდან 0,5 გ-ის რაოდენობით, გადაგვქონდა ფაიფურის ჯამში, ვნაშავდით წყლით, ვუმატებდით 5—10 მლ კონცენტრირებულ მარილმეჯავას და ვაშრობდით მშრალ ნაშთამდე. ამ ოპერაციას ვიმეორებდით,



ჩვეულებრივი წესით ვაცილებდით სილიციუმის ორჟანგს. ფილტრატორული ვაშრობლით მშრალ ნაშთამდე, ქლოროინის მოცილების მიზნით და ორგანული ნაერთების დასაქანგავად რამდენჯერმე ვაორთქლებდით კონცენტრირებულ აზოტის მჟავასთან. ვცადეთ ორგანული ნივთიერების მოცილება საანალიზო წონაკის ღუმელში გახურებით, მიღებული შედეგები დაემთხვა მჟავითი დამუშავებულს, ამიტომ დანალექი ნიმუშის ამგვარად დამუშავება მიგვაჩნია შედეგებით მარტივად და მოხერხებულად. მანგანუმის განსაზღვრის დანარჩენ ოპერაციებს ვატარებდით ისე როგორც მინერალურ წყლებში—კოლორიმეტრულად პერსულფატური მეთოდით (ცხრილი 2).

მინერალური წყლების დანალექებში დადგენილია მანგანუმის პროცენტული შემცველობა $0,01\%$ — $0,22\%$ -ის ზღვრებში, წყლებში კი— $0,6$ მგ/ლ— $5,5$ მგ/ლ-მდეა.

შედარებით დიდი რაოდენობა მანგანუმით ხასიათდება ფანშეთის, სიონის, ოქროყანის, თრუსოს 43 და კობის 6 და 6-ბ წყაროები.

მანგანუმით ღარიბია კობი 1, 12, თრუსო 41,22 და ზოგიერთი სხვა წყარო.

დასკვნები

1. ყაზბეგის რაიონის მინერალურ წყლებში პირველად არის შესწავლილი ტიტანისა და მანგანუმის შემცველობა.

ტიტანის რაოდენობა წყლებში მერყეობს $1 \cdot 10^{-6}$ გ/ლ— $27,5 \cdot 10^{-6}$ გ/ლ-ის ზღვრებში.

მანგანუმის რაოდენობა კი მერყეობს $0,11 \cdot 10^{-3}$ გ/ლ— $4,95 \cdot 10^{-3}$ გ/ლ-ის ზღვრებში.

2. მინერალურ წყლებთან ერთად შესწავლილია ამ წყლების დანალექები (შლამები).

3. კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ მიკროკომპონენტი ტიტანი სრულად თანილექება რკინის ჰიდროქსიდთან. ამიტომ რკინიან მინერალურ წყლებში ტიტანის განსაზღვრისათვის უმჯობესია წყლის ნაცვლად აღებულ იქნეს წყლიდან გამოლექილი რკინის ჰიდროქსიდი.

ლიტერატურა

1. В. Я. Еременко—К вопросу об определении микрокомпонентов в природных водах, Гидрохим. матер., т. XXXIX, 1959, стр. 244.
2. В. Я. Еременко—Спектрографическое определение микроэлементов в природных водах, Гидрохим. матер., т. XXIX, 1959, стр. 248.
3. Б. Ф. Мицкевич, Е. С. Назаревич—Определение некоторых редких элементов в природных водах, Гидрохим. матер., т. XXX, 1960, стр. 177.
4. С. Б. Альбов—К вопросу о микрокомпонентах подземных вод Крыма, Гидрохим. матер., т. XXXV, 1963, стр. 76.
5. В. Н. Бахман, С. С. Крапивина, К. П. Флоренский—Анал. мин. вод, 1960.
6. Методическое руководство по определению микрокомпонентов в природных водах при поисках рудных месторождений, 1961, стр. 134.
7. Т. А. Глебович, И. Ю. Соколов—Определение малых количеств титана

в слабоминерализованных природных водах. Метод. матер. (ВИМС), Бюллетень № 12 (188), 1958, стр. 8.

8. Д. П. Щербов, Н. К. Подберезская—Фотоколориметрическое определение титана с аскорбиновой кислотой, Метод. матер. (ВИМС), Бюллетень № 7 (195), 1959.

9. А. С. Пахомова—Труды Гос. океанографического института, вып. 5 (17), 1948.

10. А. О. Бойнар—Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека, 1953, стр. 53.

11. А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко—Колориметрический анализ, 1951.

12. А. И. Пономарев—Методы химического анализа силикатных горных пород, 1962.

საბოლნო ქიმიის კატედრა
(შემოვიღა რელაქტაში 2.XI.1966 წ.).

К. А. ГАМСАХУРДИЯ, С. А. БЕРУЧЬЯН,
Л. С. ХИНТИБИДЗЕ, Т. В. АРЕШИДЗЕ, К. И. ГРИГАЛАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ МИКРОКОМПОНЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ КАЗБЕГСКОГО РАЙОНА

Резюме

Физико-химические исследования минеральных источников Казбегского района проводились нами в течение 1956—1962 гг.

Настоящая работа посвящена установлению количественного содержания микрокомпонентов титана и марганца в водах названных минеральных источников.

Цель нашей работы—дать полную, всестороннюю характеристику этих вод как на содержание макрокомпонентов, так и микрокомпонентов.

Содержание титана и марганца в водах минеральных источников Казбегии изучены впервые.

Количественное содержание титана в минеральных источниках Казбегии колеблется от $1 \cdot 10^{-6}$ г/л до $27,5 \cdot 10^{-6}$ г/л, а марганца—от $0,11 \cdot 10^{-3}$ г/л до $2,95 \cdot 10^{-3}$ г/л.

Содержание названных микрокомпонентов было изучено также в выделенных при стоке воды осадках гидроокиси железа около выхода источников и по пути их течения.

Осадки предварительно проверялись спектральным анализом на содержание всех микрокомпонентов.

კ. გამსახურდია, ს. ბერუჩიანი,
ლ. ხინთიბიძე, ზ. სუპატაშვილი, თ. ფჰკიალაძე

ქვემო სვანეთის ბუნებრივი წყლების ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

წინამდებარე ნაშრომი მიძღვნილია საქართველოს ბუნებრივი წყლების შესწავლისადმი და წარმოადგენს წინა წლებში ამ მიმართულებით შესრულებული კვლევა-ძიების გაგრძელებას.

ნაშრომში მოტანილია 1960 წლის ჰიდროქიმიური ექსპედიციის მიერ წარმოებული დაკვირვებებისა და ანალიზის შედეგები.

სვანეთის ნაირსახეობის მინერალური წყაროები ჩვენს ქვეყნის დაუფასებელი სიმდიდრეა. სვანეთის მინერალური წყლები და მათი სამკურნალო თვისებები უძველესი დროიდან არის ცნობილი, მაგრამ ამ წყლების სისტემატური და საფუძვლიანი შესწავლა მხოლოდ უკანასკნელ წლებში ჩატარდა და ამჟამადც მიმდინარეობს.

ქვემო სვანეთის მინერალური წყლები პირველად 1927—28 წლებში იყო შესწავლილი რ. კუპცისის მიერ [2,3], ხოლო შემდეგ—ვ. ჯალიაშვილისა და ვ. ულუხანოვის მიერ (1957—58 წლებში) [4].

აღნიშნული ავტორებისაგან განსხვავებით, წყლების ფიზიკურ-ქიმიური შესწავლისათვის გამოვიყენეთ განსაზღვრის ახალი თანამედროვე მეთოდები [5]. ზოგიერთი კომპონენტის რაოდენობრივი შემცველობა შესწავლილია ერთდროულად, ორი სხვადასხვა ხერხით. ამგვარად, ქვემო სვანეთის ბუნებრივი წყლების ფიზიკურ-ქიმიურ გამოკვლევასთან ერთად ნაშრომში მოცემულია მეთოდური ხასიათის საკითხების განხილვაც. გარდა ამისა, საქართველოს ბუნებრივ წყლებში ჩვენ მიერ პირველად არის დადგენილი ელექტრომეტრული მეთოდით ქანგვა-აღდგენის პოტენციალისა და pH-ის მნიშვნელობა. უკანასკნელის განსაზღვრა პარალელურად სამი სხვადასხვა ხერხით არის წარმოებული. შესწავლილი იყო სულ 44 მინერალური და მტკნარი წყარო, რომლებიც ადგილმდებარეობის მიხედვით დაყოფილია ჯგუფებად: უშგულისა და ყორულდაშის (ცანა), ჩიხარემის, მუაშის, ხეშუტს ხეობის, ლასკადულას, ლექსურას, ხელედულას (სოფ. ბავარი), ხოფურის (წიფლაკაკია), მახაშის, ჩოლურის სოფ. საბკოს მინერალური წყლები და ქვემო სვანეთის მტკნარი წყლები.

კვლევის შედეგები

ანალიზები ძირითადად შესრულებულია ადგილზე წყაროების გამოსავალთან და ექსპედიციის სტაციონარულ ლაბორატორიაში (ლენტეხში), ნიმუშის აღებიდან ერთი-ორი საათის შემდეგ ან მეორე დღეს. კვლევა წარმოებდა:



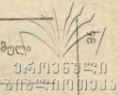
ქვემო სვანეთის მინერალური წყლების ქიმიური შედგენილობა და ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები

ქვემო სვანეთის მინერალური წყლების ქიმიური შედგენილობა და ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები
ეროვნული ეკოლოგიური ცენტრი

№ რიგზე	დგომის მდებარეობა	წყაროს №	t°	pH	Eh	მგ/ლ										კარბონატის ფორმტტპ
						K'	Na'	Ca''	Mg''	Fe''	Cl'	SO ₄ '	HCO ₃ '	CO ₂	Σi	
1	უშგულის და ყორულაშის მინერალური წყლები	№ 40	9,0	5,55	433	3,75	167,44	100,20	42,60	43,68	183,00	2,40	793,00	1850	1336,1	M _{1,98} $\frac{\text{HCO}_3'71 \text{ Cl}'28}{\text{Na}'42 \text{ Ca}''28 \text{ Mg}''20}$
2		№ 41	9,0	5,40	329	0,75	28,55	60,10	18,20	22,40	8,52	4,52	268,40	1110	414,4	M _{0,41} $\frac{\text{HCO}_3'93}{\text{Ca}''46 \text{ Mg}''23}$
3		№ 42	9,0	5,75	420	34,04		80,20	24,30	42,56	—	—	549,00	—	730,1	M _{0,73} $\frac{\text{HCO}_3'100}{\text{Ca}''44 \text{ Mg}''22}$
4		№ 36	7,0	5,80	248		96,68	110,20	24,30	44,80	44,49	6,17	682,20	2300	1009,3	M _{1,01} $\frac{\text{HCO}_3'88}{\text{Ca}''45 \text{ Na}25}$
5		№ 37	7,0	5,60	258		103,75	80,20	54,00	33,70	46,86	7,81	671,00	1810	966,8	M _{0,97} $\frac{\text{HCO}_3'88}{\text{Na}'35 \text{ Ca}''34 \text{ Mg}''31}$
6		№ 39	7,0	5,80	366		95,98	142,28	17,60	—	44,02	9,28	695,40	1630	1004,5	M _{1,00} $\frac{\text{HCO}_3'89}{\text{Ca}''55 \text{ Na}33}$
7		№ 23	14,0	5,90	284	4,50	324,42	90,00	54,00	17,92	1,24	23,03	1451,80	1610	1966,9	M _{1,97} $\frac{\text{HCO}_3'98}{\text{Na}'59}$
8		№ 25		6,20	92	5,00	149,79	80,20	48,60	—	2,48	27,15	854,00	—	1167,2	M _{1,10} $\frac{\text{HCO}_3'96}{\text{Na}'44 \text{ Ca}''27 \text{ Mg}''27}$
9	ჩიხარუშის მინერალური წყლები	№ 1	8,0	6,05	433	3,75	67,57	88,00	33,00	8,96	0,18	13,98	573,40	1100	786,8	M _{0,98} $\frac{\text{HCO}_3'97}{\text{Ca}''41 \text{ Na}'28 \text{ Mg}''26}$
10		№ 2	6,0	6,00	373	0,75	22,72	49,00	29,40	33,60	0,36	12,23	372,20	2260	520,2	M _{0,57} $\frac{\text{HCO}_3'95}{\text{Ca}''34 \text{ Mg}''34}$
11		№ 18	15,0	5,95	378	3,00	204,82	50,00	24,00	3,72	25,56	26,41	732,00	330	1069,5	M _{1,01} $\frac{\text{HCO}_3'88}{\text{Na}65}$

№ მდ.	სადაც აღებულია	სადაც აღებულია	t°	pH	Eh mv	მგ/ლ										კუროლის ფორმულა
						K'	Na'	Ca''	Mg''	Fe''	Cl'	SO ₄ '	HCO ₃ '	CO ₂	Σi	
12		20	8,6	6,00	409	12,00	231,73	110,00	72,00	7,84	0,14	18,10	1342,00	2080	1793,8	M _{1,70} $\frac{HCO_3'98}{Na'45 Mg'27 Ca'25}$
13		21	11,0	6,20	83	5,25	146,26	50,00	60,00	14,56	0,53	8,22	864,00	360	1138,8	M _{1,14} $\frac{HCO_3'99}{Na'43 Mg'35}$
14		22	11,1	6,15	383	—	952,66	90,00	54,00	8,96	9,59	22,62	3050,00	1990	4187,8	M _{1,15} $\frac{HCO_3'98}{Na'81}$
15	ბუკაში	26	8,0	5,85	339	3,75	110,93	310,60	79,00	—	3,19	35,78	2451,80	2300	1995,0	M _{1,00} $\frac{HCO_3'97}{Ca'58 Mg'24}$
16	ბარნაბე	27	11,0	5,70	443	1,13	—	90,20	36,50	8,96	0,53	23,91	488,00	280	649,2	M _{0,65} $\frac{HCO_3'94}{Ca'57 Mg'38}$
17	ბარნაბე	28	8,0	5,80	473	—	—	24,00	96,00	15,68	0,35	173,60	451,40	1270	761,0	M _{0,76} $\frac{HCO_3'63 SO_4''33}{Mg'88}$
18	ბარნაბე	30	14,0	5,80	443	0,75	42,16	108,00	50,40	11,20	2,48	42,42	597,80	1130	855,2	M _{0,85} $\frac{HCO_3'91}{Ca'46 Mg'35}$
19	ბარნაბე	31	9,0	5,60	383	1,13	23,92	150,30	54,70	19,04	3,37	123,00	719,80	2300	1095,2	M _{1,00} $\frac{HCO_3'82}{Ca'54 Mg'33}$
20	ბარნაბე	32	11,0	5,70	385	4,13	131,86	140,30	42,60	21,28	6,14	108,60	866,20	1469	1321,1	M _{1,23} $\frac{HCO_3'85}{Ca'42 Na'33 Mg'21}$
21	ბარნაბე	12	9,0	6,00	446	2,25	41,37	250,00	42,00	10,08	1,07	88,96	976,00	1810	1357,7	M _{1,25} $\frac{HCO_3'95}{Ca'69 Mg'19}$
22	ბარნაბე	13	12,0	5,80	433	3,00	89,25	120,00	78,00	21,28	9,23	21,80	890,60	2180	1233,1	M _{1,23} $\frac{HCO_3'93}{Mg'38 Ca'35 Na'23}$
23	ბარნაბე	14	11,0	5,60	348	3,75	77,07	80,00	54,00	32,48	9,20	27,15	671,00	2490	954,6	M _{0,99} $\frac{HCO_3'93}{Mg'34 Ca'31 Na'26}$

ქრონიკა, გ. 126

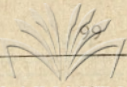


ეროვნული ეკოლოგიური ცენტრი

საქართველოს ეროვნული ეკოლოგიური ცენტრი

№№ რიგზე	ადგილ-მდებარეობა	წყაროს №	t°	pH	Eh mv	მგ/ლ										კერძოვანი ფორმულა
						K'	Na'	Ca''	Mg''	Fe'	Cl'	SO ₄ '	HCO ₃ '	CO ₂	Σi	
24	მ. ლასკოდლის ხეობის მიწ-რიალური წყლები	15	11,0	5,40	333	1,13	37,38	60,00	54,00	24,64	1,63	13,55	573,40	2300	765,7	M _{0,10} $\frac{HCO_3'96}{Ca''30 Mg''25}$
25		16	12,0	5,70	378	2,26	39,17	100,00	78,00	14,56	1,42	46,48	793,00	1450	1074,9	M _{1,07} $\frac{HCO_3'93}{Mg''48 Ca''36}$
26		17	12,0	6,10	379	3,75	439,11	170,00	90,00	8,96	263,45	20,88	1708,00	2320	2704,1	M _{2,17} $\frac{HCO_3'78 Cl'20}{Na'54 Ca''24 Mg''21}$
27	ტყე-ვუჭა	34	12,0	5,80	308	2,25	68,17	124,00	31,20	11,20	1,42	31,00	805,20	2300	1974,4	M _{1,07} $\frac{HCO_3'95}{Ca''51 Na'24 Mg''21}$
28	მ. ხელ-ღელა	4	12,0	5,95	273	4,50	530,13	156,40	46,80	17,92	82,78	13,16	2112,00	2440	2963,7	M _{2,06} $\frac{HCO_3'99}{Na'65 Ca''22}$
29		5	9,5	6,10	490	3,75	196,05	170,00	61,00	6,62	1,24	14,81	12940	1630	1747,7	M _{1,14} $\frac{HCO_3'99}{Na'37 Ca''37 Mg''24}$
30	მ. ხელუღელას ხეობის მიწ-რიალური წყლები (ბაგარი)	6	12,0	5,80	308	4,50	98,97	320,00	44,00	6,68	1,42	9,87	1383,00	1990	1868,4	M _{2,07} $\frac{HCO_3'99}{Ca''64}$
31		7	9,0	5,75	483	1,13	78,01	146,08	28,80	20,16	0,89	14,81	691,60	1860	981,5	M _{0,09} $\frac{HCO_3'98}{Ca''58}$
32		8	8,0	5,90	490	2,25	82,82	245,00	135,00	22,40	18,45	23,04	1598,20	2450	2127,2	M _{2,13} $\frac{HCO_3'96}{Ca''43 Mg''41}$
33		9	10,0	5,95	485	3,75	230,60	280,00	120,00	14,56	3,55	37,71	2025,20	2440	2715,4	M _{2,11} $\frac{HCO_3'97}{Ca''41 Na'29 Ng''29}$
34	10	12,0	6,50	284	3,00	273,35	210,00	90,00	13,44	3,91	9,05	1756,80	2080	2359,5	M _{2,37} $\frac{HCO_3'99}{Na'39 Ca''34 Mg''25}$	
35	მახაშვი	24	17,0	5,85	285	2,25	—	100,00	84,00	17,92	2,31	55,95	671,00	1090	933,4	M _{0,33} $\frac{HCO_3'90}{Mg''55 Ca''39}$
36	ჩოქლე-ვა	33	12,0	5,70	203	5,00	215,36	110,00	48,00	16,80	48,99	26,81	1146,80	2300	1616,7	M _{1,16} $\frac{HCO_3'91}{Na'48 Ca''28}$

აგვიანდებენ რ. იანდუკიძე



მერკურიმეტრული, ტრილონომეტრული, კოლორიმეტრული, ფოტოტურბიდიმეტრული, ელექტრომეტრული და სხვა მეთოდებით.

ანალიზის შედეგები მოცემულია 1-ლ და მე-2 ცხრილში.

ანალიზის შედეგების განსჯა

ქიმიური შედგენილობის მიხედვით ქვემო სვანეთის მინერალური წყლები შეიძლება ძირითადად მივაკუთვნოთ ნახშირმჟავა ჰიდროკარბონატულ-კალციუმ-ნატრიუმთან ან, პირიქით, ჰიდროკარბონატულ-ნატრიუმ-კალციუმთან ნახშირმჟავა-რკინიან წყლებს. გვხვდება გოგირდწყალბადიანი წყლებიც.

ქლორისა და სულფატონის შემცველობა ქვემო სვანეთის წყლებში მცირეა ერთეული წყლების გამორიცხვით (ლასკადულა № 17, უშგული № 40).

მინერალური წყლების უდიდესი ნაწილი ძლიერ დიდი რაოდენობით შეიცავს ნახშირორჟანგს. უკანასკნელის მოჭარბებული რაოდენობა საფუძველს იძლევა ასეთი წყაროები ჩავთვალოთ სიღრმითი წარმოშობის წყლებად.

ქვემო სვანეთის წყაროების ანალიზების შედეგებისას ადვილი შესამჩნევია უმრავლეს წყაროთა ერთსახეობა.

სულფატონის ფოტოტურბიდიმეტრული და წონითი მეთოდებით პარალელური განსაზღვრის შედეგები მოტანილია მე-2 ცხრილში.

ანალიზის შედეგებიდან ჩანს, რომ ტურბიდიმეტრული მეთოდით (ფოტოელექტროკოლორიმეტრის გამოყენებით) შესაძლებელია სულფატონის დამაკმაყოფილებლად განსაზღვრა 3 მგ/ლ-დან 300 მგ/ლ ზღვრებში.

მინერალურ წყაროებთან ერთად ჩვენ შევისწავლეთ ქვემო სვანეთის მდინარეების წყლებიც (ცხრილი 3). აღსანიშნავია, რომ საქართველოს სხვა კუთხის მდინარეებისაგან განსხვავებით, ქვემო სვანეთის მდინარეების წყლებს სუსტი მჟავე რეაქცია ახასიათებს, pH 6,3—7,2 საზღვრებშია, მაშინ როდესაც ჩვენ მიერ ადრე შესწავლილი ყველა სხვა მდინარის pH 7,0—8,0 მერყეობს.

ცხრილი 2

სულფატონის წონითი და ფოტოტურბიდიმეტრული მეთოდებით განსაზღვრული შედეგები (მგ/ლ)

წყაროს №	წონითი მეთოდით	ფოტოტურბიდიმეტრული მეთოდით
2	12,23—10,13	8,80
10	9,05	10,60
12	34,96	30,60
21	8,22	8,40
23	23,03	19,00
24	55,95	64,80
25	27,15—25,35	20,00
34	31,00	28,40
36	6,17	5,70
37	7,81	7,20
39	9,28	9,60
41	4,62	4,60

უნდა ვივარაუდოთ, რომ შესაძლებელია ნაწილობრივად ამის მიზეზი სვანეთის მდინარეების ყინვარებიდან წარმოქმნა იყოს.

ამგვარად, ფიზიკურ-ქიმიური და ქიმიური მონაცემების საფუძველზე დადგენილია განხილული ბუნებრივი წყაროების ტიპები. ქვემო სვანეთის წყაროები ძირითადად რკინიან-ნახშირმჟავა-ჰიდრო-კარბონატულ-კალციუმ-ნატრიუმთან ან ნატრიუმ-კალციუმთანაა. ვხვდებით კალციუმ-მაგნიუმთან და მაგნიუმ-კალციუმთან წყლებსაც, კალციუმთან შედარებით მაგნიუმი იმყოფება დაქვემდებარებული რაოდენობით. კალიუმის შემცველობა ნატრიუმთან შედარებით უმნიშვნელოა

და მერყეობს 0,75 მგ/ლ—12 მგ/ლ ზღვრებში. მრავალ წყაროში ის მხოლოდ კვალის სახითაა ან სულ არ არის.

თითქმის ყველა წყაროში აქტიურ ელემენტს წარმოადგენს ორვალენტოვანი რკინა. ქლორის შეცულობა საერთოდ მცირეა. არის ერთეული წყაროები, სადაც ქლორი მომეტებული რაოდენობითაა (72,78 მგ/ლ 253,4 მგ/ლ-ს აღწევს), სულფატის რაოდენობაც მცირეა, სულფატიონის გადიღებული რაოდენობით გვხვდება სამი წყარო (№ 32, № 31, № 28).

ცხრილი 3

მდინარეების ქიმიური შედგენილობა

№	მდინარე	pH	Eh mV	მგ/ლ					
				Cl'	SO ₄ "	HCO ₃ 's	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Σi
1	ტონიში	6,90	338	0,02	8,00	45,10	9,15	11,70	74,0
2	ხელედულა	7,20	490	0,04	6,52	42,20	11,20	2,44	62,4
3	ცხენიშურა	6,80	16	0,04	10,00	41,00	8,15	7,35	66,5
4	ხეშუუ	6,80	563	0,03	16,40	48,30	11,20	8,50	84,4
5	ყორულდაში	6,30	470	0,05	8,80	17,00	8,10	1,82	35,8
6	ცხენისწყალი	7,10	406	0,22	13,72	68,80	20,40	6,10	109,2
7	ცხენისწყალი (სამი მდინარე)	7,20	360	0,10	11,12	66,90	17,20	7,35	102,7

გოგირდწყალბადიანი წყაროებიდან გამოირჩევა უშგულისა და ყორულდაშის მინერალური წყლები, რომლებშიც გოგირდწყალბადის რაოდენობა 7 მგ/ლ-ს აღემატება, ისინი ერთდროულად შეიცავს ორვალენტოვან რკინას მნიშვნელოვანი რაოდენობით.

ქანგვა-აღდგენის პოტენციალის მნიშვნელობის დადგენით აღმოჩენილია გოგირდწყალბადის კვალი ჩიხარემის № 25 და № 21 წყლებში.

წყაროების ადგილზე გამოკვლევის დროს, ქიმიურ და ფიზიკურ-ქიმიურ მაჩვენებლებთან ერთად წარმოებდა აგრეთვე წყლების კატალიზური აქტივობის შესწავლა.

კვლევის შედეგებით გამოირკვა, რომ შესწავლილი წყაროები, გარდა მუამის წყაროებისა (№ № 26, 27, სრულიად არ ამჟღავნებს კატალიზურ აქტივობას.

ქვემო სვანეთის მინერალური და მტკნარი წყლების ჰიდროქიმიური მაჩვენებლები (ნაშრომში ცხრილების სახითაა წარმოდგენილი) იძლევა წყლების სრულ დახასიათებას მათი სამეურნეო და ბალნეოლოგიური გამოყენებისათვის.

დასკვნები

1. შესწავლილია ქვემო სვანეთის 42 მინერალური და მტკნარი წყალი. კვლევის შედეგების საფუძველზე დადგენილია, რომ მინერალური წყაროები ძირითადად მიეკუთვნება რკინიან-ნახშირმჟავა-ჰიდროკარბონატულ-კალციუმ-ნატრიუმიან, ცივი ნარზანის ტიპის წყლებს.

მათი საერთო მინერალიზაცია მერყეობს 0,5გ/ლ-დან 4,06 გ/ლ-მდე, ტემპერატურა 6°-დან 17°-ს აღწევს.

2. კატიონთა შორის წამყვანი ადგილი უჭირავს კალციუმს ან ნატრიუმს, ერთეულ შემთხვევაში—მაგნიუმს.

კალიუმი გვხვდება მცირე რაოდენობით ან კვალის სახით. თბოქმის ყველა წყარო მეტ-ნაკლები რაოდენობით შეიცავს რკინას, ხოლო ზოგიერთი მათგანი—რკინასა და გოგირდწყალბადს ერთად ან კიდევ—მხოლოდ გოგირდწყალბადს. ანიონებიდან ძირითადია ჰიდროკარბონატი, ხოლო სულფატი და ქლორიონი მცირეა. გვხვდება ერთეული წყაროები ქლორისა და სულფატის გადიდებული რაოდენობით (№ 7 ლენტეხი და № 28 ლუჯი).

3. pH-ის მნიშვნელობები სხვადასხვა მინერალურ და მტკნარ წყალში 5,4—6,95-ის ზღვრებშია.

4. ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალის განსაზღვრით დადგენილია, რომ ქვემო სვანეთის წყლებს ახასიათებს აღდგენითი თვისებები, გვხვდება დაჟანგული წყლებიც.

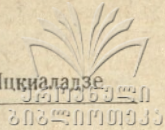
Еh-ის ცვალებადობა 88 mV-დან 536mV-მდე განსაზღვრავს წყალში ცვლადი ვალენტოვნების მქონე ელემენტების არსებობას, კერძოდ—გოგირდწყალბადისა და ორვალენტოვანი რკინისას.

ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალისა და pH-ის სიდიდე წარმოადგენს სიღრმეში მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესების ახსნის მგრძობიარე და საიმედო საშუალებას.

5. ქვემო სვანეთის წყაროების წყლების შედგენილობა და ბალნეოლოგიურად აქტიური ელემენტების შემცველობა მეტყველებს საკურორტო სამკურნალო მიზნებისათვის მათ ფართო გამოყენების შესაძლებლობაზე.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Ш а н ш и е в—По Сванетии, Путевые очерки, 1931.
2. Минеральные ресурсы Грузинской ССР, 1933, стр. 531.
3. Р. Д. К у п ц и с е—Минеральные воды Нижней Сванетии, 1925—26 гг., Неопубликованный отчет хранится в библиотеке Геологического управления при Совете Министров ГССР.
4. В. Дж а л и а ш в и л и и В. У л у х а н о в—Отчет работы „Сравнительная характеристика углекислых минеральных вод эссендукского типа Чагерского и Лентехского районов“, Институт курортологии, 1957 г., Гидрологическое отделение (неопубликованный труд).
5. კ. ვ ა მ ს ა ხ უ რ დ ი ა, ს. ბ ე რ უ ზ ი ა ნ ი, ლ. ხ ი ნ თ ი ბ ი ძ ე, გ. ს უ პ ა ტ ა შ ვ ი ლ ი, ა. ყ ა ზ ბ ე გ ი ს რ ა ი ო ნ ი ს მ ი ნ ე რ ა ლ უ რ ი წ ყ ლ ე ბ ი ს ფ ი ზ ი კ უ რ - ქ ი მ ი უ რ ი გ ა მ ო კ ვ ლ ე ვ ა, თსუ შრომები, ტ. 74, 1960.
- ბ. ა ფ ხ ა ზ ე თ ი ს მ ი ნ ე რ ა ლ უ რ ი და მ ტ კ ნ ა რ ი წ ყ ლ ე ბ ი ს ფ ი ზ ი კ უ რ - ქ ი მ ი უ რ ი გ ა მ ო კ ვ ლ ე ვ ა, თსუ შრომები, ტ. 74, 1960.
- გ. ა ჭ ა რ ი ს მ ა ლ ა ლ მ თ ი ა ნ ი რ ა ი ო ნ ე ბ ი ს წ ყ ლ ე ბ ი ს ფ ი ზ ი კ უ რ - ქ ი მ ი უ რ ი გ ა მ ო კ ვ ლ ე ვ ა, თსუ შრომები, ტ. 80, 1961.
6. В. И. Б а х м а н, С. С. К р а п и в и н а, К. П. Ф л о р е н с к и й—Анализ минеральных вод, 1960.
7. В. С. С а м а р и н—Гидрогеологическое опробование подземных вод, 1958.
8. А. О. А л е к и н—Гидрохимия, 1952.
9. Изучение и эксплуатация мннеральных вод на курортах Грузинской ССР



(Доклады к республиканскому совещанию гидрогеологов в 1958 году), Министерство здравоохранения Грузинской ССР.

Ю. Б. А. Скопинцев — Изучение окислительно-восстановительного потенциала в водах Черного моря, Гидрохимические материалы, т. XXVII, 1957 г., стр. 21.

საბოლოო კომისიის კატეგორია
(შემოვიღა რედაქციაში 3.XI. 1966 წ.).

К. А. ГАМСАХУРДИЯ, С. А. БЕРУЧЬЯН,
Л. С. ХИНТИБИДЗЕ, Г. Д. СУПАТАШВИЛИ,
Т. А. ПЦКИАЛАДЗЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД НИЖНЕЙ СВАНЕТИИ

Резюме

Настоящая работа посвящена физико-химическому исследованию природных вод Нижней Сванетии с целью их промышленного и бальнеологического использования.

В труде приводится анализ исследования 42 источников.

Данные результатов показывают, что все минеральные источники в основном являются железистыми, углекисло-гидрокарбонатно-кальциевыми или натриевыми, типа холодного нарзана. Температура вод колеблется от 6,0 до 17°C.

Имеются также сернистые воды с содержанием железа.

Присутствие железа (двухвалентного) обнаружено почти во всех минеральных источниках.

По степени кислотности как минеральные, так и пресные воды Нижней Сванетии являются слабокислыми. Значения pH колеблются в пределах 5,40—6,95.

Между pH и количественным содержанием CO_2 , HCO_3^- и соотношением этих последних установлена закономерная взаимосвязь. Величины окислительно-восстановительных потенциалов показывают, что минеральные источники Нижней Сванетии являются восстановленными водами глубинного происхождения.

ბ. ბამსახურაძე, ს. ბერუჩიანი,

ლ. ხინთიბიძე, ბ. სუპატაშვილი, თ. ფცქიალაძე

ზემო სვანეთის ბუნებრივი წყლების ფიზიკა-ქიმიური გამოკვლევა

ნაშრომში მოტანილია 1959—1961 წლებში ანალიზური ქიმიის კათედრის ჰიდროქიმიური ექსპედიციის მიერ შესრულებული კვლევის შედეგები.

შესწავლილი წყაროები (ადგილმდებარეობის მიხედვით) დაყოფილია ხუთ ჯგუფად. სოფელ მესტიისა და მასთან მდებარე ადგილების წყაროები წარმოადგენილია პირველ ჯგუფში, მესტიის წყაროების სახელწოდებით. მეორე ჯგუფში შედის სოფ. მულახის, მესამეში—სოფ. ცხუმარის, ეცერის, ფარისა და ლაპლაჭალის ხეობის, მეოთხეში—სოფ. ბეჩოს, მაზერისა და ჭვიბერის, ხოლო მეხუთეში—სოფ. აღიშის, იფარის, ნაკიფარის და ხალდეს წყაროები.

კვლევის მეთოდები

ანალიზები ძირითადად შევასრულეთ ადგილზე—წყაროების გამოსავალთან და ექსპედიციის სტაციონარულ ლაბორატორიაში (მესტიაში), სადაც კვლევას ვატარებდით ნიმუშის აღებიდან 1—2 საათის შემდეგ. განსაზღვრებს ვახდენდით ტრილონომეტრული Ca^{++} , Mg^{++} ; ფოტოტურბიდიმეტრული (SO_4^{--}), მერკურიმეტრული და სხვა მეთოდებით [4, 5].

კატალიზური აქტივობა დავადგინეთ რეაქციაში შეუსვლელი წყალბადის ზეჟანგზე დახარჯული პერმანგანატის მილილიტრების მიხედვით [6].

ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალი და წყალბადიონთა კონცენტრაცია განვსაზღვრეთ ელექტრომეტრულად და კოლორიმეტრულად [7, 8, 9, 10].

კვლევის შედეგები მოცემულია 1-ლ ცხრილში.

ანალიზის შედეგები და განჯა

ანალიზის მონაცემების საფუძველზე დავადგინეთ, რომ ჩვენ მიერ შესწავლილი ზემო სვანეთის წყაროები (მდინარეების გამოკლებით) თითქმის ყველა მინერალურია.

ქიმიური შედგენილობის მიხედვით ზემო სვანეთის წყლები მთლიანად ნახშირმჟავარკინიანი და ნახშირმჟავაჰიდროკარბონატულია, გვხვდება გოგირდიანი წყლებიც. თავის ჰიდროქიმიური მაჩვენებლებით ზემო სვანეთის წყაროები უახლოვდება კობის წყლებს [3]. მხოლოდ ამ უკანასკნელში სჭარბობს როგორც ჰიდროკარბონატი, ისე თავისუფალი ნახშირჟანგიც.

ჰიდროკარბონატისა და pH-ის ადგილზე ჩატარებული განსაზღვრების შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში, საიდანაც ჩანს მჭიდრო კავშირი ჰიდროკარბონატის შემცველობასა და pH სიდიდეს შორის.

ზემო სვანეთის მინერალური წყლების ქიმიური შედგენილობა და ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლები



№№ რიგზე	ადგილმდებარეობა	წყაროს №	t°	Eh mv	pH	მგ/ლ										კურლოვის ფორმულა
						K'	Na'	Ca''	Mg''	Fe''	Cl'	SO ₄ ''	HCO ₃ '	CO ₂	Σi	
1	მესტია	1	15,5	295,5	5,95	4,00	134,32	190,00	6,00	12,32	3,37	10,70	1061,40	1320	1422,1	M _{1,42} $\frac{\text{HCO}_3'98}{\text{Ca}''58 \text{ Na}'36}$
2	"	2	15,0	304,9	5,95	1,00	207,92	280,00	24,00	10,08	1,35	—	1537,20	1410	2061,5	M _{2,06} $\frac{\text{HCO}_3'99}{\text{Ca}''55 \text{ Na}'37}$
3	"	3	11,5	424,4	5,75	3,00	163,07	90,00	66,00	კვალი	104,58	32,11	988,29	1580	1446,9	M _{1,45} $\frac{\text{HCO}_3'82}{\text{Na}'50 \text{ Mg}''27 \text{ Ca}''23}$
4	"	4	8,5	357,0	5,85	—	187,22	260,00	24,00	4,48	2,02	56,37	1342,00	2200	1876,1	M _{1,88} $\frac{\text{HCO}_3'94}{\text{Ca}''55 \text{ Na}'35}$
5	ლენჯერი	5	10,5	415,2	6,95	13,00	210,07	197,80	30,00	კვალი	53,96	—	3769,80	1580	4274,6	M _{4,27} $\frac{\text{HCO}_3'97}{\text{Na}'79}$
6	მესტია	6	15,5	—	7,12	—	71,53	90,00	6,00	—	4,05	—	488,00	88	659,5	M _{0,66} $\frac{\text{HCO}_3'98}{\text{Ca}''55 \text{ Na}'38}$
7	"	7	13,0	424,4	6,05	—	66,47	150,00	24,00	—	3,41	24,18	719,80	1060	987,8	M _{0,92} $\frac{\text{HCO}_3'95}{\text{Ca}''60 \text{ Na}'23}$
8	"	25	—	—	—	—	235,32	75,00	150,00	—	17,04	—	2196,00	530	9673,4	M _{2,61} $\frac{\text{HCO}_3'98}{\text{Na}'56 \text{ Mg}''32}$
9	"	26	18,0	359,5	6,95	11,0	348,47	155,00	204,00	—	44,30	165,42	3489,20	1410	4417,4	M _{1,47} $\frac{\text{HCO}_3'92}{\text{Na}'59 \text{ Mg}''27}$
10	"	46	9,0	415,9	5,65	1,00	70,61	95,00	75,00	10,08	4,68	61,73	793,00	1580	1111,1	M _{1,04} $\frac{\text{HCO}_3'90}{\text{Mg}''44 \text{ Ca}''33 \text{ Na}'21}$
11	კივერი	27	10,2	146,1	5,45	კვალი	139,38	110,00	24,00	11,20	73,14	კვალი	683,20	1290	1040,9	M _{1,64} $\frac{\text{HCO}_3'84}{\text{Na}'53 \text{ Ca}''30}$

ფეხიანაძე ი. სამსახურის უფროსი

№ № რბზე	ადგილ- მდებარე- ობა	წყარო №	t°	Eh mv	pH	მგ/ლ										ქერლოვის ფორმულა
						K'	Na'	Ca''	Mg''	Fe''	Cl'	SO ₄ ''	HCO ₃ '	CO ₂	Σ1	
12	მუკალი	29	9,5	—	—	—	8,74	30,00	8,40	—	6,74	კვალი	146,40	—	200,3	M _{0,20} $\frac{HCO_3'93}{Ca''58 Mg''27}$
13	ცალდაში	30	9,5	294,0	59	1,00	16,10	160,00	132,00	17,92	2,03	83,53	1110,00	1920	1522,5	M _{1,33} $\frac{HCO_3'91}{Mg''54, Ca''40}$
14	მულახი	31		325	5,85	1,00	110,40	130,00	102,00	17,92	კვალი	247,07	915,00	1410	1523,4	M _{1,32} $\frac{HCO_3'74SO_4''24}{Mg''42 Ca''32 Na'24}$
15	ეამუში	32	15,0	271,1	6,55	5,00	708,03	210,00	36,00	17,92	7,81	კვალი	2725,11	167,00	3709,8	M _{2,09} $\frac{HCO_3'99}{Na'69 Ca''23}$
16	ეამუში	33	14,0	283,6	6,31	1,00	375,8	210,00	30,00	20,16	8,03	14,81	1781,20	1410	2441,1	M _{2,44} $\frac{HCO_3'98}{Na'55 Ca''35}$
17	მულახი	34	10,8	412,22	6,62	3,00	577,99	220,00	24,00	12,32	8,09	კვალი	2330	1320	3175,6	M _{2,17} $\frac{HCO_3'99}{Na'5 Ca''29}$
18	მულახი	35	13,0	556,3	6,40	—	118,84	68,00	12,00	—	17,04	კვალი	549,00	—	764,8	M _{0,16} $\frac{HCO_3'95}{Na'54 Ca''36}$
19	მორელი	36	22,0	93,17	5,80	კვალი	322,69	150,00	48,00	10,08	4,76	276,65	120,80	—	2019,9	M _{2,01} $\frac{HCO_3'77 SO_4''23}{Na'55 Ca''29}$
20	წანერი	37	8,8	423,09	6,36	40,00	437,08	3000,00	78,00	24,64	465,05	—	1939	2020	3248,6	M _{2,29} $\frac{HCO_3'71 Cl'29}{Na'49 Ca''33}$
21	ეცერი	16	10,0	611,08	6,70	—	17,94	28,00	21,60	—	—	63,37	158,60		289,5	M _{0,20} $\frac{HCO_3'67 SO_4''33}{Mg'45 Ca''35 Na'20}$
22	"	17	—	369,60	6,10	—	9,66	80,00	48,00	—	კვალი	20,16	488,00		645,8	M _{0,64} $\frac{HCO_3'95}{Ca''48 Mg''48}$

№ № როგმე	ფაგვლ- მღება- რეობა	წყარო №	t _o	Eh mv	pH	მგ/ლ										კურლოვის ფორმულა
						K'	Na'	Ca''	Mg''	Fe''	Cl'	SO ₄ '	HCO ₃ '	CO ₂	Σi	
23	ვეერი	"ა"	9,0	295,00	5,95	—	73,149	70,00	36,00	34,72	0,49	48,00	561,20	1840	823,5	M _{0,82} $\frac{HCO_3'89}{Na'31 Ca''34 Mg''29}$
24	"	"ბ"	10,0	295,00	5,60	—	184,69	14,00	8,40	34,72	0,99	48,00	561,20	1840	852,0	M _{0,87} $\frac{HCO_3'90}{Na'80}$
25	"	"გ"		276,00	5,70	—	59,80	120,00	36,10	35,84	1,67	48,00	634,40	1850	935,8	M _{0,94} $\frac{HCO_3'91}{Ca''51 Na'23 Mg''21}$
26	"	"ე"	10,0		5,65	—	37,49	110,00	40,20	62,72		48,00	646,00	1760	944,4	M _{0,93} $\frac{HCO_3'91}{Ca''47 Mg''29}$
27	ქვებ- ქვებ	20	9,5	582,67	6,70	—	173,41	170,00	24,00	6,72	კვალ	180,71	878,40	700	1433,2	M _{1,13} $\frac{HCO_3'79 SO_4''21}{Ca''46 Na'42}$
28	"	21	10,0	413,30	6,02	—	272,32	145,20	27,00	14,56	46,35	45,68	1220,00	1940	1771,1	M _{1,17} $\frac{HCO_3'90}{Na'53 Ca''34}$
29	"	24	12,0	130,60	6,40	—	44,62	160,00	60,00	2,24	4,77	12,11	902,80	570	1186,5	M _{1,19} $\frac{HCO_3'97}{Ca'53 Mg''33}$
30	ცხუშარი	38	10,0	379,00	6,0	კვალ	126,50	240,00	30,00	24,64	8,52	კვალ	1232,00	2300	1661,6	M _{1,66} $\frac{HCO_3'99}{Ca''59 Na'27}$
31	"	39	12,0	16,78	6,07	—	75,67	140,00	24,00	11,20	6,07	15,64	732,00	1480	1004,3	M _{1,00} $\frac{HCO_3'96}{Ca''56 Na'26}$
32	"	41	—	476,27	6,24	კვალ	139,64	180,00	30,00	11,20	2,69	101,23	927,20	1670	1382,9	M _{1,23} $\frac{HCO_3'87}{Ca''52 Na'33}$
33	ქვიშო ლქა		10,0	323	6,00		301,07	150,00	78,00	12,32	0,33	345,60	1171,20	1710	2058,5	M _{2,03} $\frac{HCO_3'70 SO_4''26}{Na'48 Ca''27 Mg''24}$
34	ზემო ლქა			291	5,95		195,70	65,00	63,00	14,56	2,50	115,20	902,80	1890	1358,7	M _{1,26} $\frac{HCO_3'84}{Na'49 Mg''30}$

თვითმანქანა ი. თაბატაძის სახელით

№ რე- რიგზე	აღვლ- მდებ- რეობა	წვარო №	t°	Eh mv	pH	მგ/ლ										კურლოვის ფორმულა	
						K'	Na'	Ca''	Mg''	Fe''	Cl'	SO ₄ '	HCO ₃ '	CO ₂	Σ		
35	ფარი	№ 2	13,5	394	6,55		1444,20	230,00	117,00	—	60,70	163,60	4953,20	1560	6971,7	M _{2,03} $\frac{HCO_3'94}{Na'74}$	
36	"	№ 3	12,0	261	6,50		776,02	180,00	78,00	16,80	26,60	115,20	2830,40	2100	4023,0	M _{4,02} $\frac{HCO_3'94}{Na'68}$	
37	ლესგარა	№ 40	9,0	382,6	6,05	კვალი	213,00	280,00	42,00	10,08	9,94	43,21	1573,00	2320	2171,2	M _{2,17} $\frac{HCO_3'96}{Ca''52Na'35}$	
38	მანერი	№ 9	8,3	138,79	5,99	კვალი	30,00	130,00	72,00	20,16	კვალი	კვალი	859,76	2200	1111,9	M _{1,10} $\frac{HCO_3'100}{Ca''40Mg''42}$	
39	"	№ 10	10,0	285,62	6,36		5,00	414,00	125,00	45,00	33,60	32,66	1695,80	2240	2346,0	M _{2,35} $\frac{HCO_3'97}{Na'63Ca''21}$	
40	"	№ 10	13,8	—	6,95		1594,22	140,00	84,00	—	66,03	—	5063,00	1370	6947,2	M _{6,95} $\frac{HCO_3'98}{Na'83}$	
41	ბენო	№ 11	12,0	261,1	5,9		10,00	248,47	170,00	24,00	10,40	13,57	1220,00	1320	1715,6	M _{1,11} $\frac{HCO_3'95}{Na'50Ca''39}$	
42	კვიბერი	№ 14	10,5	354,28	6,20		11,00	163,76	320,00	96,00	43,68	59,64	9,88	1830,00	2380	2533,9	M _{2,33} $\frac{HCO_3'94}{Ca''50Mg''25Na'22}$
43	"	№ 15	12,5	34,5	6,24		5,00	176,64	135,00	69,00	3,36	48,99	12,78	1183,40	1530	1634,2	M _{1,03} $\frac{HCO_3'92}{Na'37Ca''33Mg''28}$
44	ალიზი	№ 42	13,0	443,7	7,44		—	17,25	95,00	9,00	0,80	1,99	—	378,20	—	592,2	M _{0,50} $\frac{HCO_3'99}{Ca''76}$
45	"	№ 43	—	519,8	5,93		2,00	143,42	110,00	60,00	—	164,72	16,46	719,80	2020	1216,4	M _{1,21} $\frac{HCO_3'70Cl'27}{Na'37Ca''33}$

საქართველოს სსრ-ის გეოლოგიური სამსახური

№ № რიგზე	აღნიშნული მდებარეობა	წყარო №	t°	Eh mv	pH	მგ/ლ										ქ. რ. ქ. 553
						K'	Na'	Ca''	Mg''	Fe''	Cl'	SO'' ₄	HCO' ₃	CO ₂	Σi	
46	ადიში	44	19,0	362	7,20	—	65,09	85,00	69,00	0,90	კვალი	126,74	622,20	—	968,9	M ₀₋₉₆ $\frac{HCO_3'80 Cl'20}{Mg''45 Ca''33 Na'22}$
47	იფარი	45	13,9	34,59	7,20	0,50	257,50	40,00	18,00	0,70	კვალი	29,21	939,40	—	1315,3	M ₁₋₃₁ $\frac{HCO_3'96}{Na'78}$
48	ბალღე	48	5,5	276,0	5,92	1,00	145,05	65,00	18,00	28,00	121,41	კვალი	524,60	1520	903,0	M ₀₋₉₀ $\frac{HCO_3'72 Cl'28}{Na'52 Ca''30}$
49	"	49	6,5	392,1	5,70	—	135,93	65,00	18,00	36,96	118,04	კვალი	488,00	1670	861,9	M ₀₋₉₆ $\frac{HCO_3'71 Cl'29}{Na'52 Ca''29}$
50	"	50	—	379,1	6,00	—	115,46	350,00	42,00	10,08	კვალი	230,44	1305,40	2053,4	M ₂₋₉₀ $\frac{HCO_3'82}{Ca''67 Na'20}$ ბევრია	
51	"	51	7,5	468,9	5,95	—	81,42	130,00	42,00	—	62,05	კვალი	719,80	1050	1035,3	M ₁₋₉₃ $\frac{HCO_3'87}{Ca''48 Mg'' Na'26}$
52	ნაკიფარი	52	13,0	276,1	5,80	8,00	23,46	125,00	27,00	—	14,84	43,62	512,40	—	754,3	M ₀₋₇₅ $\frac{HCO_3'86}{Ca''64 Mg''23}$
53	ლახმულა		9,0	378,0	6,60		1288,00	210,00	84,00	10,08	48,90	76,80	4329,00	1580	6046,8	M ₀₋₉₀ $\frac{HCO_3'96}{Na'76}$

დამოკიდებულება CO_2 , HCO_3' და pH შორის

№ № რიგზე	წყაროს დასახელება და №	CO_2 გ	HCO_3' გ	CO_2 HCO_3'	pH	
					ემპირულად	$\frac{CO_2}{HCO_3'}$ -ის გამოთვლით
1	ხალდე 49	1,6720	0,458	3,42	5,65	5,84
2	ხალდე 48	1,5200	0,5242	2,89	5,56	5,92
3	ალიში 43	2,0240	0,7198	2,07	6,07	5,93
4	მაზერი 9	2,2000	0,8906	2,47	5,85	5,98
5	ცხუმარი 39	1,4780	0,7320	2,02	6,24	6,07
6	მესტია 46	1,5840	0,7930	2,00	5,65	6,08
7	ცხუმარი 41	1,6720	0,9272	1,80	6,07	6,12
8	ლესგარა 40	2,8160	1,5730	1,79	6,05	6,13
9	ლახამულა 53	1,5840	0,9028	1,79	6,10	6,14
10	ცხუმარი 38	2,0000	1,2322	1,67	6,00	6,13
11	მესტია 4	2,0000	1,3420	1,54	5,80	6,16
12	მესტია 3	1,5840	0,9882	1,60	5,75	6,17
13	ლაპლაჯალა 21	1,9360	1,2200	1,58	6,32	6,18
14	ჭივერი (წანერი) ფარი 27	1,4080	0,9150	1,53	5,45	6,18
15	მულახი 31	1,4080	0,9150	1,53	5,85	6,19
16	მესტია 7	1,0560	0,7198	1,46	6,05	6,21
17	ხალდე 51	1,0560	0,7197	1,46	5,91	6,21
18	მაზერი 10	2,2440	1,6958	1,32	6,05	6,26
19	ჭვიბერი 15	1,5312	1,1834	1,29	6,24	6,26
20	ჭვიბერი 14	2,3320	1,8300	1,27	6,12	6,27
21	მესტია 1	1,3200	1,0614	1,24	5,95	6,27
22	ბეჩო 11	1,3200	1,2200	1,08	5,90	6,34
23	წანერი 37	2,0290	1,9398	1,04	6,34	6,36
24	მესტია 2	1,4020	1,5392	0,92	5,95	6,42
25	ფარი 54	1,4980	1,5616	0,91	6,40	6,42
26	ლაპლაჯალა 20	0,7040	0,8784	0,80	6,70	6,48
27	ჯამუში 33	1,4020	1,7812	0,78	6,30	6,48
28	ჯამუში 32	1,6720	2,6596	0,63	6,55	6,58
29	ლაპლაჯალა 24	0,5720	0,9028	0,63	5,96	6,58
30	მულახი 34	1,3200	2,3302	0,56	6,35	6,63
31	ლენჯერი 5	1,5840	3,7698	0,42	6,75	6,76
32	მესტია (ლაღამი) 26	1,4080	3,4892	0,40	6,95	6,77
33	ფარი 55	1,3200	4,9776	0,29	6,78	6,96
34	მესტია 25	0,5280	2,1960	0,24	—	6,99
35	მესტია 6	0,0880	0,4880	0,18	—	7,12
36	ლატალი 19	0,0440	0,3050	0,11	—	7,22

ამავე ცხრილში ნაჩვენებია ნახშირორჟანგისა და ჰიდროკარბონატის რაოდენობრივი შეცულობიდან გაანგარიშებული pH-ის სიდიდეები.

გამოთვლა შესრულებულია ასეთი ფორმულის გამოყენებით:

$$pH = 6,38 - \lg a + \lg b$$

სადა a — არის თავისუფალი CO_2 -ის შეცულობა მგ/ლ და b — HCO_3' მგ/ლ-ზე. უნდა აღინიშნოს, რომ ექსპერიმენტული და გამოთვლილი მონაცემები სრულ თანხმობაშია.

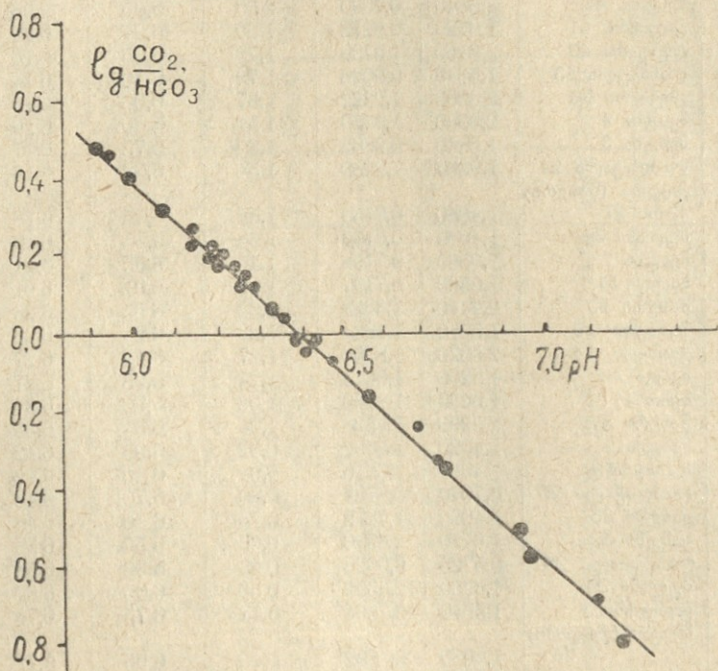
მე-2 ცხრილის მონაცემებზე აგებულია გრაფიკი (იხ. ნახ.).



ამგვარად, თავისუფალი ნახშირორჟანგი და ჰიდროკარბონატი მინერალური წყლების ძირითადი ჰიდროქიმიური მაჩვენებელია.

რკინისა და გოგირდწყალბადის არსებობა ძირითადად ასახავს წყლების ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალს. ისეთ რკინიან წყლებში, სადაც გოგირდწყალბადის არსებობა სრულიად გამორიცხულია, ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალი მხოლოდ რკინით განისაზღვრება. უმრავლეს შემთხვევაში რკინის მეტ რაოდენობას შეესაბამება შედარებით უფრო ნაკლებად დადებითი პოტენციალი, თუმცა არის გამონაკლისიც.

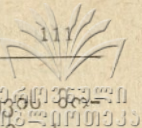
Eh-ის განსაზღვრისათვის შერჩეული იყო პერმეტულად თავდაცული, სრულიად გამჟვრვალე (უნალექო) წყლით სავსე ბოთლები. ზოგიერთი წყა-



როსათვის სხვადასხვა დროს წარმოებული იყო პარალელურად ორი სინჯის ანალიზი, რის შედეგად დადგენილ იქნა Eh-ის შედარებითი მნიშვნელობები.

Eh-ის მნიშვნელობები უმეტესად 250 mV-სა და 350 mV-ს შორის იმყოფება. გოგირდწყალბადის სულ უმნიშვნელო რაოდენობაც კი ძალზე ამცირებს პოტენციალის სიდიდეს, Eh-ის მნიშვნელობებს უარყოფითისაკენ გადაანაცვლებს (უნდა აღინიშნოს, რომ ექსპედიციის პირობებში ველზე აღმოჩენილ გოგირდწყალბადიან წყლებში S²⁻-იონი კვალის სახით არის ნაპოვნი, ამიტომ ის რაოდენობრივად არ არის განსაზღვრული).

ყურადღასაღებია ის ფაქტიც, რომ რკინიანი წყლების მრავალმხრივი გამოკვლევის შედეგად დავადგინეთ რკინასთან უმნიშვნელო რაოდენობით გოგირდწყალბადის თანაობა და პირიქით,—რკინის მცირე რაოდენობით შეცულობა გოგირდწყალბადიან წყლებში.



ამგვარად, ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლებისა და ქიმიური კვლევის ნაცემების საფუძველზე დადგენილია შესწავლილი წყლების ტიპები. ზემო სვანეთის წყაროები ძირითადად რკინიან-ნახშირმჟავა-ჰიდროკარბონატულ-კალციუმ-ნატრიუმისანი ან შექცევით—ნატრიუმ-კალციუმისანია. ვხვდებით კალციუმ-მაგნიუმისან და მაგნიუმ-კალციუმისან წყლებსაც. კალციუმთან შედარებით მაგნიუმი დაქვემდებარებული რაოდენობით იმყოფება. კალიუმი მრავალ წყაროში მხოლოდ კვალის სახით არის.

თითქმის ყველა წყაროში რკინა წარმოადგენს აქტიურ ელემენტს.

ქლორის შეცულობა საერთოდ მცირეა და უმეტესად 1 მგ/ლ-დან 73 მგ/ლ-მდეა. არის ერთეული წყაროებიც, სადაც ქლორის რაოდენობა 10 მგ/ლ-დან 165 მგ/ლ-მდე აღწევს.

წყაროების შესწავლის შედეგად შემჩნეულია ქლორის დაგროვება № 43 წყაროში. სულფატების რაოდენობა უმნიშვნელოა, მისი შეცულობა 10 მგ/ლ-დან 80 მგ/ლ-მდეა. გვხვდება სამი წყარო სულფატიონის გადიდებული რაოდენობით (№ № 26, 36, 44).

წყაროების ადგილზე გამოკვლევის დროს, სხვა ქიმიურ და ფიზიკურ-ქიმიურ მაჩვენებლებთან ერთად, წარმოებდა აგრეთვე წყლების კატალიზური აქტივობის შესწავლა.

კვლევის შედეგებიდან გამოიკვია, რომ მესტიის № 1 და № 2 წყარო ამჟღავნებს მცირე კატალიზურ აქტივობას, ხოლო დანარჩენი წყაროები კი ასეთ თვისებას არ იჩენს.

ზემო სვანეთის მინერალური და მტკნარი წყლების ჰიდროქიმიური მაჩვენებლები (ნაშრომში ცხრილების სახით წარმოდგენილი) წყლების სრულ დახასიათებას გვაძლევს მათი სამეურნეო და ბალნეოლოგიური გამოყენებისათვის.

დასკვნები

შესწავლილია ზემო სვანეთის რკინიან-ნახშირმჟავა-ჰიდროკარბონატულ-კალციუმ-ნატრიუმისანი (ცივი ნარხანის) ტიპის მინერალური და მტკნარი წყაროები. მათი საერთო მინერალიზაცია 5,0 გ/ლ აღწევს. ტემპერატურა 5,5°—22,0°-ის ფარგლებშია.

კატიონთა შორის პირველი ადგილი უჭირავს კალციუმს, მნიშვნელოვანი რაოდენობით არის ნატრიუმი და შემდეგ მაგნიუმი. კალიუმი გვხვდება ძლიერ მცირე რაოდენობით ან კვალის სახით. ყველა წყარო მეტ-ნაკლები რაოდენობით შეიცავს რკინას, ზოგიერთი—გოგირდწყალბადსაც.

ანიონებიდან ძირითადია ჰიდროკარბონატი, რომლის შემცველობა ზოგიერთ წყალში 3,0 გ/ლ აღწევს. სულფატი და განსაკუთრებით ქლორიონი მცირე რაოდენობით არის.

pH-ის მნიშვნელობები სხვადასხვა წყლებში მერყეობს 5,8 და 7,12 ფარგლებში, რომელიც თავისუფალი ნახშირორჟანგისა და ჰიდროკარბონატიონის თანაფარდობით განისაზღვრება.

$\frac{CO_2}{HCO_3}$ -ის თანაფარდობაზე აგებული მრუდი კანონზომიერ დამოკიდებულებაშია pH-ის მნიშვნელობებთან.

დაქანგვა-აღდგენის პოტენციალის ზუსტი და მრავალჯერადი გაზომვით დადგენილია, რომ ზემო სვანეთის წყლებს ახასიათებს მკვეთრად გამოსახული აღდგენითი თვისებები. გვხვდება დაქანგული წყლებიც. Ен ცვალებადობს 16,78 mv-დან 611,0 mv-მდე.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ქანგვა-აღდგენის მდგომარეობას განსაზღვრავს წყალში მყოფი ცვალებადი ვალენტოვნების მქონე ელემენტების არსებობა, კერძოდ გოგირდი და ორვალენტოვანი რკინა.

ლიტერატურა

1. М. И. Врублевский и В. А. Молева—Труды СОПС, вып. 24, серия за-кавказская, 1940, т. 2, изд. АН СССР, стр. 278—322.
2. С. С. Чихелидзе—Природные ресурсы Грузинской ССР, т. III, 1961.
3. კ. გამსახურდია, ს. ბერუჩიანი, ლ. ხინთიბიძე, გ. სუპათაშვილი, ა. ყაზბეგის რაიონის მინერალური წყლების ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა, თსუ შრომები, ტ. 74, 1959.
- ბ. აფხაზეთის მინერალური და მტკნარი წყლების ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა, თსუ შრომები, ტ. 74, 1959.
- გ. აჭარის მაღალმთიანი რაიონების წყლების ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევა, თსუ შრომები, ტ. 80, 1961.
4. Современные методы химического анализа природной воды, изд. АН СССР, Гидрохимический институт, 1955.
5. დ. ერისთავი, მინერალური წყალი და მისი ქიმიური ანალიზი, 1954.
6. ვ. ხუხია, უნივერსიტეტის შრომები, ტ. 44, 1955.
7. С. А. Щукарев—Физико-химия минеральных и лечебных грязей, 1937, стр. 81.
8. Б. А. Скопинцев—Изучение окислительно-восстановит. потенциала в водах Черного моря, Гидрохимич. матер., изд. АН СССР, т. XXVII, стр. 21.
9. И. Л. Работнова—Роль физико-химических условий в жизнедеятельности микроорганизмов, 1957.
10. Гидрохимические материалы, т. XIII, 1947, стр. 195—237.

ანალიზური ქიმიის კათედრა

(შემოვიდა რედაქციაში 8. XI. 1966 წ.).

К. А. ГАМСАХУРДИЯ, С. А. БЕРУЧЬЯН, Л. С. ХИНТИБИДЗЕ,
Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, Т. А. ПЦКИАЛАДЗЕ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ ВОД ВЕРХНЕЙ СВАНЕТИИ

Резюме

Природные воды Верхней Сванетии давно известны, но в литературе приводится весьма скудный материал по химическому изучению этих вод.

Настоящая работа посвящена физико-химическому исследованию при-

родных источников Верхней Сванетии с целью их промышленного и бальнеологического использования.

В труде приводятся анализы исследования 53 источников. Данные результатов показывают, что все минеральные источники в основном являются железистыми, углекисло-гидрокарбонатно-кальциевыми или натриевыми, типа холодного нарзана. Имеются также сернистые воды с содержанием железа.

Температура вод колеблется от $5,5^{\circ}$ до $22,0^{\circ}\text{C}$.

Среди катионов в большинстве случаев основное место занимает кальций, потом натрий, встречаются воды натриево-кальциевые.

Присутствие железа (двухвалентного) обнаружено во всех источниках. Количественное содержание железа колеблется от 10 мг/л до 43,68 мг/л.

Магний, хлориды и сульфаты содержатся в водах в малых количествах.

Сульфаты преобладают над хлоридами. Есть воды без содержания сульфатов и хлоридов, а также воды, не содержащие магния.

По степени кислотности минеральные воды Верхней Сванетии являются слабокислыми.

Значения рН колеблются в пределах 5,80—6,99.

Между рН и количественным содержанием CO_2 , HCO_3' и соотношением этих последних установлена закономерная взаимосвязь.

Величины окислительно-восстановительного потенциала показывают, что источники Верхней Сванетии являются восстановленными водами глубинного происхождения.

Значения Eh колеблются от 16,78 мв—до 611,0 мв.

კ. ბამსახუროვი, ს. ბერუნიანი,
ლ. ხინთიბიძე, თ. ბრევიძე

სკონტანური გაზებისა და მიკროკომპონენტების გამოკვლევა ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში

მინერალური წყლის ფორმირების, მისი რთული ბუნების გარკვევისა და რაციონალურად გამოყენებისათვის საჭიროა ყოველმხრივ შესწავლილი იყოს წყლის ქიმიური შედგენილობა როგორც მაკრო, ისე მიკროკომპონენტების შემცველობის მხრივ [1].

წარმოდგენილ ნაშრომში მოცემულია ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში შემავალი გაზებისა და ზოგიერთი მიკროკომპონენტის კვლევისა და აგრეთვე წყლის დანალექების მშრალი ნაშთის სპექტრალური ანალიზის შედეგები (ცხრილი 1).

ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში მიკროკომპონენტებისა და გაზების შედგენილობა პირველად ჩვენ მიერ არის შესწავლილი.

სკონტანური გაზების შედგენილობა ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში

ყველა ზედაპირული და მიწისქვეშა წყალი (მტკნარი და მინერალური) შეიცავს გახსნილ გაზებს გარკვეული რაოდენობით [1].

მინერალურ წყლებში გაზები იმყოფება როგორც თავისუფალ, ისე გახსნილ მდგომარეობაში. მათ შორის მეტად გავრცელებულია CO_2 , H_2S და CH_4 მძიმე ნახშირწყალბადების კვალით. უფრო იშვიათად გვხვდება H_2 , CO , N_2 , O_2 და სხვა. ატმოსფერული გაზებიდან ყველა წყალი შეიცავს კვალის სახით ან მეტი რაოდენობით N_2 , Ar და He -ს [2]. მინერალურ წყალში O_2 -ის არსებობა სინჯის არაწესიერი ალების ან კიდევ ზედაპირული წყლით მისი განზავების მაჩვენებელია.

მინერალურ წყლებში გაზების შედგენილობაზე რომ სრული წარმოდგენა ვიქონიოთ, აუცილებელია როგორც თავისუფლად გამოყოფილი, ისე გახსნილი გაზების განსაზღვრა [3].

ნახშირმჟავაწყლებში, სადაც გაზის საერთო შემცველობა ძირითადად ნახშირორჟანგით განისაზღვრება, სკონტანური გაზის შედგენილობის შესწავლა, ვფიქრობთ, გარკვეულ წარმოდგენას მოგვცემს მათ გაზურ ბუნებაზე.

მინერალურ წყლებში ნახშირორჟანგის რაოდენობა ხშირად 2 გ/ლ-ზე მეტია. ვადაჯერებული ხსნარიდან გაზის გამოყოფა ინტენსიურად და მძაფრად მიმდინარეობს. უნდა ვივარაუდოთ, რომ ნახშირორჟანგის გამოყოფასთან ერთდროულად მიმდინარეობს წყალში ნაკლებად ხსნადი სხვა გაზის გამოყოფაც.

ზემო ხვანეთის ზოგიერთი მინერალური წულისა და წულის დანალექის სპექტრალური ანალიზის შედეგები

ნიმუშის დასახელება	Si	Al	Mg	Ca	Fe	Mn	Ni	Co	Ti	V	Cr	Mo W	Zr	Hf Nb Ta	Cu
დანალექი										0,006					
მულახი № 35	დ. ბ.	დ. ბ.	ბ.	ბ.	დ. ბ.	0,005	0	0	0,5	0,01	0	0	0	0 0 0	0,001
ქვემო ლპა	მც.	ბ.	არის	"	"	"	"	"	0,01	0	0	0	0,01	0 0 0	0
ხალდე (მეინვართან)	დ. ბ.	დ. ბ.	ბ.	"	დ. ბ.	"	0,001	"	0,5	0,03	0,001	"	0,01	"	0,003
ლაბრაში № 44	"	"	"	ბ.	"	0,004	0,001	"	0,5	"	"	"	0,003	"	0,006
მულახი № 32	მც.	ბ.	მც.	"	"	0,002	0	"	0,01	0	0	"	"	"	0
მულახი (ცალდაში) № 30	არის	"	"	"	"	0,002	"	"	0,1	"	"	"	"	"	0
მშრალი ნაშთი						0,004									"
ზემო ლპა	მც.	არის	დ. ბ.	დ. ბ.	მც.	0,06	"	"	0,01	"	"	"	"	"	0
ეცერი „ბ“	არის	არის	"	"	არის	"	"	"	0,003	"	"	"	"	"	"
მულახი № 31	მც.	არის	"	"	"	0,18	"	"	0,003	"	"	"	"	"	0,003
ქვემო ლპა	არის	მც.	"	"	კვ.	0,04	"	"	0	"	"	"	"	"	0
ლახამულა	მც.	მც.	"	"	"	"	"	"	0	"	"	"	"	"	"
მულახი (არცხელის ხიდთან) № 34	"	"	"	"	არის	0,02	"	"	0,003	"	"	"	"	"	"
მესტია № 4	"	"	"	"	კვ.	0,004	"	"	"	"	"	"	"	"	"
მულახი (მპაში) № 32	"	კვ.	"	"	არის	0,01	"	"	0	"	"	"	"	"	"
ხალდე (მეინვართან) № 49	არის	"	"	"	ბ.	0,06	"	"	"	"	"	"	"	"	"
მულახი (მპაში) № 33	"	მც.	"	"	ბ.	0,004	"	"	"	"	"	"	"	"	"
მულახი (ცალდაში) № 30	არის	კვ.	"	"	მც.	0,006	"	"	"	"	"	"	"	"	0
	არის	კვ.	"	"	მც.	0,18	0	0	0	0	0	0	0	0 0	0

დ. ბ.—ძალიან ბევრი; ბ.—ბევრი; მც. მცირე.

ნიმუშის დასახელება	Pb	Ag	Sb	Bi	As	Zn	Cd	Sn	Ge	In	Vb	Y	Ce	La	Ba	Sr	Be	Se	Na	Ga
დანალექი მელახი № 35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	მც.	0	0,001	0	არის	0
ქვემო ლაპა															"		0,001		ბ.	0,01
ხალდე (მეინვართან)															"		0,001		"	0,003
ლაბრაში № 44															"		0,001		"	0,006
მელახი № 32															მც.		0,001			0
მელახი (ცალდაში) № 30								0,003							არ არის		0		ბ.	
მშრალი ნაშთი								0							"				"	
ზემო ლაპა															"				"	
უცერი "ბ"															"				"	
მელახი № 31															"				ძ. ბ.	
ქვემო ლაპა															მც.				"	
ლახამულა															მც.				"	
მელახი (არცხელის ხილთან) № 34															არ არის				"	
მესტია № 4															"				"	
მელახი (მპაში) № 32															"				"	
ხალდე (მეინვართან) № 49															"				"	
მელახი (მპაში) № 33															"				"	
მელახი (ცალდაში) № 30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	"	0	0	0		0

საქართველოს რესპუბლიკის საგარეო ურთიერთობებისა და მეცნიერებათა მინისტრის განკარგულებაში
 117



ყოველ შემთხვევაში, თავისუფალ მდგომარეობაში გადადის, გაზების სრული შეცულება თუ არა მისი 70—80 % მინც, რაც ნახშირმჟავა მინერალური წყლის გაზური დახასიათების გარკვეულ სურათს იძლევა [4, 5, 6, 7].

სვანეთის მინერალური წყლების განლაგება, მიუვალ ადგილებში სინჯების აღების სიძნელე და მოუხერხებლობა მეტად ართულებს საერთოდ მათი შესწავლის საკითხს და კერძოდ გაზური შედგენილობის გამოკვლევას. ალბათ ამით აიხსნება ის, რომ სვანეთის წყლების გაზური შედგენილობა არც ერთი მკვლევრის მიერ არ არის აღწერილი შესწავლილი.

სპონტანური გაზების შემოკვება და განსაზღვრის მეთოდი

სვანეთში ყველა მინერალური წყალი მეტი ან ნაკლები ხარისხით გაზირებულია. გაზის სინჯების აღება ხდებოდა მინერალური წყლის გამოსავალთან წყლის გამოძევების მეთოდით. ანალიზს ვატარებდით სტაციონარულ ლაბორატორიაში.

სპონტანური გაზის ანალიზი შესრულდა ხელსაწყო ВТИ-2-ის გამოყენებით [4].

ნახშირორჟანგის რაოდენობა გაანგარიშებულია ტუტით შთანთქმული გაზის მილილიტრების მიხედვით, ვინაიდან საკვლევი ნიმუშები გოგირდწყალბადს არ შეიცავდა.

ქანგბადი განსაზღვრულია პიროგალოლის ხსნარით შთანთქმული გაზის მილილიტრების მიხედვით, მეთანი კი—მისი დაწვის შედეგად წარმოქმნილი ნახშირორჟანგის მიხედვით.

აზოტისა და ინერტული გაზების რაოდენობა გამოვიანგარიშეთ: აზოტს + ინერტული გაზების მოცულობის უშუალო გაზომვით ან კიდევ ნაპოვნი გაზების მოცულობათა ჯამის გამოკლებით, საანალიზოდ აღებული გაზის საერთო მოცულობიდან.

ამრიგად, სპონტანური გაზის სინჯებში დადგენილია: ნახშირორჟანგის, ქანგბადის, მეთანისა და აზოტს + ინერტული გაზების რაოდენობა.

გაზის შედგენილობა გამოვთვალეთ მოცულობით პროცენტებით ნორმალურ ტემპერატურასა და წნევაზე გადაყვანის შემდეგ [8], [9], [5].

შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

როგორც მე-2 ცხრილიდან ჩანს სვანეთის მინერალური წყლები გაჯერებულია ნახშირორჟანგით და სპონტანური გაზების შედგენილობაც (თითქმის 100 %-მდე) CO_2 -ით განისაზღვრება. ჩვიდმეტი სინჯიდან მხოლოდ ოთხ ნიმუშში ნაპოვია აზოტი და მეთანი. განკერძოებულად დგას ბეჩოს წყარო № 11, რომლის სპონტანური გაზის შედგენილობაში აზოტის შეცულობა აღწევს 28, 80%-ს.

ქანგვა-აღდგენის პოტენციალის მცირე დადებითი სიდიდე $E_h = 261\text{mv}$, pH-ის დაბალი მნიშვნელობა (pH 5,85—5,9), გახსნილი ნახშირორჟანგის შეცულობა და წყლის იონური შედგენილობა გვიჩვენებს, რომ ბეჩოს წყალი, თავის ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლების მიხედვით სიღრმითი წარმოქმნის აღდგენილ წყალს წარმოადგენს. სპონტანური გაზის შედგენილობაც ანალოგიურ სურათს გვაძლევს.

ჯეო სტრატოგრაფიული მინერალური წყლების სპონტანური გაზების შედგენილობა, დაპირისპირებული ფიზიკურ-ქიმიური გამოკვლევის სხვა შედეგებთან

ნიმუშის დასახელება	სპონტანური გაზები				გახსნილი CO ₂ 1 ლიტრ წყალზე		Eh mv	pH	კურლოვის ფორმულა
	CO ₂	O ₂	CH ₄	N ₂ +ინერტ. გაზები	გ	მლ			
მესტია № 1	98,80	არ არის	არ არის	არ არის	1,46	730	295,5	5,95	Fe ³⁺ -12,82 M _{1,32} HCO ₃ -98 Ca+59 Na+86 HCO ₃ -100
მესტია № 2	99,40	"	"	"	1,58	790	318,4	5,95	Fe ³⁺ -10,08 M _{2,0} Ca ²⁺ +55 Na+37 HCO ₃ -94
მესტია № 3	99,19	"	"	"	1,76	890	324,4	5,75	Fe ³⁺ კვალი M _{1,44} Na ⁺ +41 Mg ²⁺ +32 Ca ²⁺ +26 HCO ₃ -99
ცხუმარი № 38	95,04	"	1,57	"	2,46	1230	379,0	5,95	Fe ³⁺ -24,64 M _{1,36} Ca ²⁺ +59 Na+27 HCO ₃ -95
ბეზო № 11	69,42	"	"	28,81	1,35	670	261,1	5,85	Fe ³⁺ -10,40 M _{1,71} Na+50 Ca ²⁺ +39 HCO ₃ -96
ცხუმარი (ლესგარა) № 40	99,46	"	"	არ არის	2,81	1405	382,6	6,05	Fe ³⁺ -10,08 M _{2,17} Ca+52 Na+35 HCO ₃ -88
ეცერი „ბ“ (ველირი)	97,51	"	"	"	1,84	920	295,3		Fe ²⁺ -35,00 M _{0,87} Na+80 HCO ₃ -91
ეცერი „დ“	99,39	"	"	"	1,64	835	263,2	5,70	Fe ²⁺ -36,00 M _{0,94} Ca ²⁺ +51 Na+23 M ²⁺ +21 HCO ₃ -91
ცალდაში № 30	98,70	0,97	"	"	1,86	930	294,0	5,60	Fe ³⁺ -17,92 M _{1,87} Mg ²⁺ 64 Ca ²⁺ +40 HCO ₃ -98
ლენჯერი № 5	90,15	არ არის	10,20	"	2,31	1155	415,2	6,95	Fe ³⁺ კვალი M _{3,17} Na+ 78 HCO ₃ -86
ნაკიფარი № 52	99,01	"	არ არის	"	არ განსაზღვრულა		276,1	5,80	Fe ³⁺ -27,0 M _{0,76} Ca ²⁺ +64 Mg ²⁺ +23 HCO ₃ -97
მაზერი № 10	100,00	"	"	"	1,37	685	285,62	6,05	Fe ³⁺ -33,60 M _{2,35} Na+ 63 Ca ²⁺ +21 HCO ₃ -100
შობრა № 9	90,18	"	3,17	4,74	2,27	1135	138,79	5,85	Fe ³⁺ -20,16 M _{1,11} Ca ²⁺ +46 Mg ²⁺ +42
მულახი № 32 _a	98,80	"	არ არის	არ არის	არ განსაზღვრულა		271,10	6,45	— — —
მულახი (ჯამუში) № 32	98,38	"	"	"	1,67	835	271,10	6,55	Fe ³⁺ -17,92 M _{3,69} HCO ₃ -99 Na+ 99 HCO ₃ -94
ფარი № 3	98,68	"	"	"	2,11	1055	261,10	6,50	Fe ³⁺ -16,00 M _{4,02} Na+ 88

გაზებისა და მინერალური გამოკვლევის შედეგები



გახსნილი ნახშირორქანგი ბეჩოს წყალში, მსგავსი გაზური მდგომარეობის მქონე წყლებთან შედარებით, მნიშვნელოვნად ნაკლებია (ლენჯერი № 5, შიხრა № 9 და ცხუმარი № 38).

მეტად საინტერესოა წყალში მეთანის არსებობის დადგენა, ვინაიდან ნახშირმჟავა წყლებში ამ გაზის თანაობა ძვირფას ცნობებს გვაძლევს წყლის გენეზისისა და ორგანული ბუნების შესახებ.

თუ რით არის გაპირობებული ლენჯერის წყალში მეთანის არსებობა ძნელი გასარკვევია, ვინაიდან მისი შეცულობა სპონტანურ გაზში არც თუ იხედოდა (10,2%). მაგრამ, აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ ლენჯერის წყარო განირჩევა სვანეთის სხვა წყაროებისაგან არა მხოლოდ მეთანის შემცველობით, არამედ მინერალიზაციით (M-5,27 გ/ლ) და ზოგიერთი სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლებითაც.

მიკროელემენტების შემცველობა ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში

მინერალურ წყლებში მიკროელემენტების განსაზღვრისათვის საჭიროა მათი წინასწარ კონცენტრირება, რისთვისაც გამოყენებულია კატიონირებისა და ამოწობის (მშრალი ნაშთის მიღების) ხერხი.

მიკროელემენტებიდან შესწავლილია ლითიუმის, ბრომისა და იოდის შემცველობა.

ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში ლითიუმის კონცენტრირება ჩატარებულია კატიონით $KY=2$ -ის გამოყენებით. ლითიუმი კატიონიტიდან თბილი 15%-იანი მარილმჟავათი გამოტანის შემდეგ განვსაზღვრეთ წონითი მეთოდით სულფატის სახით. ჩავატარეთ 17 მინერალური წყლის ანალიზი ლითიუმის შემცველობაზე. შედეგები მოცემულია მე-3 ცხრილში. ამავე ცხრილში მოცემულია $Mg:Li$ -თან თანაფარდობა¹, რომლითაც (გოლდშმიდტის მიხედვით) [9, 10] შეიძლება იმის დადგენა თუ რა ქანებიდან მოედინება წყალი. მისი შეხედულებით ეს თანაფარდობა ლითიუმის საძიებო მუშაობის ჩასატარებლად ნაყოფიერ შედეგს იძლევა [9, 10].

იოდი და ბრომი მინერალურ წყლებში მიკრორაოდენობით მოიპოვება, მაგრამ წყლის ფორმირებისა და გენეზისის დადგენაში მასთან დაკავშირებული ზოგიერთი სასიცოცხლო პროცესის ასახნელად მათი როლი ისეთივე დიდი მნიშვნელობისაა, როგორც მაკროკომპონენტებისა.

ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში (29 ნიმუში, ცხრილი 4) ჩვენ მიერ შესწავლილია ქლორის², ბრომისა და იოდის რაოდენობრივი შემცველობა. ზემო სვანეთის ბუნებრივ წყლებში ჰალოგენების (ფტორის გამოკლებით) ასეთი სისტემატური შესწავლა პირველად არის შესრულებული. ლიტერატურაში მოყვანილი მცირე ცნობები უფრო მეტად მტკნარ წყლებს შეეხება.

იოდის განსაზღვრა ჩატარებულია ვ. ხუხიას მიერ მოდიფიცირებული³

¹ Mg-ის შემცველობა იხ. ამავე კრებულში, გვ. 103.

² ქლორის შემცველობა იხ. ამავე კრებულში, გვ. 103.

³ იქვე.

ლითიუმის შემცველობა

№№ რიგზე	წყაროს დასახელება	Li მგ/ლ	Mg : Li	№№ რიგზე	წყაროს დასახელება	Li მგ/ლ	Mg : Li
1	მესტია № 1	0,714	8,4	11	ბენო	0,357	67,0
2	მესტია № 2	0,143	168,0	12	ცხუმარი	0,405	74,0
3	მესტია № 3	0,143	461,0	13	ცალდაში № 30	2,808	48,0
4	მესტია № 4	0,190 ¹	120,0	14	მულახი № 31	0,702	145,0
5	მესტია № 4	0,190 ²	—	15	მულახი № 32	5,783	6,0
6	ლენჯერი № 5	0,574	52,0	16	მულახი № 33	0,381	78,0
7	ფარი № 2	0,214	546,0	17	შინრა № 9	1,023	40,0
8	ფარი № 3	0,458	170,0	18	ლახამულა	4,498	18,0
9	ეცერი „ა“	10,543	0,79				
10	ეცერი „ბ“ (ქელირი)	0,524	15,0				

იოდისა და ბრომის შემცველობა

ცხრილი 4

№№ რიგზე	წყაროს დასახელება	Br ^I გ/ლ	I ^I გ/ლ	Cl ^I Br ^I	Br ^I I ^I
1	მესტია № 1	11,12	16,04	305	0,68
2	მესტია № 2	არ არის	არ არის	—	—
3	მესტია № 3	5,90	25,12	225	0,24
4	ლენჯერი № 5	14,80	12,82	3597	1,15
5	ელბეში № 45	არ არის	21,52	—	—
6	ლაბრაში № 44	10,15	7,53	6709	1,25
7	შინრა № 9	2,49	6,09	3440	0,41
8	შინრა № 10	1,38	5,72	21753	0,23
9	მაზერი № 10ა	3,02	9,02	22010	0,33
10	ბენო № 11	არ არის	0,95	—	—
11	ადიში	109,88	103,41	1511	0,09
12	ზემო ლპა	არ არის	9,41	—	—
13	ჭივირის წყალი № 27	17,57	51,35	4062	0,35
14	ქვემო ლპა	არ არის	—	—	—
15	ეცერი „ა“	3,65	3,58	2356	1,09
16	ეცერი „ბ“ (ქელირი)	3,35	არ არის	—	—
17	ეცერი „ბ“ (ზალშიაში)	2,01	3,37	42989	0,7
18	მესტია № 46	არ არის	1,08	—	—
19	ლახამულა	0,16	3,59	24495	0,04
20	ნაიფარი № 52	არ არის	1,08	—	—
21	ცალდაში № 30	2,80	არ არის	710	—
22	ცხუმარი № 38	5,76	21,52	1420	0,26
23	მულახი № 32	16,54	26,16	590	0,70
24	მულახი № 33 (მპაში)	6,59	8,61	1152	0,76
25	ხალდე № 49	75,71	35,87	1553	2,11
26	ხალდე № 48	73,09	32,90	1663	2,21
27	ხალდე № 50	3,67	10,04	2070	0,40
28	ხალდე № 51	10,77	13,63	5640	0,80
29	მესტია № 7	არ არის	—	—	—

¹ განსაზღვრა იონიტის გარეშე.

² იონიტიდან გამოწველილი.



Winkler = Reith-ის მეთოდით, ბრომის განსაზღვრა კი—V. D. Meulen-ით [11]. შედეგები მოცემულია მე-4 ცხრილში. ამავე ცხრილში მოცემულია თანაფარდობა

$$\frac{\text{Cl}^-}{\text{Br}^-} \text{ და } \frac{\text{Br}^-}{\text{I}^-}$$

ცხრილში მოტანილი შედეგებიდან ჩანს, რომ ყველა წყალში, გარდა ხუთი ნიმუშისა, იოდის ჭარბობს ბრომს. წყლის 23 სინჯში Br : I თანაფარდობა ერთზე ბევრად ნაკლებია. Cl : Br-ის თანაფარდობაც მხოლოდ ორ შემთხვევაში უახლოვდება ნორმალურ რიცხვს.

ჩვენი კვლევის მონაცემებით აშკარად მჟღავნდება იოდის სიჭარბე ბრომთან შედარებით, რის შედეგად Br : I-ის თანაფარდობა თითქმის ყველა სინჯში (ხუთი ნიმუშის გამოკლებით) ერთზე ნაკლებია.

იოდის ასეთი სიჭარბე, ბრომთან შედარებით, ზემო სვანეთის მინერალურ წყლებში, მეტად საინტერესოა გეოქიმიური თვალსაზრისით.

აღსანიშნავია, რომ მსგავს მოვლენას ადგილი აქვს ნიადაგსა და ქანებში [10].

ჩვენი კვლევის მონაცემები უჩვენებს, რომ მეტწილად, რკინის შემცველი წყლები გალარიბებულია ბრომითა და იოდით.

მრავალრიცხოვანი დაკვირვება უჩვენებს, რომ ბრომისა და იოდის რაოდენობრივი შემცველობა ბუნებრივ წყლებში დამოკიდებულია მის იონურ შედგენილობაზე, საერთო მინერალიზაციაზე, pH-ზე და ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალზე. ყველა ჩამოთვლილი ფაქტორი განაპირობებს როგორც ბრომისა და იოდის საერთო შემცველობას, ისე მათ ნაერთთა ფორმებს [6, 10].

აღიშის წყალში (№ 43) ბრომისა და იოდის მოჭარბებული რაოდენობა საშუალოდ მინერალიზებულ პირობებში ალბათ ქლორის გადიდებულ რაოდენობასთანაა დაკავშირებული.

დასკვნები

1. შესწავლილია ზემო სვანეთის მინერალური წყლების გაზების შედგენილობა. დადგენილია, რომ თავისუფლად გამოყოფილი გაზების მთავარი შემადგენელი ნაწილი ნახშირორჟანგია, რომლის შემცველობა 90—100% აღწევს. გამონაკლისია ბეჩოს, შიხრასა და ლენჯერის წყაროები, სადაც ნახშირორჟანგთან ერთად არის აზოტი და მეთანიც.

2. ლითიუმის შემცველობაზე პირველად არის შესწავლილი ზემო სვანეთის 17 მინერალური წყარო. ლითიუმი ამ წყლებში 0,143—5,783 მგ/ლ-ის საზღვრებშია.

3. შესწავლილია ზემო სვანეთის მინერალური წყლები ბრომისა და იოდის შემცველობაზე. დადგენილია, რომ აღნიშნულ წყლებში ბრომის რაოდენობა მერყეობს 0,16 γ-დან 109,08 γ-მდე, იოდის—1,08 γ-დან 1034,12 γ-მდე.

ლიტერატურა

1. Гидрохимические материалы, т. XIV, 1948, стр. 79.
2. В. И. Бахман, С. С. Крапивина, К. П. Флоренский—Анализ минеральных вод, 1960.

3. Е. В. Иосифова — Гидрохимические материалы, т. XXIX, 1957, стр. 196-198.
4. Б. Г. Еремина — Газовый анализ, 1955.
5. Е. В. Иосифова — Кандидатская диссертация, 1956.
6. В. И. Вернадский — Избранные сочинения, т. IV, кн. вторая, 1960.
7. В. С. Самарин — Гидрохимическое опробование подземных вод, 1958.
8. Э. Л. Хорстман — Геохимия редких элементов, Сборник статей, ст. 11, ИЛ, 1959.
9. А. И. Виноградов — Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, АН СССР, 1957, стр. 48.
10. ვ. ხუბია — თბუ შრომები, გ. XX, 1041.

ანალიზური ქიმის კატედრა

(შემოვიდა რედაქციაში 10. XI. 1966 წ.).

К. А. ГАМСАХУРДИЯ, С. А. БЕРУЧЬЯН,
Л. С. ХИНТИБИДЗЕ, Т. В. АРЕШИДЗЕ

СПОНТАННЫЕ ГАЗЫ И НЕКОТОРЫЕ МИКРОКОМПОНЕНТЫ В МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ ВЕРХНЕЙ СВАНЕТИИ

Резюме

Настоящая работа посвящена изучению некоторых газов и микрокомпонентов в минеральных источниках Верхней Сванетии. Необходимость выполнения поставленной задачи была продиктована результатами исследования прошлых лет (1959 г.).

В вышеперечисленных минеральных водах исследованы состав спонтанных газов и содержание микрокомпонентов (литий, йод и бром).

Содержание лития в водах колеблется от 0,143 мг до 5,783 мг; брома — от 0,16γ до 109,08γ; йода — от 1,08γ до 1034,12γ.

Во всех изученных водах минеральных источников констатировано пониженное содержание брома и йода (исключение составляет минеральный источник Адиши).

Отношения $Bg : J$ представлены весьма низкими значениями. Численные величины этих отношений, за исключением четырех источников, значительно ниже единицы и находятся в пределах 0,04—1.

Содержание хлоридов показывает сильное нарушение отношения $Cl : Bg$ (против установленного нормального). Численные значения этих отношений колеблются весьма в широких пределах.

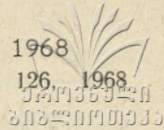
Найденные нами численные значения отношения $Mg : Li$ позволяют приблизительно установить характер пород, через которые возможно протекают исследованные нами минеральные воды Верхней Сванетии.

Отношения $Mg : Li$ колеблются в пределах 8,4—546,0.

0411357410
8020110133

Результатами анализов установлено, что спонтанные газы минеральных источников Верхней Сванетии в основном (до 98—99%) состоят из двуокиси углерода. Но среди них встречаются также воды со смешанным газовым составом. Например, спонтанный газ источника Бечо наряду с углекислым газом содержит 28,8% азота, а источник Ленджери—10,20% метана.

Найдены также единичные источники с содержанием азота и метана в малых количествах. Например, спонтанный газ источника Шихра содержит 4,72% азота и 3,17% метана.



ზ. მიჰაძე

**იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის სრული და არასრული ეთერების
 სინთეზი და მათი კატალიზური ჰიდრირება**

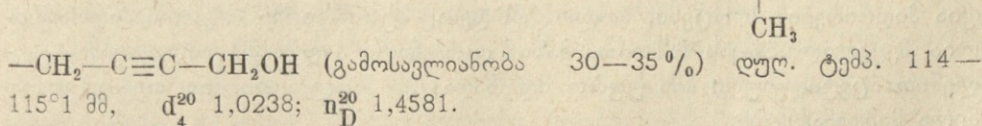
აცეტილენური და დიაცეტილენური გლიკოლების ძმარმჟავათერების სინთეზისა და მათი კატალიზური ჰიდრირების საკითხი საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი [1].

წინა წლებში აცეტილენური რთული ეთერების მისაღებად შევიმუშავეთ აცეტილენური გლიკოლებისა და ორგანული მჟავების ურთიერთქმედების მეთოდი პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას [2]. ამ მეთოდის უპირატესობა მდგომარეობს შემდეგში: ა) აცეტილენური რთული ეთერების მიღება შესაძლებელია უშუალოდ მჟავებიდან, ნაცვლად მანამდე გამოყენებული ანჰიდრიდებისა, რომლებიც ნაკლებ ხელმისაწვდომია და გაცილებით ძვირიც ჯდება; ბ) იგი საშუალებას იძლევა უმრავლეს შემთხვევაში ერთდროულად იქნეს მიღებული გლიკოლების სრული და არასრული ეთერები; გ) მისი საშუალებით აცეტილენურ გლიკოლებთან ურთიერთქმედების რეაქციაში შეიძლება შევიყვანოთ ჰალოგენმჟავები, ოქსიმჟავები, კეტონმჟავები და სხვ.

აღნიშნული მეთოდით მოვახდინეთ ბუთინდიოლის ზოგიერთი მჟავის რთული ეთერების სინთეზი. შევისწავლეთ მათი კატალიზური ჰიდრირება და გამოვიტანეთ ზოგიერთი დასკვნა.

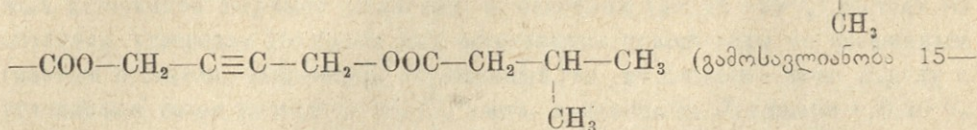
წინამდებარე შრომაში განვიხილავთ იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის სრული და არასრული ეთერების სინთეზისა და მათი კატალიზური ჰიდრირების საკითხს. აქ საინტერესო იყო გავვეოთ თუ რა გავლენას მოახდენდა იზოაგებულების რადიკალიანი მჟავას ნაშთის შეყვანა ბუთინდიოლში, მისი ჰიდრირების სიჩქარისა და ხასიათის მიმართ.

ექსპერიმენტული კვლევის საფუძველზე დავადგინეთ, რომ ბუთინდიოლზე იზოვალერიანმჟავას (β-მეთილერბომჟავას) მოქმედებით პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას ერთდროულად მიიღება სრული და არასრული ეთერები (ცდა 1); როდესაც გავზარდეთ კატალიზატორის რაოდენობა და რეაქციის ხანგრძლივობა, მაინც ვერ მივიღეთ მარტო სრული ეთერი (ცდა 2), იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერის





იზოვალერიანიმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერის $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{COO}-$



20%) დუღ. ტემპ. 134—135° 1 მმ; d_4^{20} 0,9926; n_D^{20} 1,4990.

შევისწავლეთ იზოვალერიანიმჟავაბუთინდიოლის სრული და არასრული ეთერების ჰიდრირების სიჩქარის საკითხი კოლოიდური პალადიუმის თანაობისას. ცდებით დავადგინეთ, რომ იზოვალერიანიმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი გაცილებით სწრაფად ჰიდრირდება, ვიდრე—ბუთინდიოლი, მისი ძმარმჟავა და ერბომჟავა ეთერები, მაგრამ უფრო ნელა, ვიდრე—ნ-კაპრონიმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი. იზოვალერიანიმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერი კი გაცილებით უფრო სწრაფად ჰიდრირდება, ვიდრე ბუთინდიოლი, მაგრამ უფრო ნელა, ვიდრე ბუთინდიოლის სხვადასხვა მჟავების სრული ეთერები. ნ-ვალერიანიმჟავა ბუთინდიოლისა და იზოვალერიანიმჟავაბუთინდიოლის სრული და არასრული ეთერების ჰიდრირების სიჩქარის შედარებისას შევნიშნეთ, რომ უფრო ნელა ჰიდრირდება იზოვალერების რთული ეთერები, რაც უნდა აიხსნას სივრცითი ფაქტორის გავლენით (იხ. ცხრილი 1, ყოველი ცდის დროს ნივთიერება აღებულია 0,01 გ-მოლი და გამხსნელი — ლენის სპირტი 50 მლ).

ცხრილი 1

რიგზე № №	ნივთიერების ფორმულა	Pd-ის რაოდენობა გრამებით	ტემპერატურა °C	დრო წუთებით	
				H ₂ -ის მიერთების	2H ₂ -ის მიერთების
1	HOCH ₂ OC≡CCH ₂ OH	10	22	102	—
2	H ₇ CCOOCH ₂ C≡CCH ₂ OOCCH ₃	10	26	15	27
3	H ₇ C ₃ COOCH ₂ C≡CCH ₂ OOCCH ₃ H ₇	10	21	9	19
4	იზო-C ₃ H ₇ COOCH ₂ C≡CCH ₂ OOCCH ₃ იზო	10	20	12	25
5	C ₃ H ₉ COOCH ₂ C≡CCH ₂ OOCCH ₃ H ₉	5	21	6	18
6	C ₃ H ₉ COOCH ₂ C≡CCH ₂ OH	10	21	15	42
7	იზო-C ₄ H ₉ COOCH ₂ C≡CCH ₂ OOCCH ₃ იზო	10	20	6	21
8	იზო=C ₄ H ₉ COOCH ₂ C≡CCH ₂ OH	10	20	18	50
9	C ₅ H ₁₁ COOCH ₂ C≡CCH ₂ OOCCH ₃ H ₁₁	4	20	3 ³⁰ წუთი	12
10	C ₅ H ₁₁ COOCH ₂ C≡CCH ₂ OH	10	20	12	33

როგორც 1-ელი ცხრილიდან ჩანს, ექსპერიმენტის საფუძველზე დავადგინეთ, რომ ბუთინდიოლში ორივე ჰიდროქსილის ადგილზე ორგანულ მჟავას ნაშთის შეყვანა იწვევს სამმაგი ბმის გააქტივებას, ჰიდრირებაც სწრაფად მიმდინარეობს და რაც უფრო მეტია მჟავას ნაშთის სიდიდე, მით უფრო სწრაფია ჰიდრირების პროცესი, ხოლო, როდესაც ბუთინდიოლში ერთი ჰიდროქსილია შეცვლილი მჟავას ნაშთით, მაშინ დარჩენილი ჰიდროქსილის ჯგუფის გავლენით აცეტილენური ბმა უფრო მდგრადია და წყალბადის მიერთებაც უფრო ნელა მიმდინარეობს.

იზოვალერიანიმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერის ჰიდრირების დროს

შევამჩნიეთ, რომ დაახლოებით ორი ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ ჰიდრირების სიჩქარე მატულობს, შემდეგ ისევ კლებულობს და თეორიულად გაანგარიშებული წყალბადის რაოდენობის მიერთების შემდეგ ჰიდრირება მთლიანად წყდება. ჰიდრირების დროს ადგილი რომ ჰქონდეს მჟავას ნაშთის ან ჰიდროქსიდის ჯგუფის ხარჯზე მჟავას ან წყლის გამოყოფას, მაშინ ჰიდრირება კიდევ უნდა გაგრძელდებოდა და გარდა ამისა ჰიდრირების შემდეგ არ უნდა მიგველო შესაბამისი ნაჯერი ეთერი.

იზოვალერიანმჟავებუთინდიოლის ჰიდრირება მიმდინარეობს რეაქციის სიჩქარეში ყოველგვარი გარდატეხის გარეშე. მიუხედავად ამისა შესაძლებელია შესაბამისი ეთილენური და ნაჯერი ეთერების გამოყოფა.

მძსპერიმენტული ნაწილი

I. იზოვალერიანმჟავებუთინდიოლის სრული და არასრული ეთერების სინთეზი

ცდა 1. 200 მლ-იან სამყელა კოლბში, რომელსაც გაკეთებული ჰქონდა უკუმაცივარი და მექანიკური სარევი, მოვათავსეთ 30 გ 1,4-ბუთინდიოლი, 85 გ იზოვალერიანმჟავა (დულ. ტემპ. 169—171°, 725 მმ, n_D^{20} 1,4040) და 5 გ პ-ტოლუოლსულფომჟავა. სარეაქციო ნარევეს მუდმივი მორევის პირობებში ვაცხელებდით 120—165°-ზე (ზეთის აბაზანით) 5 საათის განმავლობაში; რეაქციის პროდუქტზე წყლის დასხმის შემდეგ ზედა ფენაში გამოყოფილი სითხე გავანეიტრალეთ სოდით, გავრეცხეთ წყლით და გამოწვლილვის შემდეგ ეთერსნარი გავაშრეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატით. ეთერის მოცილების შემდეგ დარჩენილი პროდუქტი გამოვხადეთ შემციობებული წნევის ქვეშ. რამდენიმეჯერ ფრაქციონირების შემდეგ გამოვყავით იზოვალერიანმჟავებუთინდიოლის სრული და არასრული ეთერები.

არასრული ეთერი იხდება 114—115° 1 მმ-ზე (გამოსავლიანობა 18 გ). იგი არის უფერო ძნელად მოძრავი სითხე, აქვს დამახასიათებელი სუნი, წყალში არ იხსნება, კარგად იხსნება ეთილის ეთერში, ღვინის სპირტში და სხვა ორგანულ გამხსნელებში. ბუხოვეცის მეთოდი აცეტილენური ბმის შეცულობაზე იძლევა დადებით რეაქციას [3].

d_4^{20} 1,0208, n_D^{20} 1,4581, MR 45,311; MR გამოთვლილია 44,939.

3,930 მგ ნივთიერება, 9,116 მგ CO₂, 3,030 მგ H₂O.

3,480 მგ ნივთიერება 8,148 მგ CO₂, 2,650 მგ H₂O.

ნაპოვნია %: C 63,30, 63,89; H 8,62, 8,52.

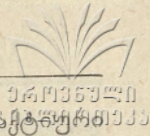
C₉H₁₄O₃. გამოთვლილია%: C 63,52; H 8,24.

0,0760 გ ნივთიერება, t 24,5°, P 731 მ/მ; 9,4 მლ CH₄.

ნაპოვნია %: OH 9,43; გამოთვლილია %: OH 9,04.

მოლეკულური წონა ნაპოვნია: 174, 5; 174; გამოთვლილია 170.

სრული ეთერი იხდება 134—135° 1 მმ (გამოსავლიანობა 13 გ). იგი არის უფერო, საკმაოდ ძნელად მოძრავი სითხე, აქვს თავისებური სუნი, არ იხსნება წყალში, კარგად იხსნება ღვინის სპირტსა და ეთილის ეთერში. აცე-



ტილენური ბმის შეცულობაზე იძლევა დადებით რეაქციას, ხოლო წყალბადის შეცულობაზე—უარყოფით რეაქციას.

d_4^{20} 0,9926; n_D^{20} 1,4490; MR 68,637; MR გამოთვლილია 68,352.

4,610 მგ ნივთიერება; 11,120 მგ CO₂; 3,630 მგ H₂O.

4,740 მგ ნივთიერება; 11,420 მგ CO₂; 3,800 მგ H₂O.

ნაპოვნია %: C 65, 83; 65,75; H 8,81; 8,97,

C₁₄H₂₂O₄ გამოთვლილია %: C 66,14; H 8,66.

მოლეკულური წონა ნაპოვნი: 233,0; 235,2; C₁₄H₂₂O₄ გამოთვლილია 254.

ცდა 2. ჩვეულებრივად მომზადებულ სამყელა კოლბში ვათავსებდით 15 გ ბუთინდიოლს, 50 გ იზოვალერიანმჟავას და 3 გ პ-ტოლუოლსულფომჟავას, სარეაქციო ნარევი ცხელდებოდა 140—165°-ზე 8 საათის განმავლობაში. რეაქციის პროდუქტი დამუშავდა ცნობილი წესით. ეთერის მოცულობის შემდეგ დარჩა წელი პროდუქტი 26 გ რაოდენობით, რომლის რამდენიმეჯერ ფრაქციონირების შემდეგ მივიღეთ იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერი 10 გ რაოდენობით, ხოლო სრული ეთერი 9 გ რაოდენობით.

II. იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერის კატალიზური ჰიდრირება

იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერი დავაჰიდრირეთ სხვადასხვა რაოდენობის კოლოიდური პალადიუმის თანაობისას. კატალიზატორი მომზადდა ზალკინდის, მორევისა და ვინნიაკოვის მეთოდით [4] (1 მლ ხსნარი შეიცავდა 1,86 მგ პალადიუმს, მისი ვარგისიანობა შევამოწმეთ ტეტრამეთილბუთინდიოლზე). ცდები ტარდებოდა შემდეგ პირობებში: t 20°; P 734 მმ; ვიღებდით 0,01 მოლ ნივთიერებას და 50 მლ ეთილის სპირტს. გამოთვლილი H-ის რაოდენობაა 260 მლ.

შედეგები მოგვყავს მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

ცდის №	pd გმ-ით	გარკვეულ დროში (წუთებში) მიერთებული H ₂ -ის რაოდენობა																
		1-3	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24	24-27	27-30	30-33	33-36	36-39	39-42	42-45	45-48	48-51
1	1,5	24	14	12	6	6	6	5	5	5	5	—	—	—	—	—	—	—
2	5	72	28	14	14	14	14	14	14	14	14	16	20	—	—	—	—	—
3	10	76	32	32	28	26	26	24	24	26	26	26	30	90	94	12	4	2

როგორც მე-2 ცხრილიდან ჩანს კოლოიდური პალადიუმის რაოდენობის გაზრდით იზრდება იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერის ჰიდრირების სიჩქარე. ჰიდრირების სიჩქარეში ორი ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ, შენელების ნაცვლად (როგორც ეს დამახასიათებელია ოქსინაერთების უმრავლესობისათვის) ადგილი აქვს ჰიდრირების სიჩქარის ზრდას, შემდეგ კვლავ შემცირებას და ნაჯერი მონოეთერის წარმოქმნას (ცდა 3).

იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერებისათვის ორი ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ რეაქცია ხელოვნურად შევწყვიტეთ (ცდა 2).

რეაქციის პროდუქტს პალადიუმს ვაცილებდით გაფილტვრით, სპირტში და ახალი სინთეზის შემდეგ დარჩენილ სითხეს ვხსნიდით ეთერში, ეთერსნარს ვაშრობდით უწყლო ნატრიუმის სულფატით. ეთერის მოცილების შემდეგ მივიღეთ იზოვალერიანმჟავებუთინდიოლის არასრული ეთერი. დუღ. ტემპ. 131—133° 9 მმ; იგი არის უფერო, ადვილად მოძრავი სითხე, აქვს მცირედ შეგრძნობადი სუნი. აცეტილენის შეცულობაზე თვისებითი რეაქცია უარყოფითია.

d_4^{20} 1,0028; n_D^{20} 1,4510; MR 46, 182; MR გამოთვლილია 46,074.

4,300 მგ ნივთიერება; 9,883 მგ CO_2 ; 3,580 მგ H_2O .

4,640 მგ ნივთიერება; 10,640 მგ CO_2 3,890 მგ H_2O .

ნაპოვნია %: C 62,72; 62,58; H 9,31; 9,38.

$C_9H_{16}O_2$. გამოთვლილია %: C 62,80; H 9,30.

0,0464 გ ნივთიერება: t 20; P 733 მმ; CH_4 5,2 მლ.

ნაპოვნია %: OH 8,6; გამოთვლილია %: OH—8,4.

იზოვალერიანმჟავებუთინდიოლის არასრულ ეთერს შევუერთეთ 4 ატომი წყალბადი, რის შემდეგ რეაქცია პრაქტიკულად შეწყდა.

რეაქციის პროდუქტი დამუშავდა ცნობილი წესით; მივიღეთ იზოვალერიანმჟავებუთინდიოლის არასრული ეთერი. იგი უფერო, ადვილად მოძრავი სითხეა. აქვს დამახასიათებელი სუნი. დუღ. ტემპ. 108—110° 3 მმ:

n_D^{20} 1,4388; d_4^{20} 0,9864; MR 46, 379; MR გამოთვლილია 46,941.

4,645 მგ ნივთიერება; 10, 560 მგ CO_2 ; 4,410 მგ H_2O .

4, 540 მგ ნივთიერება; 10,320 მგ CO_2 ; 4,250 მგ H_2O .

ნაპოვნია %: C 62,041; 62,03 H 10,62, 10,53.

$C_9H_{18}O_2$. გამოთვლილია %: C 62,06; H 10,34,

0,0476 გ ნივთიერება; t 20°; P 730 მმ.

CH_4 4,2 მლ ნაპოვნია %: OH 6,7; გამოთვლილია %: OH 7,3.

III. იზოვალერიანმჟავებუთინდიოლის სრული ეთერის კატალიზური ჰიდრირება.

სრული ეთერის ჰიდრირება ჩატარდა იგივე პირობებში, რომელიც მოყვანილი გვაქვს არასრული ეთერის ჰიდრირების დროს.

ცდების შედეგები მოცემულია მე-3 ცხრილში.

ცხრილი 3

ცდის №	pd-ის რაოდენობა მგ-ით	გარკვეულ დროში (წუთებში) მიერთებული H_2 -ის რაოდენობა							შენიშვნა
		1—3	3—6	6—9	9—12	12—15	15—18	18—21	
1	1,5	86	70	70	30	—	—	—	H_2 -ს იერთებს 10 წუთში H_2 -ს იერთებს 7 წუთში
2	2,5	112	108	48	—	—	—		
3	5	160	140	130	100	42	7	2	

როგორც ცდების მონაცემებიდან ჩანს, იზოვალერიანმჟავებუთინდიოლის სრული ეთერი ვაცილებდით სწრაფად იერთებს წყალბადს, ვიდრე არასრული ეთერი.



სრულ ეთერს კოლოიდური პალადიუმის თანაობისას შევუერთებთ ატომი წყალბადი და რეაქციის პროდუქტი გასუფთავდა ცნობილი წესით. მივიღეთ იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი. იგი არის ადვილად მოძრავი, უფრო სითხე, აქვს თავისებური სუნი, დულ. ტემპ. 121—123° 1 მმ.

d_4^{20} 0,9702; n_D^{20} 1,4425; MR 69,844; MR გამოთვლილია 69,887.

4,648 მგ ნივთიერება; 11,120 მგ CO₂; 4,010 მგ H₂O.

4,420 მგ ნივთიერება; 10,640 მგ CO₂; 3,861 მგ H₂O.

ნაპოვნია %: C 65,86; 65,70; H 9,73; 9,70.

C₁₄H₂₄O₄. გამოთვლილია %: C 65,62; H 9,37.

იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის სრულ ეთერს მივეურთეთ 4 ატომი წყალბადი (ცდა 3), რომლის შემდეგ გამოვყავით შესაბამისი ნაჯერი ეთერი. იგი არის უფრო, ადვილად მოძრავი სითხე, აქვს არასასიამოვნო სუნი, დულ. ტემპ. 127—128° 1 მმ.

d_4^{20} 0,9416; n_D^{20} 1,4312; MR 70,953; MR გამოთვლილია 70,354.

4,200 მგ ნივთიერება; 10,01 მგ CO₂; 3,710 მგ H₂O.

ნაპოვნია %: C 64,98; H 9,88.

C₁₄H₂₆O₄. გამოთვლილია %: C 65,11; H 10,02.

დბსკნმბი

1. 1,4-ბუთინდიოლზე იზოვალერიანმჟავას (β-მეთილერბომჟავა) მოქმედებით პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას ერთდროულად მიიღება შესაბამისი სრული და არასრული ეთერები (საერთო გამოსავლიანობა 50—60%-ია).

2. იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი კოლოიდური პალადიუმის თანაობისას გაცილებით სწრაფად ჰიდრირდება, ვიდრე—ბუთინდიოლი, მაგრამ უფრო ნელა, ვიდრე ნ-ვალერიანმჟავასა და ნ-კაპრონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერები.

ჰიდრირების პროცესი მიმდინარეობს თანდათანობით, რეაქციის სიჩქარეში ყოველგვარი გარდატეხის გარეშე.

3. იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერი კოლოიდური პალადიუმის თანაობისას უფრო სწრაფად ჰიდრირდება, ვიდრე ბუთინდიოლი, მაგრამ უფრო ნელა, ვიდრე ბუთინდიოლის სხვადასხვა მჟავების სრული ეთერები და აგრეთვე უფრო ძნელად, ვიდრე ნ-ვალერიანმჟავასა და ნ-კაპრონმჟავაბუთინდიოლის არასრული ეთერები.

ჰიდრირების დროს ორი ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ ჰიდრირების სიჩქარე მატულობს და შესაბამისი ნაჯერი ეთერის წარმოქმნის შემდეგ მიერთება წყდება.

4. პირველადაა სინთეზირებული და აღწერილი იზოვალერიანმჟავაბუთინდიოლის სრული და არასრული ეთერები და აგრეთვე შესაბამისი ეთილენური და ნაჯერი ეთერები.

1. Dupont—Ann. Chim., 8,30; 485 (1913); Bull. soc. chim., 1949, 789. 1951, 755
2. Ю. С. Залькинд и З. И. Нейштаб—ЖРХО, 50, 34 (1918).
3. Ю. С. Залькинд и И. С. Бессонова—ЖРХО, 53, 286 (1921).
4. Ю. С. Залькинд и И. М. Гвердцители—ЖОХ, 9, 855 (1939).
5. А. И. Ногаидели и К. Я. Дзагнидзе—ЖОХ, 11, 137 (1941).
6. И. М. Гвердцители и Ш. Г. Микадзе—ЖОХ, 22, 1401 (1953).
7. Ю. С. Залькинд и П. С. Батаев—ЖОХ, 17, 1858 (1949).
8. А. И. Ногаидели и Г. М. Гонадзе—Труды Батумского Гос. пед. института, 3 (1953); ЖОХ, 25, 114 (1955); ЖОХ, 28, 92 (1958).
9. შ. მიქაძე, ოსტუმრებში, ტ. 80, გვ. 179, 1961, თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის საიუბილეო სამეცნიერო სესიის თეზისები, 35, 1961; ЖРХО, I, 471 (1965).
10. С. В. Буховец—ЖОХ, 11, 1044 (1941).
11. Ю. С. Залькинд, Л. М. Мороз, М. Н. Вишняков—ЖОХ, 3, 34 (1939).

ანალიზური ქიმიის კათედრა.

(შემოვიღა რედაქციაში (13. X. 1966 წ.)

Ш. Г. МИКАДЗЕ

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОЛНЫХ И НЕПОЛНЫХ ЭФИРОВ БУТИНДИОЛА ИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

Ранее нами был изучен вопрос о взаимодействии бутиндиола разных органических кислот в присутствии *p*-толуолсульфокислоты. Было найдено, что в зависимости от длины радикала органической кислоты получаются или полные эфиры, или вместе с ними и неполные.

В представленной работе установлено:

1. Действием изовалериановой (β -метилмасляной) кислоты на бутиндиол 1,4 в присутствии *p*-толуолсульфокислоты одновременно получается смесь полных и неполных эфиров (общий выход 50—60%).

2. При одинаковых условиях в присутствии коллоидного палладия полный эфир бутиндиола изовалериановой кислоты гидрируется гораздо быстрее, чем сам бутиндиол, но труднее, чем эфиры бутиндиола *n*-капроновой и *n*-валериановой кислот. Полный эфир гидрируется нормально, без всякого перелома в скорости, и после окончания реакции из него можно получить соответственно этиленовый и метановый эфиры.



Неполный эфир бутиндиола изовалериановой кислоты гидрируется гораздо быстрее, чем бутиндиол, но труднее, чем полные эфиры бутиндиола различных кислот и неполный эфир бутиндиола н.-валериановой и н.-капроновой кислот. После присоединения двух атомов водорода скорость гидрирования увеличивается, а после присоединения 4-х атомов водорода—гидрирование прекращается.

3. Впервые синтезированы и охарактеризованы полный и неполный эфиры бутиндиола изовалериановой кислоты и соответствующие им этиленовые и предельные эфиры.

შ. მიტაძე

პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი სინთაზი და მისი კატალიზური ჰიდრირება

აცეტილენური და ლიაცეტილენური გლიკოლების ძმარმჟავას სრული ეთერების სინთეზისა და მათი კატალიზური ჰიდრირების საკითხი მრავალი ავტორის მიერაა შესწავლილი [1]. ი. ნაზაროვის მიერ კი სინთეზირებული იყო ვინილაცეტილენილკარბინოლის სხვადასხვა მჟავების რთული ეთერები [2]. აცეტილენური რთული ეთერების სინთეზი უკანასკნელ დრომდე ხდებოდა შესაბამის ოქსინაერთებზე ანჰიდრიდების ან ქლორიანჰიდრიდების მოქმედებით.

უკანასკნელ ხანებში აცეტილენური რთული ეთერების მისაღებად შევიმუშავეთ აცეტილენურ გლიკოლებზე ორგანული მჟავების პირდაპირი მოქმედების მეთოდი პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას. ამ გზით ჩვენ მიერ სინთეზირებული იყო ბუთინდიოლის სხვადასხვა მჟავების სრული და არასრული ეთერები [3].

წინამდებარე შრომაში განვიხილეთ პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერის სინთეზისა და მისი კატალიზური ჰიდრირების საკითხი. მრავალი ცდის ჩატარების შედეგად აღმოჩნდა, რომ ბუთინდიოლზე პროპიონის მჟავას მოქმედებით პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას მიიღება მხოლოდ სრული ეთერი.

პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერის კატალიზური ჰიდრირების საკითხი შევისწავლეთ კოლოიდური პალადიუმის თანაობისას. მრავალი ცდის ჩატარების შედეგად აღმოჩნდა, რომ პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი უფრო სწრაფად ჰიდრირდება, ვიდრე თვით ბუთინდიოლი და მისი ძმარმჟავას სრული ეთერი, მაგრამ უფრო ნელა, ვიდრე ნ-ერბომჟავაბუთინდიოლის, ნ-ვალერიანმჟავაბუთინდიოლისა და ნ-კაპრონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერები. ამრიგად, შეიძლება უკვე დადგენილად ჩაითვალოს, რომ ბუთინდიოლში ჰიდროქსილების ადგილზე მჟავას ნაშთის შეყვანა საერთოდ აადვილებს წყალბადის მიერთებას აცეტილენურ ბმისთან და, რაც უფრო მეტია მჟავას ნაშთის სიდიდე ეთერში, მით უფრო სწრაფად ხდება მისი ჰიდრირება (იხ. ცხრილი 1; ყოველი ცდის დროს ნივთიერება აღებულია 0,01 გ-მოლი და გამხსნელი—ლენის სპირტი 50 მლ).

პროპიონმჟავაბუთინდიოლის ჰიდრირების დროს შევამჩნიეთ აგრეთვე, რომ ორი ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ ჰიდრირების სიჩქარე საგრძნობლად იზრდება. უნდა გვეფიქრა, რომ აცეტილენური ეთერი უფრო ძნელად ჰიდრირდება, ვიდრე შესაბამისი ეთილენური ეთერი. აღნიშნული მო-



№ რიგში	ნივთიერების ფორმულა	Pd-ის რა- ოდენობა მგ-ით	ტემპერა- ტურა °C	დრო წუთებით	
				H ₂ -ის მიერთების	2H ₂ -ის მიერთ- ების
1	HOH ₂ C—C≡C—CH ₂ OH	10	22	102	—
2	CH ₃ COOH ₂ C—C≡C—CH ₂ OOCCH ₃	10	26	15	27
3	C ₂ H ₅ COOCH ₂ —C≡C—CH ₂ OOCCH ₂ H ₅	10	20	12	24
4	C ₃ H ₇ COOCC ₂ H ₅ —C≡C—CH ₂ OOCCH ₂ H ₇	10	21	9	19
5	იზო-C ₂ H ₅ COOCC ₂ H ₅ —C≡C—CH ₂ OOCCH ₂ H ₅ -იზო	10	20	12	25
6	C ₄ H ₉ COOCC ₂ H ₅ —C≡C—CH ₂ OOCCH ₂ H ₉	5	21	6	18
7	C ₄ H ₉ COOCC ₂ H ₅ —C≡C—CH ₂ OH	10	21	15	42
8	იზო-C ₄ H ₉ COOCC ₂ H ₅ —C≡C—CH ₂ OOCCH ₂ H ₉ -იზო	10	20	6	21
9	იზო-C ₄ H ₉ COOCH ₂ —C≡C—CH ₂ OH	10	20	18	50
10	C ₈ H ₁₁ COOCH ₂ —C≡C—CH ₂ OOCCH ₂ H ₁₁	4	20	20 წ.	12
11	C ₈ H ₁₁ COOCH ₂ —C≡C—CH ₂ OH	10	20	12	33

საზრების დასადასტურებლად ჩავატარეთ პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერის სინთეზი, ბუთენდიოლზე პროპიონმჟავას მოქმედებით. პროპიონმჟავა-ბუთენდიოლის დაჰიდრირებით კი დავადგინეთ, რომ იგი ორ ატომ წყალბადს გაცილებით უფრო სწრაფად იერთებს, ვიდრე—აცეტილენური ეთერი (იხ. ექსპერიმენტული ნაწილი, ცხრილი 2).

ამსპერიმენტული ნაწილი

1. პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერის სინთეზი. 250 მლ-იან სამყელა კოლბში, რომელსაც გაკეთებული ჰქონდა უკუშეპირი და მექანიკური სარევი, მოვათავსეთ 25 გ 1,4-ბუთენდიოლი, 50 გ პროპიონის მჟავა და 5გ პ-ტოლუოლსულფომჟავა. სარეაქციო ნარევი ვაცხელებთ 5 საათის განმავლობაში 135—140° (ზეთის აბაზანა). რეაქციის პროდუქტს დავასხით წყალი და ჭარბი პროპიონის მჟავა გავანეიტრალეთ სოდით. დარჩენილი პროდუქტი გამოვწვლილეთ ეთერით და ეთერსნარი გავაშრეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატით, ეთერის მოცილების შემდეგ დარჩენილი პროდუქტი ორჯერადი ფრაქციონირების შემდეგ იხდება 118—120° 4 მმ-ზე, გამოსავლიანობა 21 გ (36% გადანაგარიშებული ბუთენდიოლზე). პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერი უსუნო, უფერო, ძნელად მოძრავი სითხეა. აცეტილენურ ბმაზე თვისებითი რეაქცია დადებითია [4].

d_4^{20} 1,0792; n_D^{20} 1,4592; MR 50, 105; MR გამოთვლილია 49,686.

3,920 მგ ნივთიერება; 8,710 მგ CO₂; 2,597 მგ H₂O.

4,470 მგ ნივთიერება; 9,930 მგ CO₂; 2,945 მგ H₂O.

ნაპოვნია %: C 60,64; 60,62; H 7,41; 7,37.

C₁₀H₁₄O₄. გამოთვლილია %: C 60, 66; H 7,93.

2. პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერის სინთეზი. ჩვეულებრივად მომზადებულ სამყელა კოლბში მოვათავსეთ 10 გ, 1,4-ბუთენდიოლი, 20 გ პროპიონის მჟავა და 2 გ პ-ტოლუოლსულფომჟავა. სარეაქციო ნარევის ვაცხელებდით 5 საათის განმავლობაში 130—140° (ზეთის აბაზანა). რეაქციის პროდუქტს დავასხით წყალი, ჭარბი პროპიონის მჟავა გავანეიტრალეთ სო-

დით. დარჩენილი პროდუქტი გამოვწვლილეთ ეთერით. ეთერსნარი გავაშროეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატით. ეთერის მოცილების შემდეგ გამოიხდა 96—98° 3 მმ-ზე. გამოსავლიანობა 12 გ (52% გადაანგარიშებული ბუთენდიოლზე). პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერი უფერო, ძნელად მოძრავი სითხეა, აქვს დამახასიათებელი არომატული სუნი.

d_4^{20} 1,0375; n_D^{20} 1,4460; MR 51,406; MR გამოთვლილია 51,221.

4,400 მგ ნივთიერება; 9,679 მგ CO₂; 3,130 მგ H₂O.

4,200 მგ ნივთიერება; 9,080 მგ CO₂; 2,960 მგ H₂O.

ნაბოენია %: C 60,03; 60,44; H 7,95; 8,07.

C₁₀H₁₆O₄. გამოთვლილია %: C 60,00; H 8,00

პროპიონმჟავაბუთენდიოლისა და პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერების კატალიზური ჰიდრირება. პროპიონმჟავაბუთენდიოლისა და პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერები დაჰიდრირებულ იქნა კოლოიდური პალადიუმის თანაობისას. კატალიზატორი დამზადდა ზალკინდის, მორგვისა და ვიშნიაკოვის მეთოდით [5]. პალადიუმის აქტივობა მოწმდებოდა ტეტრამეთილბუთენდიოლზე, რომლის 0,01 გ-მოლი 5 მგ პალადიუმის თანაობისას 2 ატომ წყალბადს იერთებდა 6 წუთის განმავლობაში (5 მგ პალადიუმში შთანთქამს 112 მლ წყალბადს). ცდებს ვატარებდით შემდეგ პირობებში t 20°; p 730 მმ. ნივთიერებას ვიღებდით 0,01 გ მოლს; გამხსნელად კი ეთილის სპირტს 50 მლ რაოდენობით. გამოთვლილი H₂=267,8 მლ (ესაა წყალბადის რაოდენობა მლ-ით, რომელიც საჭიროა აცეტილენური ეთერის გადასაყვანად ეთილენურ ეთერში). შედეგები მოყვანილია მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

№ ნე რაზე	ნეთიკ რება	pd-ის რაოდენობა გრ-ით	გარკვეულ დროში (წუთებში) მიერთებული წყალბადის რაოდენობა მლ-ით														
			1-3	3-6	6-9	9-12	12-15	15-18	18-21	21-24	24-27	27-30	30-33	33-36	36-39	39-42	42-45
1	პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერი	2,5	32	32	32	30	28	28	28	28	26	26	34	58	20	16	12
2		5	70	54	54	54	48										
3		5	70	52	52	52	50	48	56	70	134	92	16	10	4	2	2
4		10	106	60	60	58	54	62	140	110	28	2					
5	პროპიონმჟავაბუთენდიოლის ეთერი	2,5	44	44	44	42	42	34	34	34	34	34	30	24	14	12	10
6		5	144	120													

როგორც მე-2 ცხრილიდან ჩანს, კოლოიდური პალადიუმის რაოდენობის გაზრდით იზრდება როგორც აცეტილენური, ისე ეთილენური ეთერის ჰიდრირების სიჩქარე. აცეტილენური ეთერის ჰიდრირების შემთხვევაში ორი ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ ადგილი აქვს ჰიდრირების სიჩქარის მკვეთრ



ზრდას, რაც არ შეიძინევა ეთილენური ეთერის ჰიდრირების დროს, შედეგებია მიღებული ჩვენ მიერ ბუთინდიოლის სხვა მჟავების ეთერების ჰიდრირების დროს. ჰიდრირების პროდუქტების შესწავლიდან გამომდინარეობს, რომ ბუთინდიოლის რთული ეთერების ჰიდრირება კოლოდიური პალადიუმის თანაობისას არის შერჩევითი, ე. ი. უპირველესად ყოვლისა ხდება აცეტილენური ბმის ჰიდრირება და წარმოიქმნება შესაბამისი ეთილენური ეთერი. რაც შეეხება ეთილენური ეთერის წარმოქმნის შემდეგ ჰიდრირების სიჩქარის გაზრდას, იგი შეიძლება აიხსნას იმავე მოსაზრებით, როგორც ბუთინდიოლის ჰიდრირების სიჩქარის საკითხი აქვს ახსნილი ი. ნაზაროვს და მის თანამშრომლებს [6].

ეთილენური ეთერის წარმოქმნის შემდეგ ჰიდრირების სიჩქარის გაზრდა ნაწილობრივ შეიძლება აიხსნას იმითაც, რომ ადგილი აქვს პროპიონის მჟავას წარმოქმნას. ამ მოსაზრებამდე მივდით იმიტომ, რომ აცეტილენური ეთერი იერთებს მეტ წყალბადს, ვიდრე იგი თეორიულადაა საჭირო. უნდა ვიფიქროთ, რომ ეთერიდან მჟავას გამოყოფა ხდება მას შემდეგ, რაც წარმოიქმნება ნაჯერი ეთერი. ამას ისიც ადასტურებს, რომ, რაც უფრო მეტია ჰარბად მიერთებული წყალბადის რაოდენობა, მით უფრო ნაკლებია ნაჯერი ეთერის გამოსავლიანობა. ზემოთ თქმულის დასადასტურებლად პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრულ ეთერს სხვადასხვა რაოდენობა პალადიუმის თანაობისას მივუერთეთ სხვადასხვა რაოდენობით წყალბადი. ცდების შედეგები მოცემულია მე-3 ცხრილში. ნივთიერებას ვიღებდით 0,01 გ მოლს, ღვინის სპირტს—50 მლ-ს; თეორიული $2H_2=536$ მლ (მე-5 ცდაში მარტო კოლოიდურმა პალადიუმმა შეიერთა 112 მლ H_2).

ცხრილი 3

ცდის №	pd-ის რაოდენობა მე-ით	მიერთებული წყალბადის რაოდენობა მლ-ით	წყალბადის მიერთების დრო წუთებით	სპირტხსნარის pH	პროპიონის მჟავას რაოდენობა გ-ით	ნაჯერი ეთერის გამოსავლიანობა %-ით	ჰიდრირების პროდუქტის ფიზიკური კონსტანტები				
							ღულ. ტემპ. °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR ნა-პოვნი	MR გამოვლილი
1	2,5	640	69	5	0,1243	60	93—94 333	1,0149	1,4325	51,651	51,688
2	5	600	36	5,5	—	70	92—94 333	1,0167	1,4326	51,734	51,688
3	5	720	60	5	—	45	92—93 333	1,0138	1,4326	51,741	51,688
4	10	680	30	5	—	50	92—93 333	1,0111	1,4322	51,851	51,688
5			48	4,5	0,1886	23,7	93—94 333		1,4320	—	—

4. პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერის ჰიდრირების პროდუქტების შესწავლა. ა) პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრულ ეთერზე ორი ატომწყალბადის მიერთების შემდეგ რეაქცია ხელოვნურად შევწყვიტეთ (ცხრილი 2, ცდა 2). რეაქციის პროდუქტს პალადიუმი მოვაცილეთ გაფილტვრით. სპირტის გადადენის შემდეგ დარჩენილი სითხე გავხსენით ეთერში, ეთერხსნარი გავაშრეთ უწყლო ნატრიუმის სულფატით. ეთერის მოცილების შემდეგ მივიღეთ პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი 1,4გ რაოდენობით (გამოსავლიანობა 70%). ამ გზით მიღებული პროდუქტის ფიზიკური კონსტანტები პრაქტიკულად თანხმობაშია ჩვენ მიერ სინ-

თეზირებულ პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერის ფიზიკურ-ქიმიკურ-ტემთან: დულ. ტემპ. 96—99°3 მმ: n_D^{20} 1,4482; d_4^{20} 1,0460; MR 51,419; MR გამოთვლილი 51,221.

ბ) პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრულ ეთერს მივეურთეთ ოთხი ატომი წყალბადი და რეაქცია შევწყვიტეთ (იხ. ცხრილი 2, ცდა 3). რეაქციის პროდუქტი დავამუშავეთ ცნობილი წესით. მივიღეთ პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერი (გამოსავლიანობა 45%), დულ. ტემპ. 92—93° 3 მმ. იგი არის უფერო, ძნელად მოძრავი სითხე, დამახასიათებელი სუნით.

d_4^{20} 1,0138; n_D^{20} 1,4326; MR 51,741 MR გამოთვლილი 51,688.

4,170 მგ ნივთიერება; 9,031 მგ CO₂; 3,590 მგ H₂O.

4,260 მგ ნივთიერება; 9,261 მგ CO₂; 3,470 მგ H₂O.

ნაპონია %: C 59,10; 59 33; H 9,63; 9,11.

C₁₀H₁₈O₄. გამოთვლილია %: C 59,40; H 8,91.

დასკვნები

1. დადგენილია, რომ ბუთინდიოლსა და ბუთენდიოლზე პროპიონის მჟავას მოქმედებით, პ-ტოლუოლსულფომჟავას თანაობისას, 130—140° ტემპერატურაზე, მიიღება მხოლოდ შესაბამისი სრული ეთერები.

2. შესწავლილია პროპიონმჟავაბუთინდიოლისა და პროპიონმჟავაბუთენდიოლის კატალიზური ჰიდრირების საკითხი კოლოიდური პალადიუმის თანაობისას და დადგენილია:

ა) ერთსა და იმავე პირობებში პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი ორ ატომ წყალბადს უფრო ნელა იერთებს, ვიდრე პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერი.

ბ) პროპიონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერი უფრო სწრაფად ჰიდრირდება, ვიდრე თვით ბუთინდიოლი და მისი აცეტატი, მაგრამ უფრო ნელა, ვიდრე ნ-ერბომჟავაბუთინდიოლის, ნ-ვალერიანმჟავაბუთინდიოლისა და ნ-კაპრონმჟავაბუთინდიოლის სრული ეთერები.

გ) პროპიონმჟავაბუთინდიოლის ჰიდრირების დროს, დაახლოებით ორი ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ, ჰიდრირების სიჩქარე მკვეთრად იზრდება.

დ) პროპიონმჟავაბუთინდიოლისა და პროპიონმჟავაბუთენდიოლის ჰიდრირების დროს ხდება წყალბადის უფრო მეტი რაოდენობით მიერთება, ვიდრე ეს საჭიროა უჯერი ნაერთის ნაჯერში გადასაყვანად.

3. პირველადაა სინთეზირებული და აღწერილი პროპიონმჟავაბუთინდიოლის, პროპიონმჟავაბუთენდიოლისა და პროპიონმჟავაბუთენდიოლის სრული ეთერები.

ლიტერატურა

1. Dupont — Ann. Chim.; 8, 30, 485 (1913); Bull. Chim., 789. (1951), 755;
2. Ю. С. Залькин и З. И. Нейштаб — ЖРХО, 50, 34 (1918);
3. Ю. С. Залькин и И. С. Бессонова — ЖРХО, 53, 286 (1921);
4. Ю. С. Залькин и И. М. Гвердцители — ЖОХ, 9, 855 (1939);
5. А. И. Ногандели и К. Я. Дзагნიдзе — ЖОХ, 11, 137 (1941);
6. И. М. Гвердцители и Ш. Г. Микадзе — ЖОХ, 22 (1953);



საქართველოს
მეცნიერებათა

7. Ю. С. Залькин и П. С. Батаев—ЖОХ, 17, 1858 (1949).
8. А. И. Ногаидели и Г. М. Гонадзе—Труды Батумского Гос. пед. института, 3 (1953). ЖОХ, 25, 114 (1955); ЖОХ, 28,92 (1958).
9. И. Н. Назаров—Изв. АН СССР, серия хим., 1938, № 3. 695—705; И. Н. Назаров—Избранные труды, Изд. АН СССР, Москва, 120 (1961).
10. შ. მიქაძე. თსუ შრომები, ტ. 80; გვ. 179, 1961. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის საიუბილეო სამეცნიერო სესიის თეზისები, 35. (1961).
11. С. В. Буховец—ЖОХ, 11, 1044 (1941).
12. Ю. С. Залькин, Л. М. Морев и М. Н. Вишняков—ЖОХ, 3, 34 (1939).
13. И. Н. Назаров, Л. Д. Бергельсон, Л. П. Баденкова и Б. В. Латын—ЖОХ, 28, 1132 (1958).

ანალიზური ქიმიის კათედრა

(შემოვიღა რედაქციაში 15. XI. 1966 წ.)

Ш. Г. МИКАДЗЕ

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПОЛНОГО ЭФИРА БУТИНДИОЛА ПРОПИОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Резюме

1. Установлено, что действием пропионовой кислоты на бутиндиол-1,4 и бутендиол-1,4 в присутствии *n*-толуолсульфокислоты получаются соответствующие полные эфиры.

2. Изучено каталитическое гидрирование полных эфиров бутиндиола и бутендиола пропионовой кислоты в присутствии коллоидного палладия и установлено:

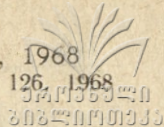
а) при одинаковых условиях эфир бутиндиола пропионовой кислоты более трудно присоединяет два атома водорода, чем эфир бутендиола пропионовой кислоты:

б) полный эфир бутиндиола пропионовой кислоты гидрируется быстрее бутиндиола и его ацетата, но труднее, чем полные эфиры бутиндиола *n*-масляной, *n*-валериановой и *n*-капроновой кислот;

в) при гидрировании эфира бутиндиола пропионовой кислоты после присоединения приблизительно двух атомов водорода скорость гидрирования резко увеличивается.

3. Эфиры бутиндиола и бутендиола пропионовой кислоты присоединяют большее количество водорода, чем это необходимо для получения предельного эфира.

4. Впервые синтезированы и охарактеризованы ацетиленовые, этиленовые и предельные эфиры бутиндиола пропионовой кислоты.



Т. Г. МАЦАБЕРИДЗЕ, Н. Ф. ВОЙЦЕХОВСКАЯ

СОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ПИРИДИНА НА КАТИОНИТЕ КУ-2

Введение

На основании работ ряда лет разработана новая схема получения борной кислоты из датолитов с применением органических оснований и инообменных смол [1], [2]. В предложенной схеме для коагуляции кремнекислоты, загрязняющей раствор борной кислоты, был применен пиридин [3].

Одной из особенностей предложенной схемы является то, что использованный в технологическом процессе пиридин полностью улавливается на катионе и после регенерации последнего так же полностью возвращается в производственный цикл.

Данные по изучению поведения пиридина на катионите в литературе не были найдены, поэтому в процессе работы были изучены факторы, влияющие на изменение величины обменной емкости ионита при очистке растворов борной кислоты, содержащих пиридин.

Экспериментальная часть

Для проведения опытов были приготовлены растворы, содержащие пиридин свободный и связанный, ионы кальция и железа определенной концентрации (как их смеси, так и растворы каждого из этих ионов в отдельности). Раствор смеси катионов по концентрации имитировал раствор, полученный после разложения борного сырья.

Подготовка катионита КУ-2 к работе производилась обычным путем [4]. Очищенный и подготовленный ионит высушивался до воздушно-сухого состояния, помещался в лабораторную колонку определенного диаметра и высоты и через него пропускался рабочий раствор с заданной скоростью. Фильтрат отбирали определенными объемами, которые контролировались на содержание того или иного иона. Пиридин определяли методом отгонки и последующим титрованием серной кислотой в присутствии смешанного индикатора; железо и кальций после их предварительного разделения уротропином определяли трилометрическим методом. На основании полученных данных строились выходные кривые.

Первые опыты были проведены по изучению влияния высоты слоя на изменение величины динамической емкости при прохождении раствора пиридина определенной концентрации. Для этого в колонку диаметром 18—20 мм помещали 5, 10 и 20 г катионита в H^+ форме (в набушем состоянии соответственно равны 11, 12, и 44 см) и пропускали водный раствор пиридина со скоростью 5 м/час. или 23 мл/мин.



На рис. 1 приведен график зависимости динамической емкости катионита КУ-2 от высоты слоя. Кривая 1 получена при скорости прохождения растворов 2 м/час.; кривая 2 — при скорости 5 м/час.; кривая 3 — при скорости 10 м/час. Как показано на рис. 1, с увеличением скорости прохождения растворов емкость катионита уменьшается.

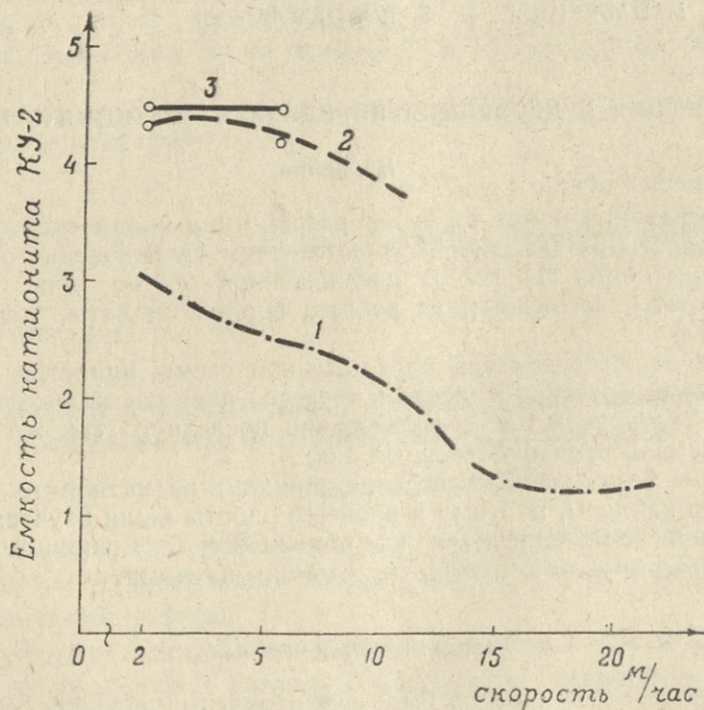


Рис. 1. Зависимость емкости поглощения катионата от изменения высоты слоя при различных скоростях прохождения растворов. кривая 1 — при скорости прохождения растворов 2 м/час., кривая 2 — 5 м/час., кривая 3 — 10 м/час.; колонка диаметром 18—20 мм; ионит КУ-2 в Н⁺ форме, Ру—водный раствор — 0,15 N

На рис. 2 показана кривая зависимости изменения емкости катионита от изменения скорости прохождения растворов в пределах от 2 до 20 м/час. Кривая 1 получена при высоте слоя ионита 11 см, кривая 2 — при высоте 22 см и кривая 3 — при высоте 44 см.

Из рис. 2 следует, что с изменением слоя катионита от 22 до 44 см емкость поглощения увеличивается, приближаясь к полной динамической обменной емкости. При высоте слоя катионита 44 см и увеличении скорости от 2 м/час. до 5 м/час. идет незаметное изменение емкости катионита, кривая почти параллельна оси абсцисс; при такой высоте поглощение наблюдается при высоте слоя 22 см и при скорости прохождения раствора 2 м/час. (кривая 2). Так как емкость поглощения при указанных скоростях почти одинакова, целесообразно выбрать большую скорость (5 м/час.) с целью увеличения производительности ионитовых колонн.

Изучение влияния изменения диаметра колонки на емкость кати-

онита при прохождении растворов сернокислого пиридина производится на лабораторных колонках диаметром 20, 30 и 40 мм, куда помещалось 10 г катионита КУ-2 в H^o форме. Через колонки пропускали раствор сернокислого пиридина с такой скоростью, чтобы продолжительность соприкосновения раствора с катионитом оставалась одинаковой — 5 м/час. Выходные кривые, построенные на основании экспериментальных данных, приводятся на рис. 3, откуда следует, что динамическая

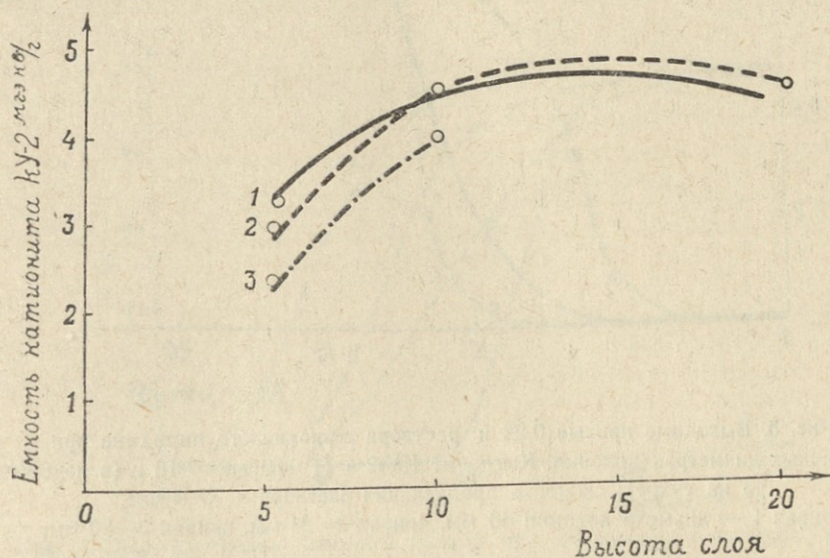


Рис. 2. Зависимость емкости поглощения катионита от изменения скорости прохождения растворов при различной высоте слоя.

Кривая 1 — при высоте слоя 11 см, кривая 2—22 см, кривая 3—44 см.

обменная емкость катионита возрастает с уменьшением диаметра колонки (кривая 3). При этом выходная кривая имеет более крутой наклон. В широкой же колонке проскок наступает значительно раньше (кривая 1); процесс полного насыщения идет медленнее и растягивается на продолжительное время.

На рис. 4 показана зависимость емкости ионита от диаметра колонки. Из рисунка видно, что с увеличением диаметра колонки уменьшается величина динамической обменной емкости ионита. Для наглядности на том же рисунке приводится кривая динамической обменной емкости ионита, определенная в стандартных условиях.

Влияние кислотности раствора на величину обменной емкости изучалось на растворе сернокислого пиридина, содержащего различное количество свободной серной кислоты — от 0—5 N. Для опытов была взята колонка диаметром 20 мм, в нее помещали 10 г катионита КУ-2 в H^o форме и пропускали раствор со скоростью 5 м/час. Фильтрат собирался по 50 мл и анализировался на содержание пиридина.

На рис. 5 показан ход изменения выходной кривой при прохождении раствора сернокислого пиридина, содержащего различное количество несвязанной кислоты (кривая 1 — без H_2SO_4 , 2 — 0,5 N, 3 —

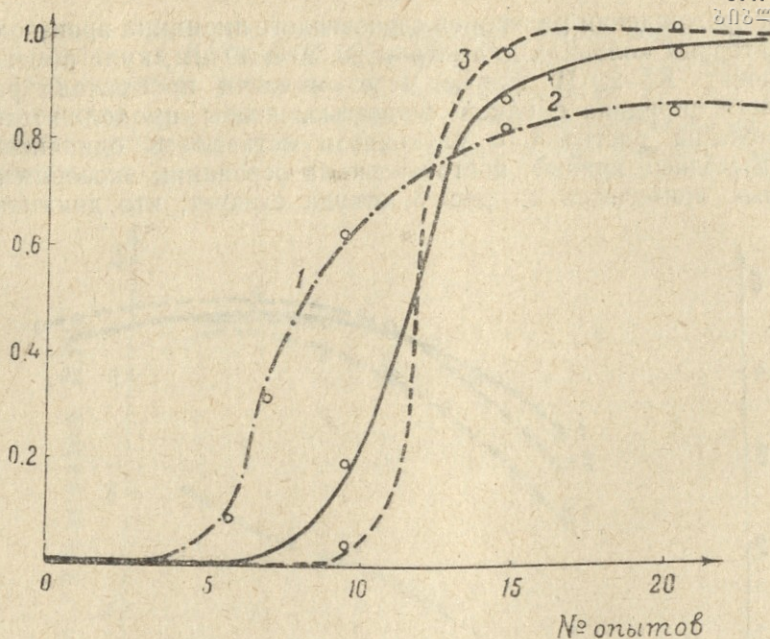


Рис. 3. Выходные кривые 0,22 н. раствора сернокислого пиридина при различных диаметрах колонки. Катионит КУ-2 в Н⁺ форме — 10 г (в пересчете на сухое); скорость пропуска раствора — 5 м/час. Кривая 1 — диаметр колонки 40 мм, кривая 2—20 мм, кривая 3—20 мм; $\frac{C}{C_0}$ — отношение концентрации Р_у в фильтрате к его исходной концентрации.

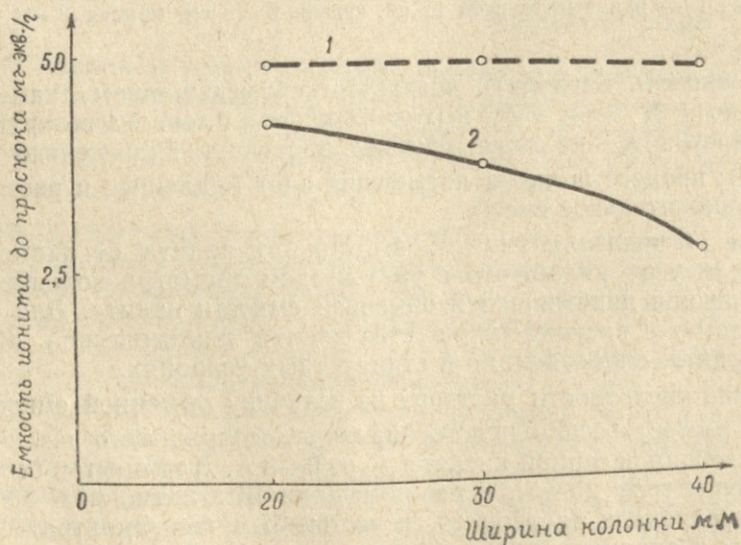


Рис. 4. Динамическая емкость ионита в зависимости от ширины колонки для раствора сернокислого пиридина (0,22 н.). Кривая 1 — полная динамическая емкость ионита, кривая 2 — емкость до проскока.

1,0 N, 4 — 5,0 N). Анализ кривых показывает снижение динамической обменной емкости ионита при возрастании кислотности проходящего раствора.

На рис. 6 для большей наглядности приведена кривая общего изменения емкости ионита от кислотности раствора.

Для выяснения влияния концентрации водного раствора Pu на емкость ионита были приготовлены растворы соответствующих концентраций и проведены через колонку диаметром 20 мм со скоростью 5

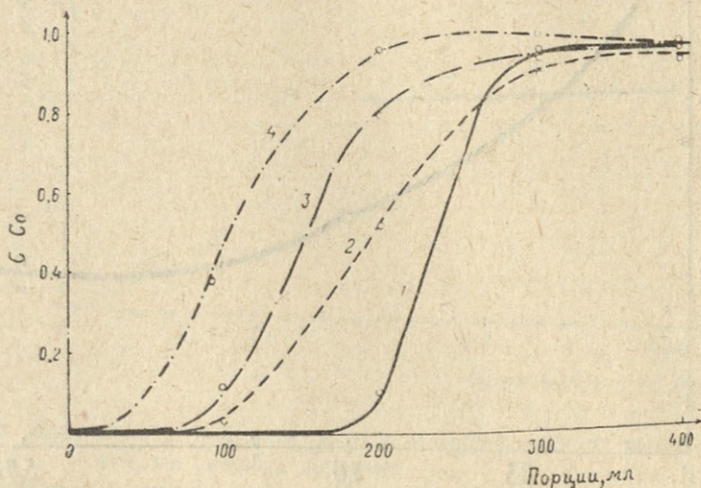


Рис. 5. Ход изменения выходной кривой при прохождении раствора сернокислого Pu , содержащего различные количества серной кислоты. Диаметр колонки — 20 мм; количество катионита КУ-2 — 10 г в H^+ форме; скорость прохождения растворов — 5 м/час., раствор сернокислого Pu — 0,22 н. содержит: кривая 1 — без H_2SO_4 , кривая 2 — 0,5 NSO_4 , 3 — 1,0 NSO_4 , 4 — 5,0 NSO_4 .

м/час. На рис. 7 представлены выходные кривые, полученные при прохождении через слой ионита водного раствора Pu . Из этого рисунка видно, что чем выше концентрация Pu в растворе, тем быстрее идет насыщение и прорыв наступает раньше.

Для большей наглядности на рис. 8 показана динамическая обменная емкость ионита в зависимости от водного раствора пиридина.

Аналогичные опыты были поставлены с раствором, имеющим наряду с ионом Pu борную кислоту в таких количествах, какие можно ожидать при разложении природного боросодержащего сырья. Эти опыты имели целью выяснение влияния борной кислоты на емкость ионита при прохождении раствора пиридина.

Опыты показали, что борная кислота в очень малой степени влияет на емкость ионита и не изменяет характера выходной кривой. Большой интерес представляло изучение выходной кривой, получающейся при работе с растворами, содержащими различные катионы (Pu , Ca , Fe). Постановка этих опытов была вызвана тем обстоятельством, что при разложении датолитового сырья серной кислотой в раствор вместе с борной кислотой переходит двух- и трехвалентные катионы в различных соотношениях. Поэтому это обстоятельство строго учитывалось при приготовлении указанных растворов.

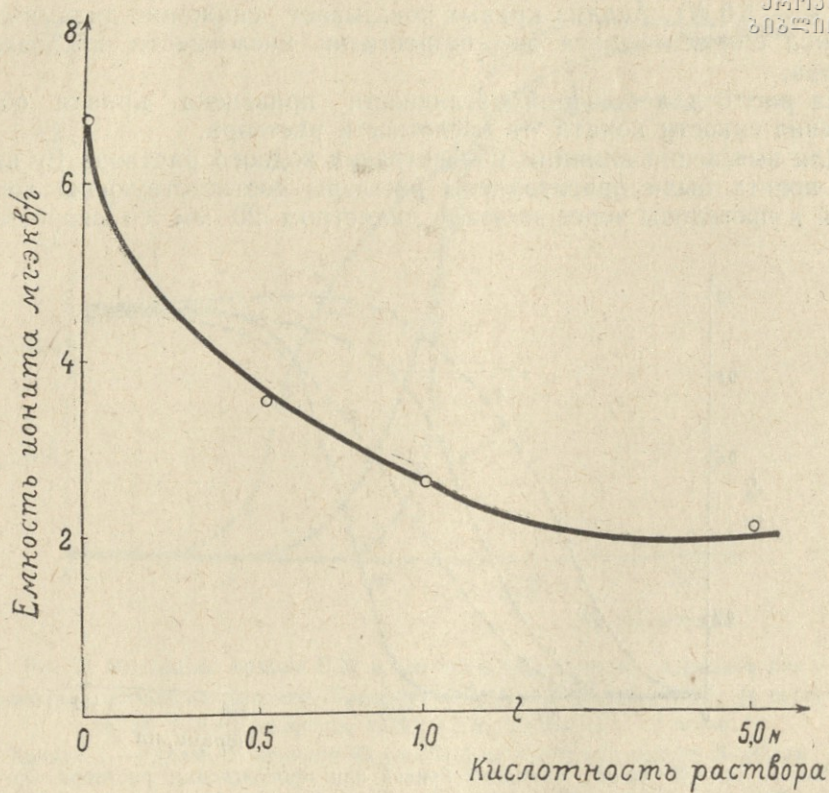


Рис. 6. Изменение емкости ионита от кислотности проходящего раствора Р_у.

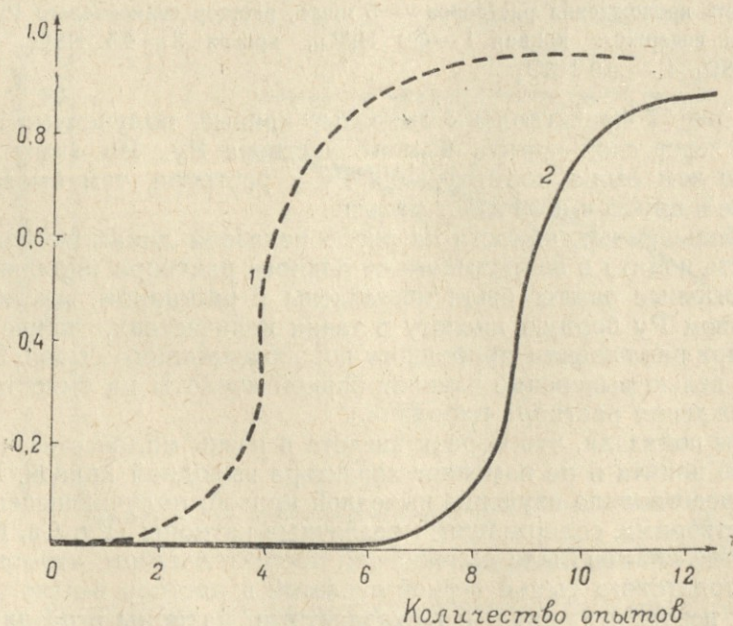


Рис. 7. Ход изменения выходной кривой при прохождении водного раствора пиридина разной конструкции. Кривая 1 — 0,3 N Р_у, кривая 2 — 0,14 N Р_у.

Результаты этих опытов графически изображены на рис. 9, 10, 11 и 12. Из этих данных следует, что концентрация катионов в смеси оказывает большое влияние на выходную кривую. Чем больше разбавлены

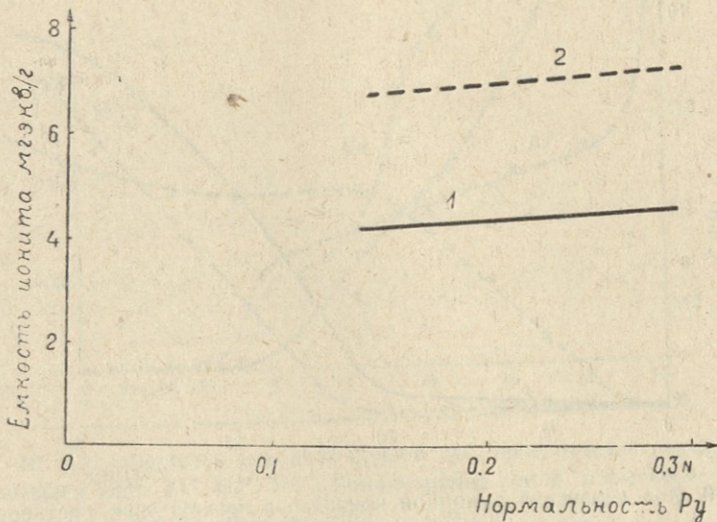


Рис. 8. Динамическая обменная емкость в зависимости от концентрации водного раствора пиридина.

Кривая 1 — емкость ионита КУ-2 до проскока, кривая 2 — емкость ионита КУ-2 до полного насыщения.

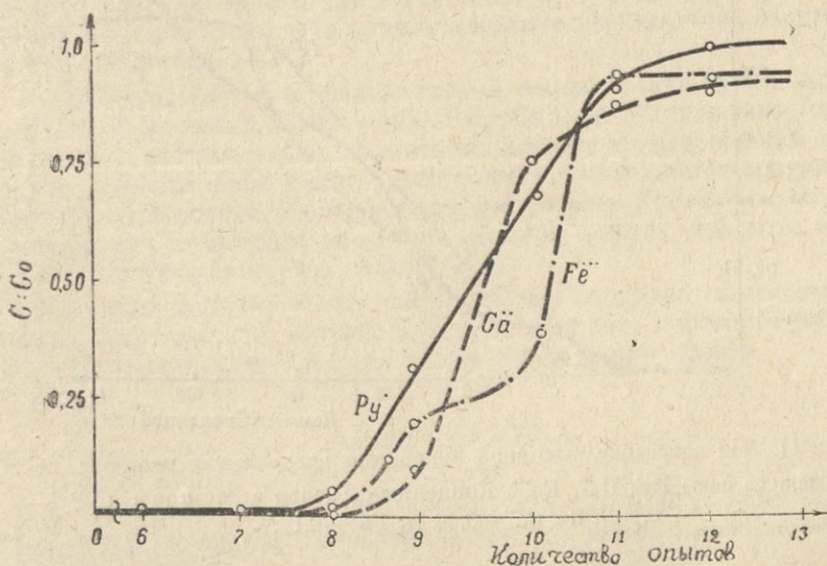


Рис. 9. Ход изменения выходной кривой при прохождении раствора, содержащего ионы Cu^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} . Диаметр колонки—20 мм; количество ионита КУ-2—10 г в H° форме; скорость пропускания растворов—5 м/час; концентрация ионов в растворе: по Cu^+ —0,2 N, по Ca^{++} —0,2 N и по Fe^{+++} —0,05 N. Порция фильтратов, взятых на анализ,—20 мл.



растворы (рис. 10), тем медленнее идет насыщение и полное насыщение иона наступает при прохождении больших объемов раствора. В концентрированных растворах (рис. 9) насыщение идет быстрее и, сле-

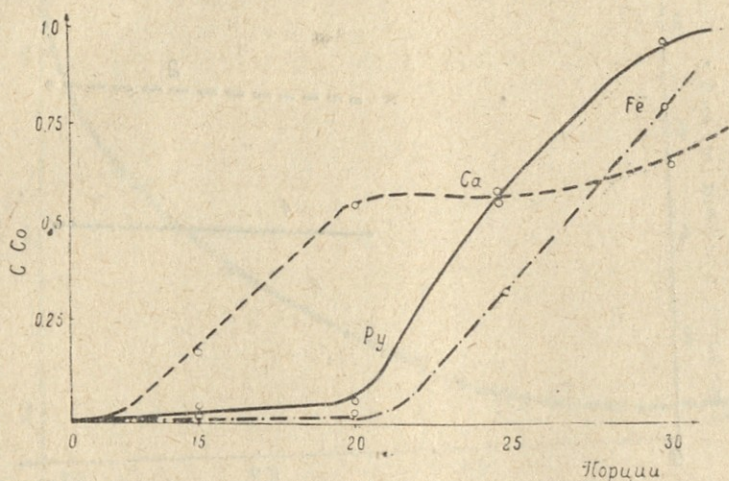


Рис. 10. Ход изменения выходной кривой при прохождении раствора содержащего ионы Pu^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} . Скорость пропускания раствора—5 м/час; концентрация ионов в растворе: по Pu^+ —0,07 N, Ca^{++} —0,03 N, по Fe^{+++} —0,05 N.

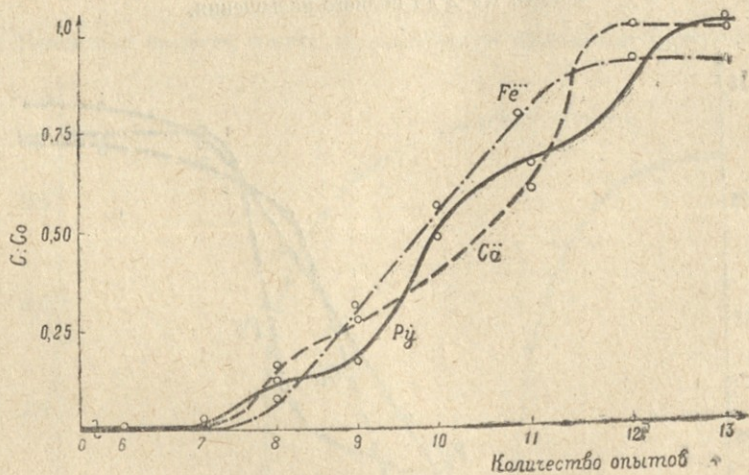


Рис. 11. Ход изменения выходной кривой при прохождении раствора, содержащего ионы Pu^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} . Концентрация ионов в растворе: по Pu^+ —0,1 N, по Ca^{++} —0,06 N, Fe^{+++} —0,1 N.

довательно, проскок наступает раньше. На рис. 12 показана выходная кривая при прохождении раствора, содержащего ионы Pu^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} тех же концентраций, какие приведены на рис. 11, но с добавлением борной кислоты. Как показано на рис. 12, характер выходной кривой

несколько изменился, особенно это заметно на выходной кривой поглощения иона железа.

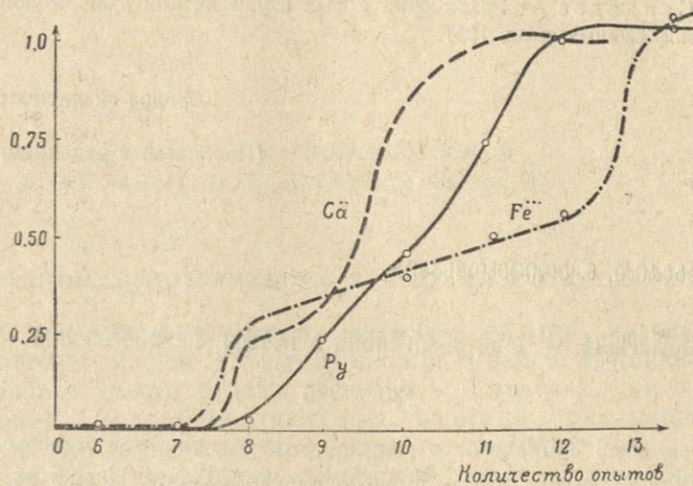


Рис. 12. Ход изменения выходной кривой при прохождении раствора, содержащего ионы Py^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} . Концентрация ионов в растворе: по Py^+ — 0.1 N ; по Ca^{++} — 0.06 N ; по Fe^{+++} — 0.1 N .

Выводы

1. Впервые изучено поведение на ионите органического основания пиридина как свободного, так и связанного, а также его смеси с другими ионами и показано, что пиридин количественно обменивается с водородом катионита КУ-2.

2. Изучены факторы, влияющие на емкость ионита при прохождении растворов, содержащих ионы Py^+ , Ca^{++} , Fe^{+++} ; показано, что динамическая обменная емкость ионита возрастает с уменьшением диаметра колонки и увеличением высоты слоя ионита; уменьшается при увеличении скорости и кислотности проходящих растворов. Увеличение концентрации пиридина в растворе влияет на емкость ионита, при этом выходная кривая имеет более крутой наклон.

3. Количественный обмен пиридина на водород катионита имеет большой практический интерес в смысле возврата дорогостоящего пиридина в производственный цикл путем регенерации ионита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Мачабели, Т. Г. Мацаберидзе, П. А. Шукакидзе — Изучение вещественного состава и технологии борных руд района Кавказских минеральных вод, Рукопись, 1960.

2. Т. Г. Мацаберидзе, Н. Ф. Войцеховская — Разработка технологии переработки датолитовых руд и концентратов на борную кислоту с применением органических оснований и ионообменных смол. Фонды КИМС, 1961.

3. Т. Г. Мацаберидзе, Н. Ф. Войцеховская, Д. Л. Ломинадзе —



Авторское свидетельство № 145226 «Способ получения борной кислоты» «Изобретение», № 5, 1962.

4. К. М. Салдадзе — Разработка новых и унификация существующих методов испытания ионообменных смол, 1957.

Кафедра аналитической химии

(Поступило в редакцию 18.XI.1966).

თ. მაცაბერიძე, ნ. ვოიცხოვსკაია

კათიონიტ KY-2-ზე პირიდინის სორბცია და დესორბცია

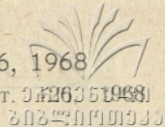
რეზიუმე

პირველად არის შესწავლილი ცალკე და სხვა იონებთან პირიდინის ქცევა კათიონიტ KY-2-ზე. დადგენილია, რომ პირიდინი KY-2-ის H-თან გაცვლის შემდეგ რაოდენობრივად ჯდება მასზე.

ნაჩვენებია რომ KY-2-ის გაცვლით ტევადობა სვეტის დიამეტრის შემცირებისას იზრდება, არის შეფასებული გადიდებით და ხსნარის გატარების სიჩქარის გაზრდით კათიონიტ KY-2-ის გაცვლითი ტევადობა მცირდება.

პირიდინის კონცენტრაციის გაზრდით იცვლება გამოსავალი მრუდის ხასიათი, ამ დროს იგი მკვეთრად დახრილია.

იონიტზე პირიდინის სორბციას და დესორბციას, პირიდინისაგან ბორის მუავას ხსნარების გაწმენდისა და მის ისევ საწარმოო ციკლში რაოდენობრივად დაბრუნებას, დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს.



Т. Г. МАЦАБЕРИДЗЕ, Н. Ф. ВОЙЦЕХОВСКАЯ,
Д. Л. ЛОМИНАДЗЕ, Ц. Г. ДОЛЕНДЖИШВИЛИ

РАЗЛОЖЕНИЕ ТУРМАЛИНА БЕЗ ШИХТУЮЩИХ ДОБАВОК

Советский Союз располагает многочисленными запасами борных руд, из которых многие являются низкосортными, труднообогатимыми и трудноразложимыми рудами (датолиты Кавказа, турмалины Дальнего Востока). Переработка таких руд, особенно турмалиновых, является сложным, дорогостоящим процессом и может быть приемлемой лишь при условии извлечения наряду с бором и других полезных компонентов.

Минерал турмалин представляет собой алюмосиликат бора очень сложного состава, в котором содержание B_2O_3 зависит от разновидности последнего и колеблется в пределах от 8—11,5% [1, 2].

Турмалиновые руды, как уже отмечалось, обладают прочной структурой и относятся к разряду трудно перерабатываемых руд. Для извлечения из них бора требуется предварительное сплавление их известняком, доломитом и другими плавнями, при этом бор переходит в соответствующие бораты, легко разлагаемые кислотами.

До настоящего времени переработка этого вида сырья не могла претендовать на широкое внедрение в промышленность.

Так как процесс получения борной кислоты из турмалинового сырья из-за низкого содержания в нем B_2O_3 и трудности его переработки экономически не выгоден, было признано более целесообразным использовать указанное сырье в качестве борного удобрения [3].

В литературе известны работы, посвященные разработке схемы получения термобората из турмалиновой руды Дальневосточного месторождения методом спекания [3].

Большой интерес заслуживают работы по исследованию турмалиновых руд, в которых предложен новый способ перевода бора, находящегося в турмалиновом концентрате, в летучее соединение BF_3 [4]; для этой цели были использованы фторсодержащие реагенты, в частности, фторсиликат натрия — Na_2SiF_6 .

В литературе описана работа по разработке рационального метода извлечения бора из боралюмосиликатных пород [5]; авторами установлена принципиальная возможность перевода бора из турмалина и асканита в водонерастворимое состояние методом спекания смесью соды и известняка, при температуре $1000^\circ C$ и 2-х часовой продолжительности спекания. Недостатком схемы являются низкое извлечение бора, две стадии гидролитической обработки спека и, что самое основное, требуется разделение бора и алюминия дополнительными методами.

В литературе работы по химии турмалиновых руд освещены весьма скудно, кроме одной работы [6], где детально разбираются условия,

при которых основная часть бора минерала турмалина переходит в кислото- и водорастворимое состояние; геологически турмалины весьма мало изучены.

Целью настоящей работы являлось проведение поисковых опытов по вскрытию турмалина и переводению бора в растворимое состояние с учетом целесообразности переработки турмалинового сырья на борное удобрение.

Экспериментальная часть

Объектом исследований были избраны турмалиновые руды и концентраты N месторождения Кавказа, химическая, механическая и термическая характеристики которого приведены в таблицах 1, 2 и на рис. 1.

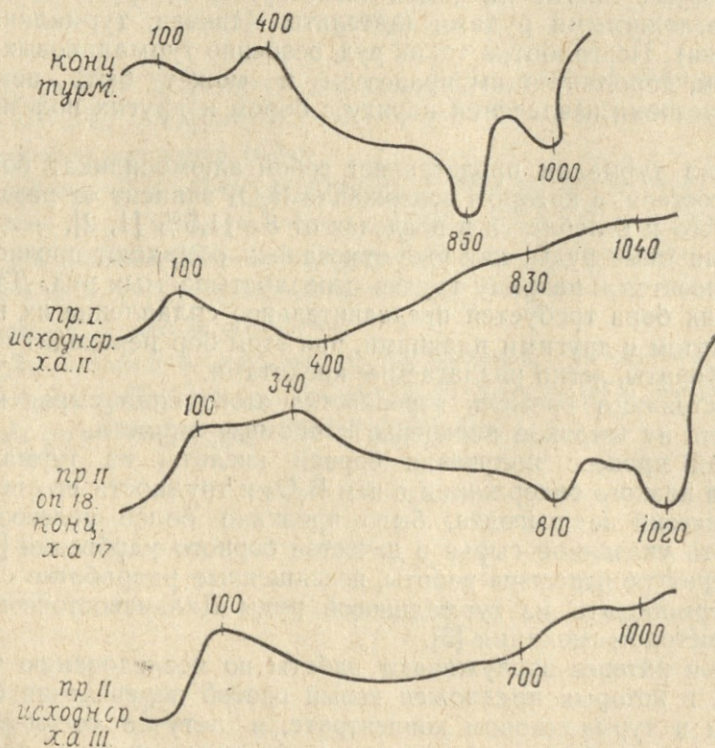


Рис. 1. Термические кривые турмалиновых пород и концентратов.

В процессе разложения турмалина термической обработкой содержание общего, кислоторастворимого и лимоннорастворимого B_2O_3 определялось по методике НИУИФ; в ходе работы некоторые методики были усовершенствованы [7].

Спекание турмалина производилось в фарфоровых лодочках, в которые загружалась предварительно измельченная шихта. Лодочка взвешивалась и затем в течение заданного времени и при определенной температуре прокаливалась в трубчатой печи. Полученный спек взвешивался и рассчитывался выход спека. Затем спек измельчался и подвер-

гался анализу на содержание общей, кислоторастворимой и лимонно-растворимой формы борного ангидрида.

Анализ термокривых турмалиновых руд N месторождения, их эндотермических эффектов дал основание предположить возможности вскрытия турмалина прокаливанием при соблюдении температурных точек эндотермических эффектов термокривых.

Для утверждения данного предположения была проведена серия опытов.

Навеска турмалинового концентрата, помещенная в фарфоровую лодочку, прокаливались в муфельной печи при заданных температурных точках и без введения шихтующих материалов.

Таблица 1

Химический состав изучаемых проб

№№	Наименование проб	Содержание в процентах													
		H ₂ O	n.n.n.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	B ₂ O ₃	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	ZrO ₂	
1	Турмалин. руда														
	исходн. пр. 1	0,42	1,26	73,84	13,60	2,94	0,29	0,57	0,56	0,70	0,04	1,40	3,60	He	
2	" пр. 2	0,48	1,32	70,80	13,90	3,88	0,42	0,42	0,42	1,00	0,04	1,70	3,60	обн.	
3	Турмалиновый концентрат пр. 1	0,28	1,72	36,80	19,80	13,00	1,12	11,00	3,57	7,85	0,18	1,45	1,40	0,27	
4	" пр. 2*	0,36	0,30	32,53	24,30	14,60	1,46	5,77	4,25	6,10	0,15	1,75	0,92	0,18	
5	" пр. 3**	0,96	0,72	42,80	22,00	17,10	1,66	3,53	3,95	4,50	0,13	—	—	0,21	
6	" оп. 18—47	0,28	8,76	34,34	18,40	12,70	1,16	8,03	3,60	5,80	0,13	1,10	1,10	0,22	

Примечание:

*) Турмалиновый концентрат после прокаливания.

***) Концентрат после обработки лимонной кислотой.

Таблица 2

Механический состав изучаемых проб

№№	Фракции мм	Процент фракции		
		Исходная проба 1	Исходная проба 2	Концентрат
1	+0,20	0,60	0,35	0,12
2	+0,15	3,70	2,75	1,80
3	+0,105	8,70	5,22	2,60
4	+0,075	25,80	21,78	19,40
5	-0,075	58,70	67,88	71,80
	Всего	37,50	98	95,72

Опыты показали, что в указанных температурных точках происходит разрушение турмалина почти полностью и весь бор переходит в кислоторастворимую форму.

Таким образом, предварительные опыты подтвердили перспективность метода разложения турмалина прокаливанием без шихтующих добавок.

Дальнейшие исследования имели целью детальное изучение основных факторов при данном способе вскрытия турмалина.

На рис. 2 показано влияние продолжительности прокаливания на переход B₂O₃ в кислоторастворимое состояние. На оси абсцисс дана

продолжительность спекания в минутах, а на оси ординат — процесс перехода V_2O_5 в кислоторастворимую форму. Кривые сняты при температуре 800 — 900 — 1000°C.

Как показывают данные, при температуре 800°C (как и ожидалось, судя по данным термического анализа) температурный материал раскрывается в очень незначительной степени; что же касается данных, по-

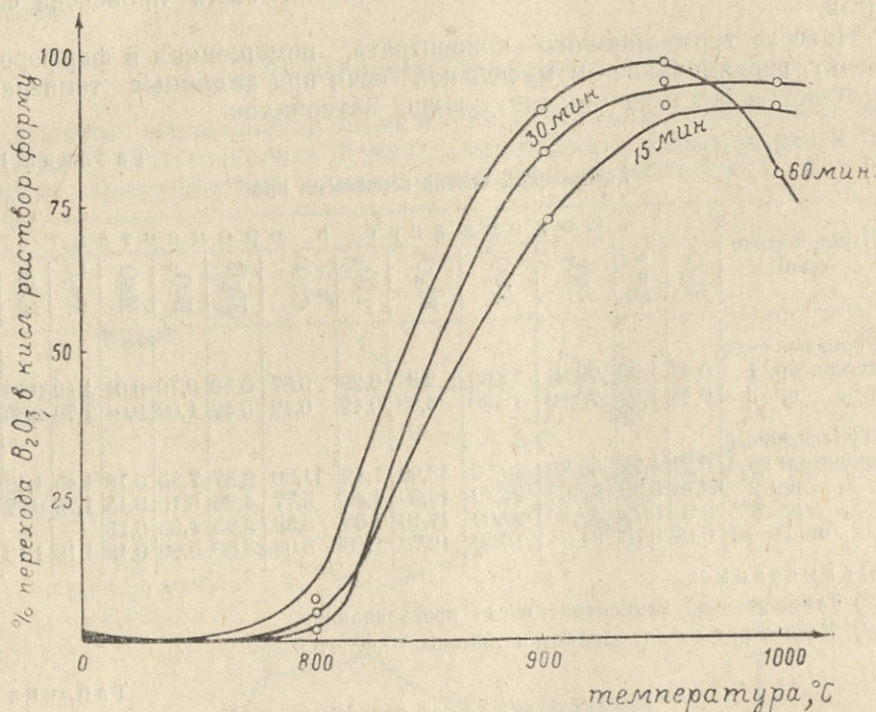


Рис. 2. Влияние продолжительности прокаливания турмалинового концентрата на переход V_2O_5 в кислоторастворимое состояние.

лученных при температуре 900—950—1000°, то за очень короткое время (15 минут) турмалин вскрывается почти полностью и 80—95% общего содержания V_2O_5 переходит в кислоторастворимую форму.

Зависимость перехода V_2O_5 в кислоторастворимое состояние от температуры процесса за время 15, 30 и 60 минут показана на рис. 3.

Полученные кривые показывают полное вскрытие турмалина при температуре 950°C и времени прокаливания 60 минут. При 1000°C и 60 минутах прокаливания идет уменьшение перехода V_2O_5 в кислоторастворимую форму. Это, по-видимому, объясняется тем, что прокаливание турмалина при высокой температуре и при длительном времени ведения процесса (60 минут) способствует образованию соединения прочной структуры, о чем свидетельствуют физико-химические свойства полученного спека.

На первой стадии работ термоборат был испытан на пригодность в качестве удобрения. Поэтому особое внимание уделялось вопросу перевода бора в усвояемую для растений лимоннорастворимую форму. Для выяснения этого вопроса в прокаленном при разных температурах

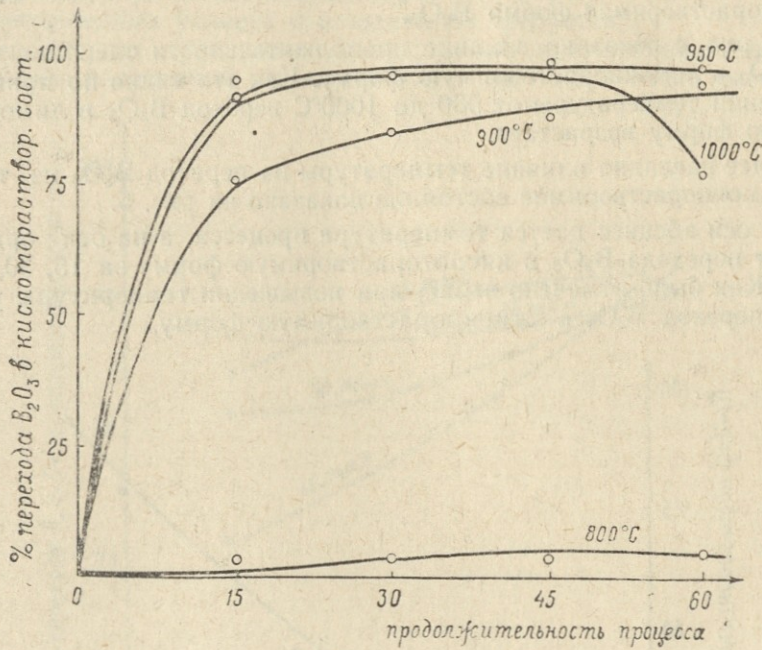


Рис. 3. Влияние температуры процесса на переход B_2O_3 из турмалина в кислоторастворимое состояние.

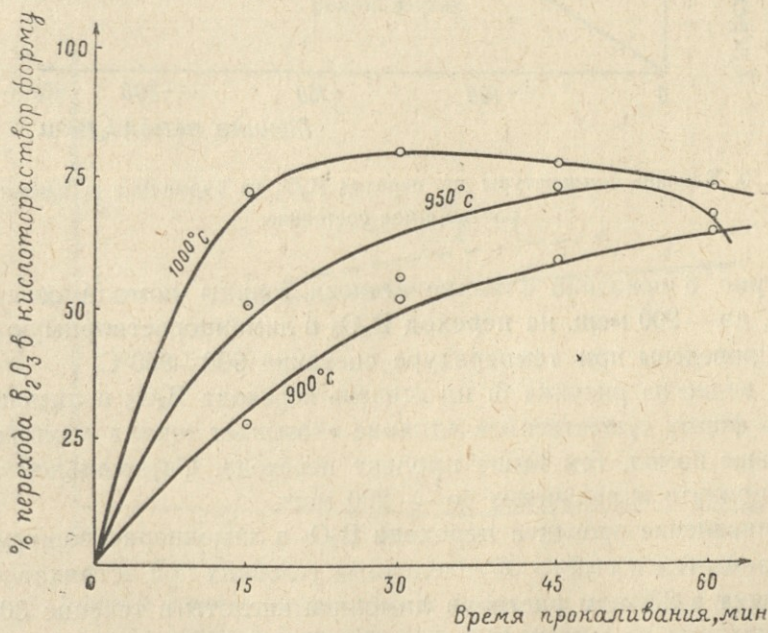


Рис. 4. Влияние продолжительности спекания на переход B_2O_3 в лимоннорастворимую форму.

и времени спеке определялась помимо общей кислоторастворимой лимоннорастворимая форма V_2O_3 .

На рис. 4 показано влияние продолжительности спекания на переход V_2O_3 в лимоннорастворимую форму. Как это видно по кривым, при повышении температуры от 900 до 1000°C переход V_2O_3 в лимоннорастворимую форму возрастает.

Более наглядно влияние температуры на переход V_2O_3 из турмалина в лимоннорастворимое состояние показано на рис. 5.

На оси абсцисс дается температура процесса, а на оси ординат — процент перехода V_2O_3 в кислоторастворимую форму за 15, 30, 45 и 60 минут. Как было отмечено выше, при повышении температуры увеличивается переход V_2O_3 в лимоннорастворимую форму.

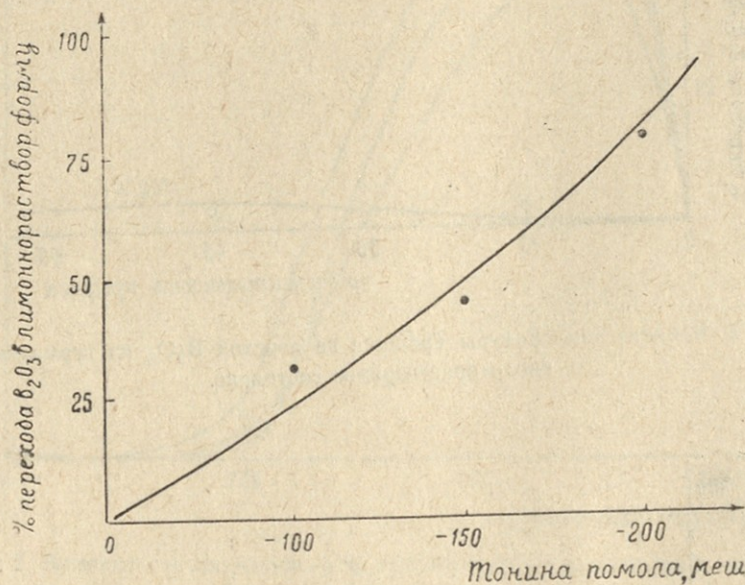


Рис. 5. Влияние температуры на переход V_2O_3 из турмалина в кислоторастворимое состояние.

На рис. 6 показано влияние степени тонины помола спека от — 100 меш. до — 200 меш. на переход V_2O_3 в лимоннорастворимую форму. Опыты проведены при температуре спекания 900—950°C.

Как видно из рисунка 6, на степень перехода V_2O_3 в лимоннорастворимую форму существенное влияние оказывает тонина помола спека: чем тоньше помол, тем выше процент перехода. Оптимальной тониной помола принято измельчение до — 200 меш.

Установление процента перехода V_2O_3 в лимоннорастворимую форму производится в строго определенных условиях при встряхивании навески спека в 2%-ном растворе лимонной кислоты в течение 30 минут.

Результаты по изучению влияния встряхивания спека в лимонной кислоте в интервале от 30 до 120 минут и нагревании от 30° до 90°C показаны на рис. 7, откуда следует, что эти факторы незначительно вли-

яют на переход бора в лимоннорастворимую форму. Исходя из этого, строго определенных условий соблюдать не требуется.

Таким образом, проведенное исследование дало возможность установить режим разрушения молекулы турмалина изучаемого месторож-

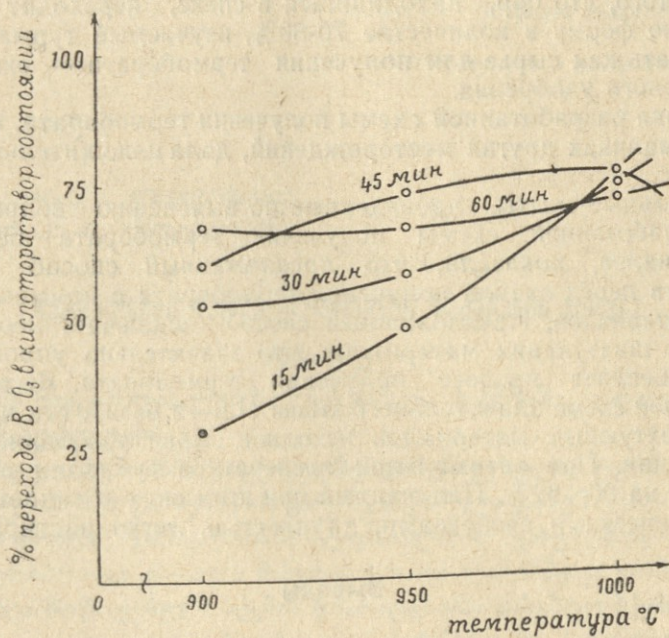


Рис. 6. Влияние тонины помола спека на переход V_2O_3 в лимоннорастворимую форму.

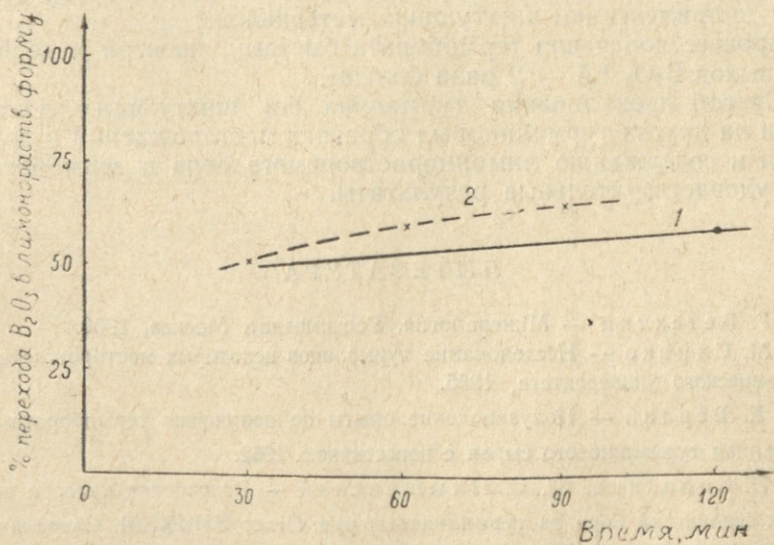


Рис. 7. Влияние времени встряхивания и нагревания на переход V_2O_3 из спека в лимоннорастворимую форму.

дения методом термической обработки без применения шихтующих материалов. При выработанных оптимальных условиях почти весь бор,

находящийся в турмалине, переходит в кислоторастворимую форму. Это, по-видимому, объясняется изменением кристаллической решетки в процессе прокаливании, в результате которого происходит образование соединения типа кальций-борат и кремневого ангидрида.

Ввиду того, что бор, находящийся в спеке, переходит в лимоннорастворимую форму в количестве 70-80%, изучаемый турмалин можно рекомендовать как сырье для получения термобората — высокоэффективного борного удобрения.

Проверка разработанной схемы получения термобората, произведенная на турмалинах других месторождений, дала положительные результаты.

Специальные опыты, проведенные по выяснению вопроса пригодности разработанной схемы получения термобората без шихтующих материалов, показали, что предложенный способ имеет ряд преимуществ перед схемой получения термобората с применением шихтующих материалов. Предложенный способ исключает необходимость применения шихтующих материалов, что значительно упрощает, ускоряет и удешевляет процесс получения термобората. Выход B_2O_3 по предложенной схеме значительно больше (1,5—2 раза), так как при применении шихтующих материалов исходное сырье разбавляется карбонатом кальция. При оптимальной температуре турмалин вскрывается за 15 минут на 90—92%. Полученный при этом спек обладает хорошими физико-химическими свойствами, хрупкостью, легко растирается.

Выводы

1. Предложен новый способ вскрытия турмалина прокаливанием без шихтующих материалов.
2. Показано преимущество разработанного способа перед существующим — с применением шихтующих материалов:
 - а) процесс получения термобората быстрый, простой и дешевый;
 - б) выход B_2O_3 1,5 — 2 раза больше.
3. Способ прокаливании турмалина без шихтующих материалов проверен на других турмалиновых образцах месторождений и по вскрываемости и содержанию лимоннорастворимого бора в термоборате получены удовлетворительные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Бетехтин — Минералогия, Госхимиздат. Москва, 1950.
2. М. М. Сливко — Исследование турмалинов некоторых месторождений СССР, Изд-во Львовского университета, 1955.
3. Л. Е. Берлин — Полузаводские опыты по получению термобората (удобрений) спеканием турмалинового сырья с известняком. 1962.
4. А. Н. Сорокина, Ю. С. Плышевский — Разработка способа получения фтористых соединений бора из турмалиновых руд, Отчет УНИХИМ, Свердловск, 1954.
5. В. С. Волков, Г. В. Уставщикова — Разработка метода извлечения бора из природных рассолов, буровых вод и твердого минерального сырья, Отчет ГИПХ, Ленинград, 1959.

6. Л. Е. Берлин — Химия и технология процессов переработки отечественных боросодержащих руд. Докторск. диссертация, Москва, 1946.

7. Т. Г. Мацаберидзе, И. Д. Шукакидзе, И. Ф. Войцеховская — Исследование турмалиновых пород с целью извлечения из них бора. Отчет. Тбилиси, 1964 г.

Кафедра аналитической химии

(Поступило в редакцию 21. XI. 1966)

თ. მაცაბერიძე, ნ. ვოიცეხოვსკაია

დ. ლომინაძე, ც. დოლინჯიშვილი

ტურმალინის დაშლა მლღობების დამატების გარეშე

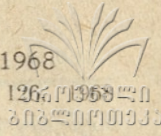
რეზიუმე

ნაშრომში მოყვანილია ტურმალინის ხსნად ფორმაში გადაყვანის ახალი გზების გამონახვის ცდები.

ჩატარებული მუშაობის საფუძველზე დამუშავებულია ტურმალინის დაშლის სქემა მლღობების გამოყენების გარეშე თერმული დამუშავების გზით.

40 — 60 წუთის განმავლობაში ტურმალინის გახურებით მასში მყოფი ბორი რაოდენობრივად გადადის მინერალურ და ლიმონიტურ ფორმაში.

ნაჩვენებია მოწოდებული სქემის უპირატესობა არსებულ სქემასთან შედარებით, რომელიც მდგომარეობს პროცესის სისწრაფეში, სიმარტივესა და სიი-აფეში, მასთან გამოსავალი B_2O_3 -ის მიმართ 1,5—2,0-ჯერ მეტია.



თ. მაცაბერიძე

ა. ჟღენტი, ი. ნანაძე

გურმალინის შესწავლა ტურმალინის შემთხვევაზე

ბორის შემცველი მადნების ახალი საბადოების გამოვლინება და მისი შესწავლა, როგორც ბორის პროდუქტების მისაღები ნედლეულის ბაზა, დღეისათვის მეტად სერიოზულ და აქტუალურ ამოცანას წარმოადგენს.

საბჭოთა კავშირი, სხვა ქვეყნებთან შედარებით, ბორის შემცველი მდიდარი საბადოების სიმცირეს განიცდის, ხოლო ღარიბ საბადოთა დაუშრეტელ წყაროს წარმოადგენს.

ცნობილია, რომ ბორის შემცველი სილიკატები და ალიუმოსილიკატები (დათოლიტი, დანბურიტი, ტურმალინი), რომლებშიც ბორის ანჰიდრიდის შემცველობა ძალზე მცირე პროცენტს შეადგენს, პირველად საბჭოთა კავშირში აღმოაჩინეს. ასეთი მადნების რამდიდრება (კავკასიის დათოლიტის მადნები) და მათი დაშლა, ხსნად მდგომარეობაში გადაყვანა (ტურმალინი, დანბურიტი) დიდ სიძნელებთანაა დაკავშირებული, რაც განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს ტურმალინის მადნების მიმართ, სადაც თვით მონომინერალიც კი ბორის ანჰიდრიდს შეიცავს ძალზე მცირე რაოდენობით (B_2O_3 8—11%). ამიტომ ასეთი მადნების გადამუშავება ხელსაყრელი იქნება მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ მოხერხდება მათი კომპლექსური გადამუშავება.

ერთ-ერთი ახალი საბადოს ტურმალინების მავალითზე ჩატარდა წინასწარი ძიებითი ცდები, რომელთა მიზანი იყო ტურმალინიანი ლაზრები მადნების გამდიდრება და მისგან ბორის პროდუქტების მიღება [1]. ამ მიმართულებით ჩატარებულმა მუშაობამ დაგვანახა, რომ აღნიშნულ საბადოს ტურმალინის მადნების გამდიდრება ძალზე ადვილია, რის საფუძველზე მიიღება ბორის ანჰიდრიდის მაღალი შემცველობის კონცენტრატები (B_2O_3 = 7,5—7,9%), მეორე მხრივ ნაჩვენებია იყო, რომ მათი მაღალ ტემპერატურაზე გახურებით მდნობების გარეშე ტურმალინი გადადის მინერალურ და ლიმონიტავაში ხსნად ფორმაში. ეს გარემოება განბდა საფუძველი იმისა, რომ ტურმალინის კონცენტრატები გამოყენებულიყო სოფლის მეურნეობაში მაღალ ეფექტურ სასუქად.

აღნიშნული საბადოს საწყისი ნიმუშების გეოლოგიური, მინერალური და პეტროგრაფიული შესწავლის საფუძველზე დადგენილ იქნა ზოგიერთი იშვიათი ელემენტის (Li, Ru, Cs, Zr) არსებობა ამ მადნებში, რაც დადასტურდა სპექტრალური ანალიზის მონაცემებით. ეს გარემოება საგულისხმოდ ხდიდა



ხსენებულ საბადოს ტურმალინების კომპლექსურად გადამუშავებისას რასაც შესაძლოა დიდი პრაქტიკული შედეგები მოყვეს.

ჩვენი კვლევის ობიექტი—ტურმალინის მადნები იმყოფება ქიმიური და გეოლოგიური შესწავლის პროცესში. ცირკონიუმის შემცველობის ზუსტი დადგენა ხდება პირველად ჩვენ მიერ, ამიტომ ასეთი რთული ობიექტებისათვის (როგორც ტურმალინის მადნებია) ანალიზის სქემის შერჩევა და დამუშავება მოითხოვს წინასწარ კვლევით მუშაობის ჩატარებას, როგორც ცირკონიუმის განსაზღვრის შესაფერისი მეთოდის შერჩევის, ისე ტურმალინის დაშლის სქემის შერჩევისათვის.

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, ამ შრომის მიზანს შეადგენდა ტურმალინის მადნებისა და მისი გამდიდრების პროდუქტებისათვის, აგრეთვე ტურმალინის მონომინერალისათვის ცირკონიუმის განსაზღვრის მეთოდის შერჩევა და შეძლებისდაგვარად ამ ელემენტის ზუსტი შემცველობის დადგენა ამ ობიექტში.

მასპერიმენტული ნაწილი

ჩვენ ხელთ იყო გამოსაკვლევი ტურმალინის მადნის საბადოს როგორც საწყისი ნიმუშები, ისე ამ ნიმუშებიდან მიღებული გამდიდრების პროდუქტები და მისგან დამზადებული მონომინერალი ტურმალინი. მათი სრული ქიმიური შედგენილობა მოცემული გვაქვს 1-ელ ცხრილში.

სპექტრალური ანალიზის მონაცემებიდან ჩანს, რომ Li, Ru, Cs, Zr საწყის ნიმუშებში იმყოფება ძალზე მცირე რაოდენობით, კონცენტრატებში კი მათი შემცველობა (განსაკუთრებით კი ცირკონიუმისა) რამდენადმე მეტია, ვიდრე საწყის ნიმუშში. რაც შეეხება მინერალ ტურმალინს, მასში სპექტრალურად აღმოჩენილია ლითიუმი, რუბიდიუმი და მანგანუმი; ცირკონიუმის შემცველობა კი დადასტურებული არ არის.

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარე, საქმე გვაქვს მცირე რაოდენობა ცირკონიუმის განსაზღვრასთან; ამიტომ მუშაობის პირველ ეტაპზე ძირითადი ყურადღება ექცეოდა მცირე რაოდენობა ცირკონიუმის განსაზღვრის მეთოდის შერჩევას იმ მხრივ, რომ შეგვესწავლა ტურმალინის მადნებში ცირკონიუმის განსაზღვრის ოპტიმალური პირობები.

ცირკონიუმის მცირე რაოდენობის განსაზღვრის მეთოდთა შორის ექსპერიმენტული შემოწმებისათვის შევარჩიეთ ორი მეთოდი:

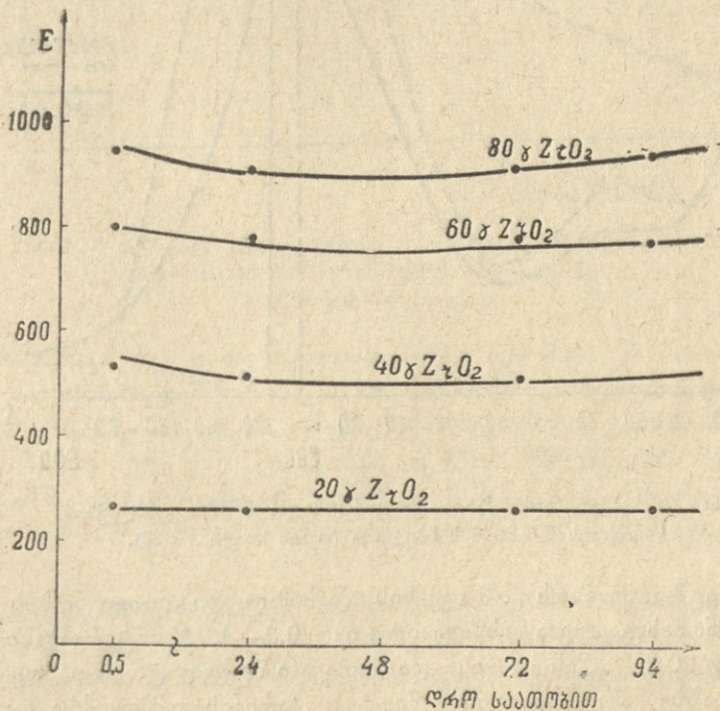
1. ალიზარინწითელის გამოყენებით [2];
2. არსენაზოს გამოყენებით [3].

ვამზადებდით ცირკონიუმის სტანდარტულ ხსნარს განსაზღვრული წონაკის პლატინის ტიგელში შეღობით პიროსულფატთან, რომლის ტიტრი შეადგენდა 100 გ/მლ ZrO_2 -ს.

წინასწარმა ექსპერიმენტულმა შემოწმებამ გვიჩვენა, რომ ცირკონიუმის განსაზღვრა ალიზარინწითელის გამოყენებით მოითხოვს დიდ დროს, რადგან ალიზარინთან ცირკონიუმის კომპლექსის მაქსიმალური შეფერვა მოითხოვს ზედმეტ ოპერაციებს, როგორცაა ხსნარების ვაცხელება სპეციალურ აბაზანაში, შემდეგ მისი ვაციება ოთახის ტემპერატურამდე და სხვა. ამასთან, შედეგები მიიღება არაგანმეორებადი. ამ მიზეზების გამო შესაძლებლად ვცანით

ტურმალინის შემცველი მადნის, მისი გამდიდრების პროდუქტებისა და სუფთა მინერალ ტურმალინის ქიმიური შედგენილობა

№ რიგზე	ნიმუშის დასახელება	კომპონენტების შემცველობა პროცენტობით								
		H ₂ O	ხურებით დანაკარგი	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	B ₂ O ₃	MnO
	ტურმალინის შემცველი მადანი									
1	გამდიდრების გარეშე	0,42	1,40	73,40	13,20	2,94	0,17	0,55	0,80	0,04
2	გამდიდრების შემდეგ კონცენტრაცი	0,23	1,72	36,48	20,10	13,30	11,02	3,57	7,55	0,20
3	სუფთა მინერალი (ტურმალინი)	0,10	2,60	36,50	32,15	7,00	6,50	2,20	9,87	0,20



ნახ. 1. ცირკონიუმ-არსენაზოს შეფერილი კომპლექსის სინათლის შთანთქმა დროის მიხედვით (ფენის სისქეა 20 მმ, უქვილტრი— ყვითელი).

ალიზარინის მეთოდი შეგვეცვალა არსენაზოს მეთოდით, მით უფრო რომ ამ მეთოდით შეიძლება უფრო დაბალი კონცენტრაციებით მუშაობა.

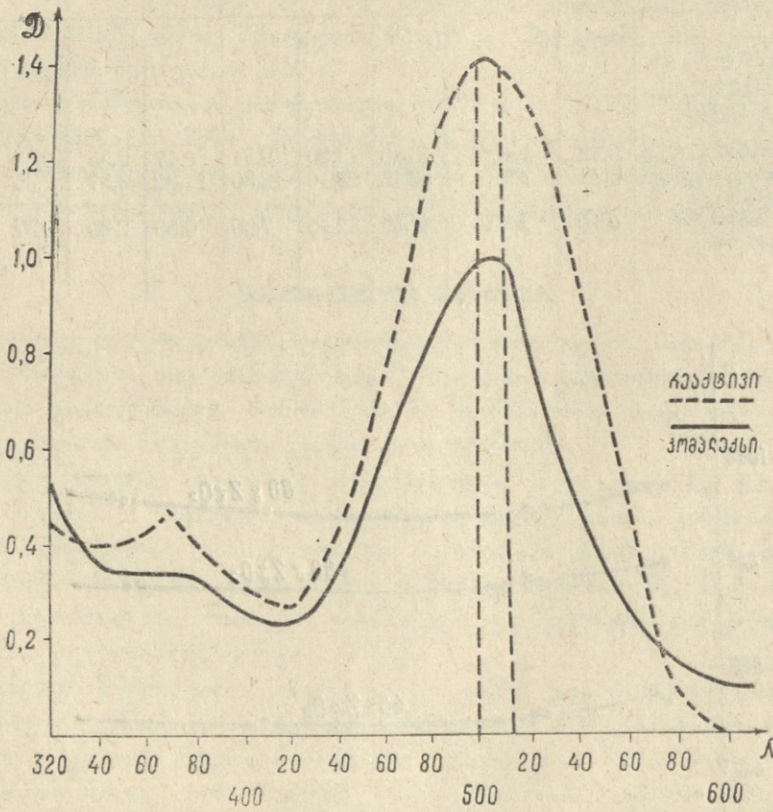
პირველ ცდებში არსენაზოთი ცირკონიუმის განსაზღვრისას დადგენილი იყო კონცენტრაციის საზღვრები, რომლის დროს პირდაპირი დამოკიდებულებ-



ქართული
საბჭოთაო
აკადემია

ბა არსებობს კონცენტრაციასა და ოპტიკურ სიმკვრივეს შორის კომპლექსი მდგრადია დროის მიხედვით (ნახ. 1).

სპექტროფოტომეტრულმა შესწავლამ გვიჩვენა, რომ რეაქტივ არსენაზოსა და ცირკონიუმთან მის კომპლექსს შუქშთანთქმის მაქსიმუმი აქვს ერთისა და იმავე სიგრძის ტალღაზე (500—520, ნახ. 2).



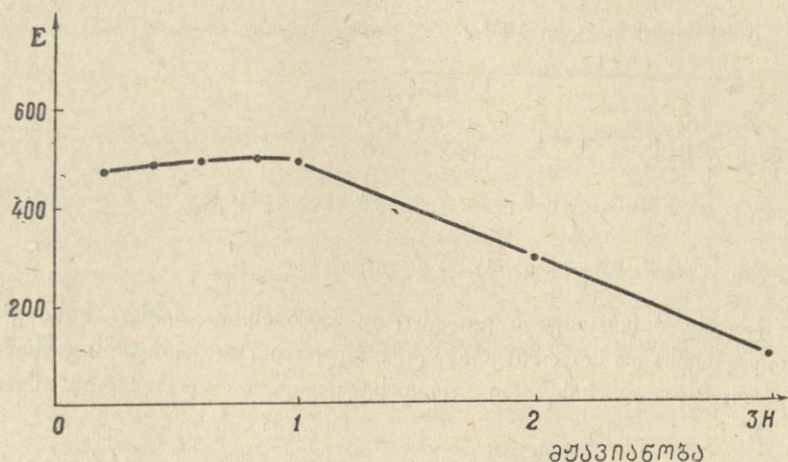
ნახ. 2. რეაქტივ არსენაზოსა და ცირკონიუმთან მისი კომპლექსის სინათლის შთანთქმის სპექტრი (ფენის სისქეა 10 მმ).

ცირკონიუმ-არსენაზოს კომპლექსის მაქსიმალური რაოდენობის წარმოქმნაზე მყავიანობის გავლენა შესწავლილი იყო 0,3—3,0N ინტერვალში მარილმყავას მიმართ 20 მმ ფენის სისქისა და ყვითელი შუქფილტრის გამოყენებისას. მე-3 ნახაზზე ნაჩვენებია ცირკონიუმ-ალიზარინის კომპლექსისა და მყავიანობას შორის დამოკიდებულება, საიდანაც ჩანს, რომ 0,3—1 N მყავიანობის პირობებში მიიღება კომპლექსის მაქსიმალური შეფერვა. მყავიანობის შემდგომი გაზრდით 1—3 N შეფერვის ინტენსივობა მკვეთრად ეცემა (ნახაზი 3).

ლიტერატურაში არ მოიპოვება მონაცემები იმის შესახებ, თუ როგორი წესით უნდა მოვახდინოთ ტურმალინის მადნების ან მისი კონცენტრატების დაშლა, როცა მასში იმყოფება ცირკონიუმი.

უკანასკნელ დროს ლიტერატურაში მოცემულია ცირკონიუმის შემცველი სილიკატების დაშლისათვის $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ -ის ნარევის გამოყენება [4]. როგორც ლიტერატურიდან ცნობილია და ჩვენმა ცდებმა დაადასტურა, სილიკატის დაშლის ეს ხერხი ტურმალინებისათვის ყოველად უვარგისია, რადგან ტურმალინი დაშლის ამ წესის გამოყენებისას სრულიად ხელშეუხებელი რჩება.

ჩვენ მიერ ნაჩვენებია იყო [1], რომ ტურმალინის თერმული დამუშავებისას $900-1000^\circ$ -ზე ხდება მისი დაშლა, რის შედეგად იგი გადადის როგორც

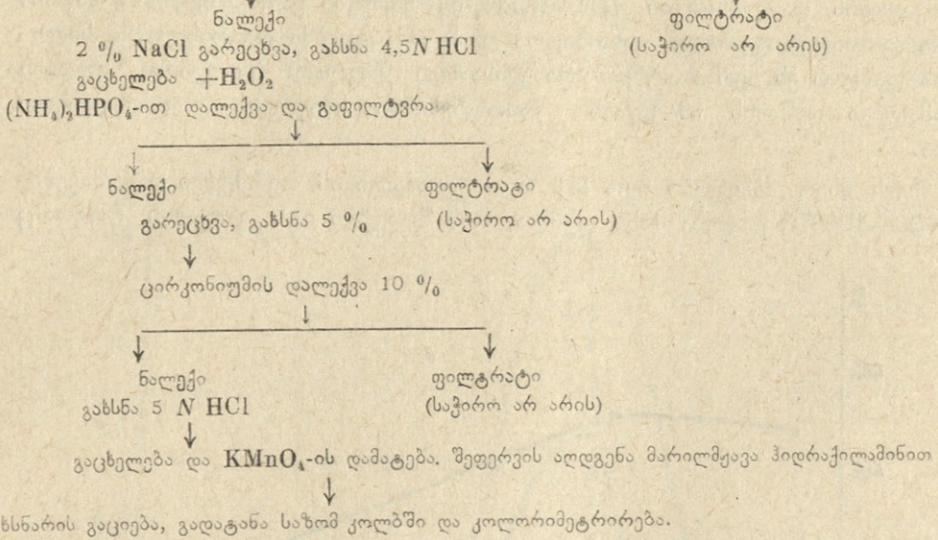
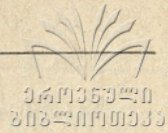


ნახ. 3. დამოკიდებულება ცირკონიუმ-არსენაზოს კომპლექსსა და არის მჟავიანობას შორის (ფენის სისქეა 20 მმ, შუქფილტრი — ყვითელი).

მინერალურ მჟავას, ისე ლითონის მჟავას ხსნად ფორმაში. ამ მთითების საფუძველზე, პლატინის ჯამში წონაკის $900-1000^\circ$ -ზე გახურებით და შემდგომი მისი $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ -ის ნარევიტ დამუშავებით მივალწით ტურმალინის სრულ დაშლას და ხსნად ფორმაში გადაყვანას. ამ გზით დამუშავების შედეგად მიღებულ ხსნარში ცირკონიუმი არ აღმოჩნდა მაშინაც კი, როდესაც იგი ხელოვნურად იყო შეტანილი, მიუხედავად ფტორიონის გულმოდგინედ გაძევებისა.

შემდეგ ცდებში გამოვიყენეთ დაშლის სხვა ხერხი, სახელდობრ, ბორაქსისა და სოდის ნარევთან შელლობა. შემდეგში ცირკონიუმს ესაზღვრავდით კოლორიმეტრულად, მისი წინასწარი ფოსტატური მეთოდით ხელისშემშლელი ელემენტებიდან დაშორების შემდეგ. ცდები ტარდებოდა შემდეგი სქემის მიხედვით:

ნიმუშის შელლობა $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{CO}_3$, შენალობის გახსნა ვაცხელებით, ვაცეხა, ვაფილტვრა.



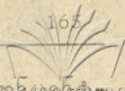
მე-2 ცხრილში მოცემული გვაქვს ტურმალინის მადნებსა, მისი გამლიდრების პროექტებსა და მონომინერალ ტურმალინში ცირკონიუმის განსაზღვრის შედეგები, რომელთა სისწორე დადასტურებულია დანამატის მეთოდით (ცხრილი 2).

ცხრილი 2

ცირკონიუმის განსაზღვრის შედეგები ტურმალინის მადნებში, მისი გამლიდრების პროექტებსა და მონომინერალში

№№ რიგზე	ნიმუშის დასახელება	წონაკი მგ	დამატებულია		მიღებულია %	
			γ	%	დამატებით	დამატების გარეშე
1	საწყისი ნიმუში № 1	250	—	—	—	0,01
2	"	"	100	0,04	0,05	—
3	ნიმუში № 1-ის კონცენტრატი	"	—	—	—	0,27; 0,25
4	"	250	0,10	0,38	—	0,23
5	ნიმუში № 2-ის კონცენტრატი	"	—	—	—	0,18; 0,19; 0,17
6	"	250	0,10	0,27	—	0,17
7	ტურმალინის კონცენტრატი №3	"	—	—	—	0,21; 0,25; 0,20
8	"	250	0,10	0,30	—	0,20
9	საბოლოო კონცენტრატი № 3	"	—	—	—	0,20
10	"	250	0,10	0,35	—	0,29
11	კონცენტრატი № 27	250	—	—	—	0,25
12	"	250	0,10	0,31	—	0,23
13	მონომინერალი ტურმალინი	"	—	—	—	0,21
14	"	250	0,10	0,08	—	ნაპოვნი არ იყო

როგორც მე-2 ცხრილის შედეგებიდან ჩანს, ცირკონიუმი დიდი რაოდენობით იმყოფება ტურმალინის კონცენტრატებში, როცა საწყის ობიექტის ნიმუში, ისე როგორც მინერალ ტურმალინში, იგი აღმოჩენილი არ იყო. ამ



ცდებიდან შეიძლება გამოვიტანოთ ის დასკვნა, რომ ტურმალინის კონცენტრაცია რატი შეიძლება განვიხილოთ როგორც ცირკონიუმის კონცენტრაცია მეტად საგულისხმოს ხდის ბორისა და ცირკონიუმის მისაღებად ტურმალინის მადნის კომპლექსური გადამუშავების საკითხს.

ის ფაქტი, რომ მინერალი ტურმალინი არ შეიცავს ცირკონიუმს, მიგვითითებს იმ გარემოებაზე, რომ ცირკონიუმი არ შედის ჩვენ მიერ შესწავლილი ტურმალინის მოლეკულის სტრუქტურაში და იმყოფება დამოუკიდებელი მინერალის სახით. ეს მოსაზრება დასტურდება აგრეთვე მინერალოგიური და პეტროგრაფიული ანალიზის საფუძველზე, რომელთა მონაცემების მიხედვით ამ ობიექტში აღწერილია დამოუკიდებელი მინერალი ცირკონის არსებობა [1].

დასკვნები

შესწავლილია ტურმალინის მადნების, მისი გამდიდრების პროდუქტებისა და მინერალ ტურმალინში ცირკონიუმის განსაზღვრის ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდის გამოყენების შესაძლებლობა.

2. ნაჩვენებია, რომ ცირკონიუმ-არსენაზოს შეფერილი კომპლექსი წარმოიქმნება სწრაფად, მდგრადია ღროის მიხედვით, მჟავიანობის გაზრდით შეფერვის ინტენსივობა მცირდება და რეაქტივ არსენაზოსა და ცირკონიუმ-არსენაზოს შეფერილი კომპლექსის შთანთქმის მაქსიმუმი ერთსა და იმავე სიგრძის ტალღაზე იმყოფება.

3. შესწავლილია ტურმალინის ხსნად ფორმაში გადაყვანის სხვადასხვა სქემა ცირკონიუმის მიღების თვალსაზრისით. დადგენილია, რომ ყველაზე საუკეთესო შედეგი მიიღება ბორაქსისა და სოდის ნარევეთან შეღობისას (ტექსტში მოცემული სქემის მიხედვით).

4. ტურმალინის მადნებისა და მისი გამდიდრების პროდუქტებში პიოველადაა ნაჩვენები ცირკონიუმის განსაზღვრის შესაძლებლობა ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდით—ცირკონარსენაზოს კომპლექსის სახით.

5. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ტურმალინის კონცენტრატებთან ცირკონიუმის დაგროვება შეიძლება საფუძველი გაზდეს ამ ორი (ბორისა და ცირკონიუმის) მეტად საჭირო ელემენტის მისაღებად ტურმალინის მადნის კომპლექსური გადამუშავებისათვის.

ლიტერატურა

1. И. Д. Шукакидзе, Р. Г. Мацаберидзе, И. Ф. Войцеховская—Исследование турмалиновых пород с целью извлечения из них бора. Научно-исследовательский отчет, Тбилиси, 1964 г.

2. Л. И. Кононенко, С. И. Полуэктов—Ж. „Заводская лаборатория“, 25, 1050 (1959).

3. В. И. Кузнецов, Л. М. Буранова, Г. М. Матросова—Ж. „Заводская лаборатория“, 22, 106 (1956).

4. А. К. Бабко, В. Г. Василенко—Ж. „Заводская лаборатория“, 6, 640 (1961)

ანალიზური ქიმიის კათედრა

(შემოვიდა რედაქციაში 25.XI.1966 წ.).

Т. Г. МАЦАБЕРИДЗЕ
К. А. ЖГЕНТИ, И. В. НАНАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ТУРМАЛИНА НА СОДЕРЖАНИЕ ЦИРКОНИЯ

Резюме

В работе изложены результаты по исследованию турмалиновых руд, концентратов и минерала турмалина на содержание циркония.

Показана возможность определения циркония фотоколориметрическим методом с применением реактива арсеназо, дающего окрашенный комплекс.

Для разложения трудновскрываемого турмалинового сырья, содержащего цирконий, применено сплавление смеси с бурой и содой.

На основании проведенных исследований дана схема анализа определения циркония в изучаемых турмалинах методом применения сплавления с последующим фотоколориметрическим определением циркония в виде окрашенного комплекса с арсеназо.

Высказано соображение о комплексной переработке турмалина вследствие концентрирования бора и циркония в турмалиновых концентратах.

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, И. Т. КЛИМОВ

О СОДЕРЖАНИИ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ НА ТЕРРИТОРИИ ГРУЗИНСКОЙ ССР

Распространяя на атмосферные воды принцип И. Ноддака [1] о вездесущности химических элементов, можно предположить, что в них содержатся многие элементы. Однако, ввиду ультрамалых концентраций, обнаруженные в атмосферных осадках элементы пока не превышают трех десятков. Особенно скудны сведения о тяжелых металлах.

Ограниченность данных не дает возможности судить о роли атмосферных осадков в миграции тяжелых металлов, в формировании микрохимического состава поверхностных вод и почв.

Нами изучалось содержание ряда металлов в атмосферных осадках некоторых пунктов Западной Грузии. Пробы были собраны в течение 1959—1960 годов стеклянным прибором, конструкция которого и методика сбора осадков практически исключали внешнее загрязнение. До анализов пробы хранились в стеклянных баллонах (10л) с притертыми пробками.

Концентрирование проводилось путем выпаривания проб в жаростойких стаканах, защищенных от запыления. Предварительно пробы подкислялись дважды перегнанной соляной кислотой.

Тяжелые металлы определялись по методике, описанной И. Т. Климовым и В. Я. Еременко [2].

Одновременно с пробами осадков были проанализированы 4 пробы бидистиллята, которые хранились и обрабатывались в аналогичных с пробами осадков условиях. Полученные результаты использовались в качестве поправок на загрязнения.

Элементы Ag, Co, Mo, Sn, Ti и V в пробах атмосферных осадков обнаружены не были.

Как следует из данных (табл. 1), содержание тяжелых металлов в атмосферных осадках довольно стабильное как в пространстве, так и во времени. Причиной этого, по-видимому, является продолжительный период сбора отдельных проб. Поэтому для данного пункта их можно считать за средние величины.

Несмотря на малочисленность наших данных, можно констатировать, что в атмосферных осадках содержатся те же тяжелые металлы, что и в других видах природных вод. Порядок содержания тяжелых металлов совпадает с



**Содержание тяжелых металлов в атмосферных осадках
на территории Грузинской ССР**

№№	Где взята проба	Когда взята проба	Объем пробы в л	мкг/л					
				Ni	V	Mn	Cu	Al	Fe
1	Кутаиси	лето, 1959	10	0,2	0,2	1,4	0,7	1,4	3,1
2	"	весна, 1960	12	0,2	0,2	0,1	1,7	5,5	6,1
3	"	лето, 1960	8	0,3	0,2	0,4	1,2	5,1	3,5
4	Чаква	осень, 1959	10	0,1	0,1	1,4	1,2	1,7	3,5
5	"	лето, 1960	10	0,2	0,2	0,1	1,3	6,8	5,6
6	Местиа	лето, 1960	10	0,2	0,2	0,4	1,1	3,5	3,8
среднее				0,2	0,2	0,6	1,2	4,0	4,2

декадами распространения элементов в земной коре [3]. Исключение составляет медь, повышенное содержание которой легко объяснимо массовым употреблением медного купороса в виноградарских районах Грузии. С листьев винограда в благоприятных условиях соединения меди могут попадать в атмосферу. Источниками металлов могут быть почвы, продукты выветривания горных пород и соли морского происхождения, содержащие определенное количество тяжелых металлов [3, 4, 5].

В атмосферных осадках не исключено наличие мельчайших частиц космического происхождения. Последние в значительном количестве поступают на земную поверхность и содержат ряд тяжелых металлов (Fe, Ni, Co, Mn, Cu и др.) [6]. Эти частицы не гигроскопичны и не пригодны в качестве ядер конденсации, но могут быть захвачены атмосферными осадками.

С учетом количества выпавших осадков был произведен ориентировочный расчет количества тяжелых металлов, приносимых с атмосферными осадками (табл. 2). Полученные величины небольшие, но все же могут играть значительную роль в процессах почвообразования и формирования поверхностных вод.

Таблица 2

**Количество тяжелых металлов, ежегодно приносимых
атмосферными осадками**

№№	Пункт	Колич. осадков в мм	кг/км ²					
			Ni	V	Mn	Cu	Al	Fe
1	Кутаиси	1252	0,27	0,24	0,75	1,44	4,80	5,07
2	Чаква	2504	0,37	0,37	1,87	3,12	10,62	11,25
3	Местиа	1500	0,30	0,30	0,60	1,65	5,25	5,70
среднее			0,31	0,30	1,07	2,07	6,89	7,34

По произведенным нами расчетам в бассейн р. Риони ежегодно с атмосферными осадками поступает 28—30 т меди, что составляет около



50% количества. уносимого рекой за тот же период (53 т [7]).
 примера явствует, что роль атмосферных осадков в миграции тяжелых металлов значительна и нельзя пренебречь ими в геохимических, гидрохимических и почвообразовательных процессах.

При составлении баланса микроэлементов в почвах следует иметь в виду, что определенная часть тяжелых металлов, содержащихся в атмосферных осадках, местного, континентального происхождения и ее участие в круговороте веществ носит локальный характер.

Выводы

Приведены данные по содержанию ряда тяжелых металлов (Ni, V, Cu, Mn, Al, Fe) в атмосферных осадках на территории Грузинской ССР. Рассчитано ориентировочное количество этих элементов, мигрирующих с атмосферными осадками.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Нодлак—Успехи химии, VI, вып. 3, 380—393, 1937.
2. И. Т. Климов, В. Я. Еременко— Гидрохимические материалы, XXXI, 1961, 191—196.
3. А. П. Виноградов—Геохимия, № 7, 1962, 555—571.
4. А. П. Виноградов—Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах, АН СССР, 1957.
5. О. А. Алекни—Основы гидрохимии, Гидрометиздат, 1953.
6. H. Petersson—Nature, v. 181, № 4605, 330, 1958.
7. Г. С. Коновалов—ДАН СССР, т. 129, № 4, 1959, 912—915.

Кафедра аналитической химии ТГУ,
 Гидрохимический институт,
 г. Новочеркасск

(Поступило в редакцию 26.XI.1966).

ბ. სუპატაშვილი, ი. კლიმოვი

საქართველოს სსრ ატმოსფერულ ნალექებში ზოგიერთი მძიმე მეტალის შემცველობის შესახებ

რეზიუმე

დადგენილია, რომ Ni, V, Cu და Mn რაოდენობა ატმოსფერულ ნალექებში საშუალოდ შეადგენს 0,2—1,2 მკგ/ლ; შედარებით მეტია Al და Fe რაოდენობა (4,0—4,2 მკგ/ლ).

ვაანგარიშებულია ატმოსფერული ნალექების მიერ მიგრირებული მიკროელემენტების რაოდენობა და ნაჩვენებია ნალექების მნიშვნელოვანი როლი გეო- და ჰიდროქიმიურ პროცესებში.

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ

ГИДРОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ НА ТЕРРИТОРИИ ГРУЗИНСКОЙ ССР

Атмосферным осадкам принадлежит важное место в гидросфере. В атмосфере ежегодно находится в круговороте огромное количество воды— $4,72 \cdot 10^5$ км³ [1], что вместе с ледниковой и речной водой является основным запасом пресной воды на Земле.

Атмосферные осадки являются первыми малоизученными ступенями длинного пути формирования химического состава природных вод—от зоны активного водообмена до зоны застойного режима.

Исследование химического состава осадков необходимо для освещения ряда вопросов не только гидрохимии, но и других смежных дисциплин: геохимии и почвоведения (выветривание, миграция веществ), метеорологии и геофизики (образование осадков, природа ядер конденсации), курортология и санитарии (аэрозоли, состав атмосферы) и др.

По исследованию химического состава осадков проделана большая работа, особенно в период второго МГГ. Однако пока что имеются и пробелы: нет систематических данных о химическом составе осадков во многих районах; фактический материал еще недостаточен для освещения некоторых вопросов формирования химического состава атмосферных осадков, а некоторые выводы, сделанные на основе малочисленных данных, неудовлетворительны.

В Грузинской ССР, в одной из богатейших гидроресурсами республик, химическое исследование осадков не было проведено. В нашей работе мы постарались по возможности восполнить этот пробел.

Для гидрохимической характеристики осадков ГССР, ввиду большого разнообразия географических и климатических условий, необходимо было создать густую сеть станций наблюдений.

В 1956—1963 гг. в 23 пунктах ГССР нами было собрано 768 проб осадков. Часть их (545) собрана синхронно в 12 основных пунктах ГССР, в период с V. 1959 г. по IX.1960 г., с помощью работников гидрометслужбы. 100 проб взяты в летние месяцы в прибрежных и горных районах во время экспедиционных работ. Наибольшее количество проб собрано в Тбилиси (113) и Кутаиси (181) с 1956 по 1961 гг.

Пробы атмосферных осадков собирались с помощью специального стеклянного прибора (рис. 1).

На основе данных, полученных методом химического анализа, рассчитан среднехимический состав осадков (табл. 2) и экстремум ионов в осадках (табл. 1).

Среднее значение $\Sigma\text{и}$ осадков в ГССР, по нашим данным, составляет 13,8 мг/л (экстремум для отдельных пунктов—6,0—35,9 мг/л, табл. 2). В индивидуальных пробах значение $\Sigma\text{и}$ колеблется в широких пределах (1,1—193,1 мг/л, табл. 1), однако в подавляющем большинстве случаев—в 84%— $\Sigma\text{и} \leq 20$ мг/л, а в 60% $\Sigma\text{и} \leq 10$ мг/л. Незначительно количество проб, в которых $\Sigma\text{и} \geq 50$ мг/л (2,7%). Такую аномальную минерализацию имеют грязевые осадки [1].

Географическое распределение $\Sigma\text{и}$ осадков над территорией ГССР неравномерное. В осадках прибрежных районов Черного моря $\Sigma\text{и} \approx 9$ —10 мг/л. В районе сухого климата (Восточная Грузия) ее значение повышается до 15 мг/л. Между этими районами наблюдается наименьшее значение $\Sigma\text{и} = 7$ мг/л. В осадках горных районов $\Sigma\text{и}$ повышена и ≥ 20 мг/л (рис. 2).

Многолетнее наблюдение над $\Sigma\text{и}$ осадков в Тбилиси и Кутаиси показало, что ее среднегодовое значение не претерпевает больших изменений, но все же с течением времени заметна тенденция к уменьшению (табл. 3). Вероятно это—следствие благоустройства и улучшения санитар-

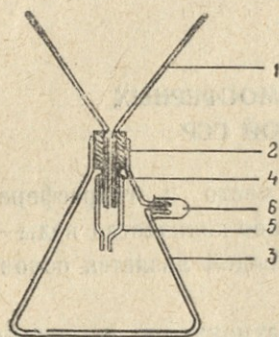


Рис. 1. Прибор для сбора осадков:

- 1—стеклянная воронка $d=24$ см, 2—4—резиновые пробки, 3—3 л колба Бунзена, 5—стеклянный фильтр № 1, 6—колпачок.

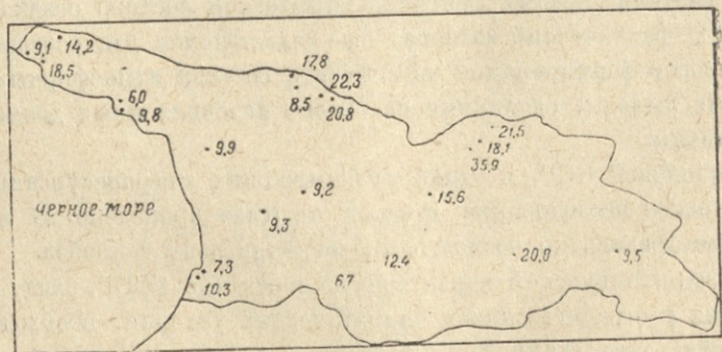


Рис. 2. Распределение $\Sigma\text{и}$ осадков на территории ГССР.

ных условий в городах. За этот же период установлено уменьшение загрязненности атмосферы в г. Тбилиси [2].

В осадках ГССР в широких пределах меняется содержание главных ионов и биогенных веществ (табл. 1—2). Особенно большая амплитуда колебания наблюдается у HCO_3^- , SO_4^{2-} и Ca^{2+} . Сравнительно стабильно

Химический состав атмосферных осадков на территории ГССР
(пределы изменения)

Пункты	рН		Na ⁺		Mg ⁺⁺		Ca ⁺⁺		Cl ⁻		SO ₄ ⁼⁼		HCO ₃ ⁻		NO ₃ ⁻		NH ₄ ⁺		Σn	
	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.	мин.	макс.
Хеврани	5,15	7,30	0,01	3,90	0,11	1,94	0,18	4,55	0,35	10,54	1,12	7,60	0,30	10,50	0,00	2,50	0,00	2,70	4,06	35,67
Чакви	4,35	6,80	0,00	4,32	0,04	0,79	0,10	14,25	0,11	5,70	0,50	19,40	0,00	24,30	0,00	1,96	0,00	1,36	1,53	63,76
Сухуми	4,80	6,45	0,00	2,85	0,03	1,00	0,15	2,60	0,03	1,99	0,88	8,20	0,00	7,80	0,04	1,30	0,00	1,46	1,21	20,78
Гали	5,40	6,95	0,00	2,16	0,08	1,36	0,41	3,90	0,06	2,93	0,88	6,20	0,00	13,20	0,00	1,82	0,00	1,45	2,14	28,26
Абастумани	4,55	6,80	0,00	2,39	0,00	0,57	0,21	8,10	0,04	2,47	0,40	4,50	0,00	23,10	0,00	0,84	0,00	1,06	1,07	35,66
Местиа	5,10	7,05	0,00	6,64	0,05	1,80	0,10	4,65	0,03	6,32	0,88	16,00	0,00	16,80	0,00	2,60	0,00	1,76	1,36	43,08
Ледн. Сванети	5,50	6,70	0,11	7,70	0,08	2,74	0,85	3,60	0,08	2,70	0,96	11,60	3,40	25,50	—	—	—	—	9,28	51,53
Казбеги	4,30	7,55	0,07	15,62	0,11	2,13	0,26	35,50	0,08	9,91	1,52	18,50	0,00	90,90	0,00	1,32	0,00	1,40	2,95	151,19
Крест. перевал	4,30	7,00	0,23	12,76	0,14	2,97	0,33	45,10	0,24	10,70	0,96	12,16	0,91	135,00	0,00	3,00	0,00	2,58	4,90	193,11
Гурджаани	5,15	6,85	0,00	3,90	0,00	0,37	0,20	3,90	0,02	3,12	0,00	10,30	0,00	10,30	0,04	1,06	0,00	1,30	1,93	22,88
Самтредиа	4,50	6,90	0,00	2,92	0,06	1,15	0,16	2,68	0,15	1,02	2,40	7,04	0,00	8,70	0,00	1,72	0,00	2,12	4,02	21,22
Цхинвали	5,95	8,00	0,00	2,88	0,07	1,33	0,32	16,30	0,07	1,56	1,40	9,68	0,12	38,00	0,06	1,16	0,00	1,67	2,27	65,95
Кутаиси	3,10	7,00	0,00	38,50	0,00	1,82	0,17	30,50	0,07	8,62	0,48	21,60	0,00	92,20	0,00	3,32	0,00	6,42	1,50	141,90
Тбилиси	3,15	8,05	0,00	7,73	0,00	8,50	0,45	32,50	0,00	10,50	1,60	64,80	0,00	51,50	0,00	2,40	0,00	5,00	3,08	181,80
ГССР	3,10	8,05	0,00	38,50	0,00	8,50	0,10	45,10	0,00	10,70	0,00	64,80	0,00	135,00	0,00	3,32	0,00	6,42	1,07	193,11

Средний химический состав атмосферных

Пункты	Расположение пункта		Количество проб	рН	мг/л		
	Расстояние от моря (км)	Абсолютная высота (м)			Cl	SO ₄ ^{''}	HCO ₃ [']
Хеивани	0,25	4	32	6,0	1,39	3,18	2,04
Гантиади	0,25	20	12	5,5	2,51	3,47	1,24
Келасури	0,3	12	6	5,6	1,68	2,95	2,31
Гагра	0,4	5	5	6,5	1,94	4,90	7,16
Чакви	0,5	34	67	5,3	1,14	2,83	1,10
Сухуми	1,5	52	35	5,3	0,51	2,72	1,06
Гали	18	64	24	6,0	0,76	2,74	3,71
Абастумани	87	1263	45	5,3	0,33	1,82	2,76
Местиа	110	1479	63	5,7	0,54	2,02	3,60
Бакуриани	147	1703	4	6,1	1,26	1,08	6,75
Авадхара	40	1720	3	5,2	1,08	2,21	6,95
Казбеги	252	1747	15	5,2	1,44	4,46	9,87
Сиони	245	1830	13	6,2	0,42	2,49	2,07
Чалаати	117	1850	4	6,3	1,03	3,26	8,73
Коби	240	1987	12	5,8	1,64	2,16	9,21
Халде	123	2250	3	6,0	1,20	1,80	12,86
Адиши	126	2250	6	6,2	1,15	4,27	11,38
Крестовый перевал	233	2380	40	5,9	1,86	3,51	21,34
Гурджаани	334	415	38	5,7	0,33	2,83	3,65
Самтредиа	52	26	23	4,7	0,43	3,87	2,53
Цхинвали	183	871	24	6,4	0,45	3,57	7,54
Кутаиси	82	150	181	4,7	0,76	4,13	1,64
Тбилиси	252	450	113	5,1	1,06	7,14	6,26
Грузинская ССР			768	5,4	1,08	3,19	5,90

осадков на территории Грузинской ССР

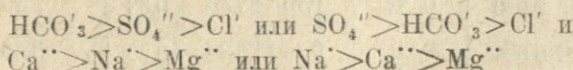
мг/л								Индекс по О. А. Алекину
NO ₂	NO ₃	P	NH ₄	Na	Ca	Mg	Σи сумма глав- ных ионов	
0,065	0,56	—	0,48	0,93	0,90	0,65	9,09	S _{II} ^{Mg}
—	—	—	—	1,42	1,13	0,55	10,32	SCl _{III} ^{Na}
0,025	0,40	—	0,03	1,34	1,19	0,35	9,82	S _{II} ^{CaNa}
0,027	0,82	—	1,10	1,10	1,60	1,78	18,48	C _{III} ^{Mg}
0,001	0,25	0,012	0,21	1,00	0,95	0,23	7,25	S _{II} ^{Ca}
0,000	0,38	0,015	0,23	0,81	0,69	0,23	6,02	S _{II} ^{NaCa}
0,001	0,56	0,010	0,28	0,75	1,61	0,32	9,89	C _{II} ^{Ca}
0,001	0,15	0,026	0,16	0,44	1,14	0,20	6,69	C _{II} ^{Ca}
0,001	0,35	0,029	0,21	1,19	0,83	0,28	8,46	C _{II} ^{Ca}
0,006	0,30	0,034	0,24	1,06	1,98	0,29	12,42	C _{II} ^{Ca}
0,010	0,39	—	0,31	2,56	1,17	0,25	14,22	C _{II} ^{Na}
0,002	0,43	0,047	0,47	2,44	3,28	0,31	21,80	C _{II} ^{Ca}
0,024	1,47	—	0,63	0,90	1,45	0,19	7,52	S _{II} ^{Ca}
—	—	0,028	—	1,89	2,41	0,46	17,78	C _{II} ^{Ca}
—	—	—	0,72	3,75	1,06	0,32	18,14	C _{II} ^{Na}
—	—	—	—	1,95	1,55	1,46	20,82	C _I ^{Mg}
—	—	—	—	2,42	1,63	0,49	22,34	C _{II} ^{MgNa}
0,006	0,67	0,055	0,79	2,82	5,33	1,05	35,91	C _{II} ^{Ca}
0,002	0,26	0,018	0,34	1,48	0,99	0,17	9,45	CS _{II} ^{Na}
0,001	0,45	0,012	0,79	0,88	1,13	0,48	9,32	S _{II} ^{Ca}
0,001	0,25	0,028	0,23	0,45	3,30	0,32	15,63	C _{II} ^{Ca}
0,003	0,43	0,018	0,80	1,30	1,12	0,27	9,22	S _{II} ^{NaCa}
0,015	0,49	0,034	1,28	1,86	3,22	0,46	20,00	S _{II} ^{Ca}
0,010	0,48	0,025	0,49	1,48	1,72	0,52	13,94	C _{II} ^{Ca}

Σи осадков в Тбилиси и Кутаиси за 1956—1960 гг.

Год	1956	1957	1958	1959	1960	1956—60
Тбилиси	20,9	22,2	16,5	19,3	18,0	20,0
Кутаиси	13,4	—	13,2	3,4	7,3	9,0

содержание Cl' и Mg'' . Количество HCO'_3 в осадках часто (35% случаев) понижается до аналитического нуля. Такое явление имеет место и для Cl' , Mg'' и SO''_4 , но очень редко.

В осадках относительное содержание главных ионов довольно разнообразно, однако, в большинстве случаев соблюдается следующая последовательность (в мг/л или мг-экв/л):



Следовательно, осадки в СССР по классификации О. А. Алекина [3] относятся преимущественно к классу HCO'_3 или SO''_4 , к группе Ca или Na'. Чаще всего встречаются воды с индексами: C_{II}^{Ca} , S_{II}^{Ca} , C_{II}^{Na} и др.

Амплитуда колебания значений pH в осадках составляет 5 единиц pH (табл. 1). Однако редко встречаются воды со значением $pH > 7$ (2,2%) и $pH \leq 4,5$ (5,4%). Часто увеличенный pH имеет воды с аномальным значением (грязевые осадки). Осадки в СССР в основном слабокислые (pH в среднем 4,7—6,5, табл. 2).

Применением методов математической статистики установлено, что в осадках между концентрацией главных ионов и Σи имеется прямая связь. Наибольшая теснота связи Σи наблюдается с преобладающими ионами: HCO'_3 , Ca'' и Mg'' ($r \geq 0,50$). В порядке убывания тесноты связи с Σи главные ионы распределены в таком порядке: HCO'_3 , Mg'' , Ca'' , Na' , SO''_4 , Cl' .

Определенная, в основном прямая связь имеется между количествами отдельных ионов. Тесная связь имеется между Cl' и Na' , Cl' и Mg'' , Ca'' и Mg'' , Ca'' и HCO'_3 , SO''_4 и Na' ($r \geq 0,40$). Связь между другими ионами слабее. В слабой связи с Σи, HCO'_3 и SO''_4 находится величина pH ($r \leq 0,20$). При этом связь между pH и SO''_4 — обратного характера. Такая связь часто наблюдается между HCO'_3 и SO''_4 .

Наличие корреляционной связи в осадках между количествами главных ионов нельзя рассматривать как причинную зависимость между ними. Корреляция обусловлена наличием общих источников (почвы для Ca'' , HCO'_3 , SO''_4 и др., море для Cl' , Na' , Mg'') и механизмом попадания в осадки коррелируемых друг с другом ионов.

Содержание биогенных элементов в атмосферных осадках нередко достигает значительных величин (табл. 1—2). Поэтому естественной большой интерес агрохимиков к осадкам как источнику биогенных элементов, необходимых для нормального развития растений.

В осадках нами изучено содержание и режим элементов, входящих в состав „большой тройки“ К, N и P. Результаты анализов приведены в табл. 4—5.

Установлено, что в осадках гидрохимический режим биогенных элементов за некоторыми исключениями не отличается от главных ионов. На это указывает и наличие прямой связи между ними и ΣCa .

Содержание неорганических соединений азота (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) и фосфора в осадках претерпевает значительные колебания, нередко снижающиеся до аналитического нуля (табл. 1). Более стабильно содержание калия; содержание $\text{NH}_4^+ \approx \text{NO}_3^- \gg \text{NO}_2^-$. При пересчете на N содержание N— NH_4^+ явно преобладает.

Группируя наши данные по отдельным районам, получаем, что осадки в горных районах обогащены K и P, а в городских—N. По содержанию биогенных элементов осадки в приморских районах уступают осадкам как в горных, так и в городских районах (табл. 4).

Таблица 4
Содержание N, P и K в осадках на территории ГССР

Районы	мг/л					
	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	N	P	K
Приморский	0,17	0,001	0,34	0,21	0,013	0,33
Горный	0,47	0,007	0,57	0,50	0,038	0,66
Городской	0,62	0,005	0,41	0,59	0,021	0,46

Сезонные изменения содержания биогенных элементов сходны с изменением ΣCa в осадках. Максимальное содержание биогенных элементов обнаружено в осадках весенне-летнего периода года, минимальное—зимой или осенью (табл. 5). Частично иное сезонное изменение содержания калия.

Таблица 5
Сезонное изменение содержания (мг/л) N, P и K в осадках на территории Грузии

Сезон \ Районы	Приморский			Горный			Городской		
	N	P	K	N	P	K	N	P	K
Весна	0,35	0,014	0,29	0,51	0,027	0,65	1,17	0,018	0,53
Лето	0,36	0,026	0,32	0,44	0,047	0,74	0,89	0,033	0,41
Осень	0,11	0,011	0,40	0,23	0,030	0,59	0,59	0,025	0,38
Зима	0,18	0,013	0,37	0,30	0,033	0,56	0,81	0,025	0,71

Параллелизм в изменении содержания биогенных элементов Σ_{Si} указывает, что их источники и механизм попадания в осадки в основном одинаковы. Таким источником для биогенных элементов мы считаем почвы и породы, мельчайшие частицы которых при благоприятных условиях попадают в атмосферу. Дополнительными источниками N и P могут служить продукты сгорания топлива, фотохимические процессы, происходящие в атмосфере и др.

В пробах осадков в Сиони, Хеивани и Гагра определено содержание Si. По этим данным (42 проб) среднее содержание Si составляет 0,20 мг/л, при экстремуме—0—1,28 мг/л. В грязевых осадках содержание Si более значительное—в среднем 8,8 мг/л, экстремум—4,0—12,5 мг/л [1].

Наряду с дождем и снегом большой интерес представляет изучение химического состава других форм осадков (град, роса и др.).

Выпадение града—явление редкое и, естественно, его химический состав менее изучен, чем дождя и снега. По имеющимся данным [4] содержание солей в граде меньше, чем в других формах облачных осадков. Это объясняется образованием града в высоких (и поэтому более чистых) слоях атмосферы.

По нашим определениям Σ_{Si} града выше среднегодового значения Σ_{Si} осадков в данном пункте (табл. 6).

Таблица 6

Среднее значение Σ_{Si} града в некоторых пунктах ГССР

Пункты	Высота пункта (в м)	мг/л	
		Дождь и снег	Град
Абастумани	1263	6,69	9,41
Местиа	1479	8,46	28,50
Крест. перевал	2380	35,91	59,61

Мы думаем, что полученные данные вполне закономерны, так как выпадению града предшествуют и его сопровождают мощные восходящие потоки [5], которые способствуют увеличению Σ_{Si} в граде.

Таблица 7

Химический состав росы (Местиа, 1959)

Дата взятия пробы	pH	мг л							Индекс воды
		Na ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ [']	HCO ₃ [']	Σ_{Si}	
27.7	—	25,0	1,0	6,0	9,1	4,0	69,0	114,1	C ₁ Na
28.7	6,20	19,0	0,9	4,1	8,4	4,8	47,3	84,5	C ₁ Na
31.7	6,60	15,8	0,6	4,6	7,0	2,8	43,3	74,1	C ₁ Na
2.8	7,10	32,6	2,1	12,6	12,6	6,2	106,4	172,5	C ₁ Na
14.8	—	11,3	0,8	3,3	6,4	2,4	30,4	54,6	C ₁ Na
	6,65	20,7	1,1	6,1	8,7	4,0	59,3	100,0	C ₁ Na

Полученная нами Σu росы (Табл. 7.) аналогична Σu , полученной другими исследователями [6,7]; она значительно преобладает над Σu облачных осадков. Причина увеличения Σu росы—в ее образовании в приземном, загрязненном терригенными аэрозолями слое воздуха.

Сопоставлением данных химических анализов с метеорологическими данными, взятыми с фондов Гидрометслужбы ГССР, рассчитано количество мигрирующих с осадками веществ над территорией ГССР.

Количество минеральных веществ, поступающее с атмосферными осадками на единицу площади земной поверхности в определенных промежутках времени—важная величина для характеристики осадков. Целесообразно эту величину, выраженную в $т/км^2$ -год называть „модулем поступления минеральных веществ“ и обозначить латинской буквой „S“ (Subvéctio—приносить).

Роль осадков в миграции веществ, в формировании химического состава почв и поверхностных вод определяется величиной S. В свою очередь S является произведением количества осадков на его минерализацию:

$$S = Q \cdot \Sigma u$$

Так как между Q и Σu имеется обратная зависимость, то S в пространстве и во времени не претерпевает столь резкого колебания, как Σu .

В Грузии S достигает максимального значения в горных районах (табл. 8), так как с высотой пункта увеличиваются Σu и Q. Следовательно S находится в тесной прямой связи с высотой пункта, что и наблюдается в действительности. За горным районом в отношении значения S следует приморский, что обусловлено крайне повышенным значением Q (1500—3463 мм). В городских районах значение S низкое, в основном ввиду небольшого значения Q.

Таблица 8

Количество минеральных веществ, поступивших с осадками в некоторые пункты Грузии за 1959—1961 гг.

Пункты	кг/км ² в год				т/км ² в год			Всего
	В	Вг	Ј	Р	К	Н	главные ионы	
Чакви	9,1	11,8	12,1	36,5	0,70	0,64	21,9	23,3
Сухуми	3,0	3,2	6,1	22,0	0,66	0,38	8,8	9,9
Гали	4,8	4,0	4,1	15,8	—	0,65	15,8	16,5
Абастумани	3,1	—	—	16,6	0,04	0,09	4,6	4,7
Местиа	1,7	1,4	4,2	24,9	0,40	0,19	7,3	8,0
Казбеги	6,0	—	—	28,6	—	0,41	18,9	19,4
Крест. перевал	8,2	—	11,0	90,5	2,51	1,07	52,6	56,2
Гурджаани	5,1	2,4	3,1	15,2	0,27	0,27	8,0	8,6
Самтредиа	9,6	3,3	3,7	19,2	—	1,15	14,9	16,1
Цхинвали	1,2	—	—	15,9	0,47	0,23	9,2	10,0
Кутаиси	8,9	3,1	5,3	28,1	0,35	1,08	11,4	12,8
Тбилиси	6,7	3,0	2,0	17,6	0,41	0,59	9,2	10,2
ГССР	5,6	4,0	5,7	27,5	0,64	0,56	15,2	16,4



По этой причине в Тбилиси значение S такое же, что и в Сухуми, Мestia или Гурджаани, хотя по Σu среди этих пунктов осадки в Тбилиси явно первенствуют.

Рассчитанное для Грузинской ССР среднее значение S составляет 16,5 т/км² в год, что довольно близко значению S других мест Земли.

Роль наземных осадков в привносе минеральных веществ, ввиду их крайне малого количества [8], незначительна.

С агрохимической точки зрения особый интерес представляет количество биогенных элементов, поступающих с осадками в почву. По нашим определениям в наибольшем количестве привносятся К и N, в меньшем — фосфор (табл. 8). Атмосферные осадки в почву Грузии ежегодно вносят в среднем 1,2 т/км² (или 7,5‰ S) К, N и P-элементов, необходимых для развития растений. Поступление биогенных элементов в пространстве не отличается от поступления главных ионов.

Атмосферные осадки большую роль играют также в миграции микроэлементов [9].

Приведенные результаты показывают, что количество вещества, мигрирующего с осадками, значительно и может иметь существенное значение в гео- или гидрохимических процессах. Не отрицая этого, О. А. Алякин [10] справедливо считает, что многие исследователи переоценивают количество веществ, мигрирующих с осадками, и, следовательно, роль осадков в формировании поверхностных вод. Переоценка вызвана тем, что в минеральном составе осадков, наряду с солями морского, вулканического и промышленного происхождения, попадают соли из зольной пыли местного характера, которые участвуют лишь в узкокавальном круговороте.

В данной работе не приведены данные о химическом составе грязевых осадков и о содержании микроэлементов в осадках на территории ГССР, так как эти вопросы рассмотрены в других работах [1, 9, 11]. В статье не затрагивается также вопрос о закономерностях формирования химического состава атмосферных осадков в ГССР, который детально будет рассмотрен в отдельной работе.

Выводы

1. Атмосферные осадки на территории Грузинской ССР являются слабо минерализованными водами (Σu в среднем—13, 9, экстремум—1,1—193,1 мг/л). Они в основном принадлежат к карбонатному или сульфатному классу, группе кальция или натрия, второму типу.

Содержание биогенных компонентов в осадках значительное (10—12‰ Σu). Режим биогенных компонентов сходен с главными ионами.

2. Между главными ионами и их суммой найдена тесная прямая связь. Особенно тесна связь ($r \geq 0,40$) между Σu и HCO'_3 , Σu и Mg'' , Σu и Ca'' Cl' и Na' , Ca'' и HCO'_3 , Ca'' и Mg'' . Корреляционная связь объяснена наличием

общих солевых источников и одинаковым механизмом попадания в осадки коррелируемых ионов.

3. Обнаружено и объяснено преобладание Σ_{Ca} в воде из града и росы над Σ_{Ca} дождя и снега.

4. Рассчитаны количества главных и биогенных элементов, мигрирующих с осадками. Ежегодно в среднем на территорию СССР с атмосферными осадками поступает $16,4 \text{ т/км}^2$ солей (в том числе $1,2 \text{ т/км}^2$ биогенных элементов). Они могут играть важную роль в гео-, гидро- и агрохимических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Супаташвили—Тр. Зак. НИ гидромет. ин-та, вып. 19 (25), 39—43, 1965.
2. И. И. Шенгелая, О. П. Шаламберидзе—Тезисы докладов II съезда гигиенистов, Тб., 1960.
3. О. А. Алекин—Основы гидрохимии, Гидрометиздат, 1953.
4. Н. Е. Федорова—Диссертация, НПИ, Новочеркасск, 1954.
5. Р. К. Линслей, М. А. Колер, Д. Л. Паулюс—Прикладная гидрология, Гидрометиздат, 1962.
6. В. И. Вернадский—Избранные сочинения, т. IV, М., АН СССР, 1960.
7. А. Х. Гиренко—Гидрохимические материалы, 1959, XXXVIII, 112—119.
8. П. Н. Тверской—Курс метеорологии, Гидрометиздат, 1962.
9. Г. Д. Супаташвили, И. Т. Климов, Тр. ТГУ, т. 126, 1968, 167—169.
10. О. А. Алекин, Л. В. Бражникова—ДАН СССР, т. 114, 1957, № 5, 1062—1076; Гидрохимические материалы, 1955, XXXII, 12—24.
11. Г. Д. Супаташвили—Тр. ТГУ, т. 104, 1964, 109—114.

Кафедра аналитической химии
(Поступило в редакцию 29.XI, 1966).

ბ. სუბატაშვილი

ავგოსვარული ნალექების ჰიდროქიმიური დახასიათება საქართველოს სსრ გარიჰორიკაზე

რეზიუმე

1956—61 წლებში საქართველოს სსრ 33 პუნქტში შევადგოვეთ და შევისწავლეთ ატმოსფერული ნალექების 768 ნიმუში. ისინი მცირედმინერალიზებულ წყლებს მიეკუთვნება (საშუალო მინერალიზაცია 13, 9 მგ/ლ). ო. ალექინის კლასიფიკაციით ნალექები კარბონატული ან სულფატური კლასის, კალციუმის ან ნატრიუმის ჯგუფს მიეკუთვნება. ისინი მნიშვნელოვანი რაოდენობით ($10—19\%$ მინერალიზაციისა) შეიცავს ბიოგენურ ელემენტებს.

ჩვენი მონაცემების საშუალებით გაანგარიშებულია, რომ ნალექებს ყოველწლიურად საქართველოს სსრ თითოეულ კმ^2 საშუალოდ $16,4 \text{ ტ}$ მარტლები მოაქვს. აქედან გამომდინარე ატმოსფერული ნალექები მნიშვნელოვან როლს ასრულებს გეო-, ჰიდრო- და აგროქიმიურ პროცესებში.

ბ. სუპატაშვილი, თ. ფაქიალაძე, ნ. ქარსანიძე

ჰაეროქიმიური გამოკვლევა უსახაითის ასსრ სანაპირო ზოლში

ატმოსფეროსა და ატმოსფერული აეროზოლების ქიმიური შედგენილობა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ადამიანის ჯანმრთელობაზე. იმავე ფაქტორებზეა დამოკიდებული ატმოსფეროში მიმდინარე პროცესების მიმართულება და ინტენსივობა. მიუხედავად ამისა ჰაეროქიმიური გამოკვლევები იშვიათია ან ამოწურება ერთი-ორი კომპონენტის განსაზღვრით.

ატმოსფეროს ქიმიურ შედგენილობაზე, გარდა მისი უშუალო ქიმიური ანალიზისა, შეიძლება ვიმსჯელოთ ატმოსფერული ნალექების, გრავიტაციული ძალით დალექილი მტვრისა და ხელოვნურად კონდენსირებული ატმოსფერული ტენის ქიმიური შედგენილობითაც. ჩვენ მიერ ყველა ეს საშუალება გამოყენებული იყო. დაკვირვების რაიონი (ბიჭვინთა—ლესელიძე) გარდა იმისა, რომ საინტერესოა კლიმატური და ოროგრაფიული თვალსაზრისით, წარმოადგენს საკურორტო ზონას და ამით კიდევ უფრო აქტუალური გახდა ჩვენი გამოკვლევა.

ატმოსფერული აეროზოლებისა და ატმოსფერული ნალექების სინქრონიული გამოკვლევა ზღვისპირა ზოლში იმითაცაა საინტერესო, რომ იგი საშუალებას იძლევა გაირკვეს ზღვიური წარმოშობის აეროზოლების როლი ნალექების ქიმიური შედგენილობის ფორმირებაში. ჰიდროქიმიამში ეს საკითხი მეტად აქტუალური და ჯერ კიდევ სადავოა.

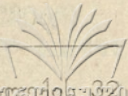
ნიმუშები ავიღეთ 1963 წლის ზაფხულში. ადვილად ცვალებადი კომპონენტების (pH, HCO_3^- , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- და სხვ.) განსაზღვრა ჩავატარეთ სავსე ლაბორატორიაში, დანარჩენი—სტაციონარში.

ატმოსფერული ნალექები შევაგროვეთ სოფ. ხეივანში (ზღვიდან 250 მ დაშორებით), მიწის ზედაპირიდან 2 მ სიმაღლეზე. ამ მიზნით მინის ძაბრისა ($d=24$ სმ) და ბუნუნის კოლბის საშუალებით კონსტრუირებული იყო სპეციალური ხელსაწყო. ატმოსფერული ტენის გამოყენება მფვახდინეთ გოფირებული მილის ზედაპირზე. მილი შევიდან ცივდებოდა მშრალი ყინულით. არასამუშაო მდგომარეობაში ის შევიანახეთ მინისავე საცავში.

ჰაერის ნიმუშებს ვიღებდით კაუერის ხელსაწყოთი, ზოგჯერ—დრექსელეების ბატარეით. დამკერ ხსნარად გამოვიყენეთ ორჯერ გამოხდილი წყალი (აეროზოლებისათვის) ან სპეციალურად მომზადებული K_2CO_3 -ის ხსნარი (J^- და Br^-) [1].

ჰაერის გატარებას ვახდენდით თანაბარი სიჩქარით (15—20 ლ/წუთში), ხოლო მოცულობის გაზომვას—წინასწარ დაკალიბრებული გაზის საათით.

ნიმუშები შევიანახეთ პოლიეთილენის ჭურჭელში. მათი ანალიზი ჩავატარეთ მიკროჰიდროქიმიური მეთოდებით [2].



სოფ. ხეივანში 17.VII-დან 13.VIII-მდე სულ შევადგოვეთ ნალექების ნიმუში. მათი ქიმიური ანალიზის შედეგები მოცემულია ცხრილში.

ცხრილი 1

ატმოსფერული ნალექების ქიმიური შედეგნილობა სოფ. ხეივანში

ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებელი	pH	მგ/ლ									მკგ/ლ			Σi მგ/ლ
		Cl ⁻	SO ₄ ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	B	Br ⁻	J ⁻	
მინიმალური	5,15	0,35	1,12	0,30	0,00	0,00	0,00	0,01	0,18	0,11	4	3,3	0,7	3,69
მაქსიმალური	7,30	10,54	47,60	10,50	2,50	0,68	2,70	3,90	4,55	1,94	22,4	4,5	22,5	35,68
საშუალო	6,00	1,39	3,18	2,04	0,56	0,06	0,48	0,93	0,90	0,65	10	15,8	10,1	9,09

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ ნალექების მინერალიზაცია არ არის მაღალი (9, 1 მგ/ლ; საქართველოს სსრ ტერიტორიაზე კი საშუალოდ 13,9 მგ/ლ [2]). თ. ალექინის კლასიფიკაციით [3] ისინი ძირითადად სულფატური კლასის, მავნიუმის ჯგუფის მეორე ტიპს მიეკუთვნება. ნალექების დაბალი მინერალიზაცია ზღვის ნაპირის სიახლოვეს გვიჩვენებს, რომ შავი ზღვა არ წარმოადგენს აეროზოლების მძლავრ წყაროს. ამის მიზეზად შეიძლება ჩაითვალოს მისი დაბალი მარილიანობა ოკეანეს წყალთან შედარებით [3]. გარდა ამისა, მცირედ დაქანებული და დაუნაწევრებელი სანაპირო, იშვიათი შტორმები არახელსაყრელ პირობებს ქმნის ზვირთციემისას ზღვის წყლის „მექანიკური აორთქლებისათვის“. აეროზოლების კინეტიკური მდგომარეობისათვის ასევე არახელსაყრელია უხვი ნალექები და მაღალი ტენიანობა ზღვისპირა ზოლში.

შავი ზღვის გავლენა სანაპირო ზოლის ნალექებზე მთლიანად მაინც არ შეიძლება გამოირიცხოს. იქაურ ნალექებში, სხვა რაიონებთან შედარებით, აშკარადაა მომატებული ზღვიური იონების (Cl⁻, Mg⁺⁺) აბსოლუტური და ფარდობითი რაოდენობა (Cl⁻—28, Mg⁺⁺—38 მკგ. ეკვ. %), ამასთან შემცირებულია ტერიგენული იონების (HCO₃⁻, Ca⁺⁺) შემცველობა.

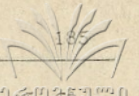
სოფ. ხეივნის ნალექები საკმაოდ მდიდარია J⁻ და Br⁻. საინტერესოა,

რომ აქაც, ისე როგორც სხვა ზღვისპირა პუნქტებში [4], ფარდობა $\frac{Br}{J} > 1$.

სხვა ზღვისპირა პუნქტებისაგან განსხვავებით სოფ. ხეივნის ნალექებში გაზრდილია ბორის რაოდენობა (საშუალოდ 10 მკგ/ლ). მიზეზი უნდა ვეძიოთ იმაში, რომ დაკვირვების რაიონში ნალექების რაოდენობა, სხვა ზღვისპირა პუნქტებთან შედარებით, მცირეა [5].

ერთ ნიმუშში (6 ლიტრი) განვსაზღვრეთ დარიშხანის რაოდენობა, იგი 0,9 მკგ/ლ აღმოჩნდა.

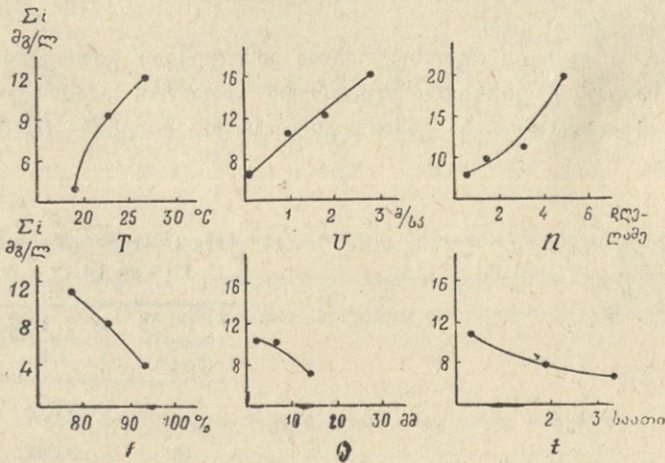
სოფ. ხეივნის ნალექებში საკმაოდ მაღალია აზოტის არაორგანული ნაერთების რაოდენობა. ეს სიდიდე საშუალოდ მინერალიზაციის 10—12% შეადგენს. ბმული აზოტის ცალკეულ ფორმებს შორის ასეთი დამოკიდებულებაა NO₃⁻ > NH₄⁺ > NO₂⁻. აზოტზე გადაანგარიშებით აშკარად სჭარბობს ამონიუმის აზოტი.



ატმოსფერული ნალექების ქიმიური შედგენილობის ფორმირების მექანიზმების მიხედვით გარკვევის მიზნით ქიმიური ანალიზის შედეგები დავაჯგუფეთ მეტეოროლოგიური ელემენტებისა და ატმოსფერული მოვლენების გარკვეულ ინტერვალში. მიღებული შედეგები მოცემულია 1-ელ ნახაზზე (მეტეოროლოგიური მონაცემები მიღებულია ჰიდრომეტსამსახურის ფონიდან).

მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ ნალექების მინერალიზაცია პირდაპირ კავშირშია ქარის სიჩქარესთან (v), ჰაერის ტემპერატურასთან (T) და „მშრალი“ ღვების რიცხვთან (n), რომელიც წინ უძღოდა ნალექებს. ნალექების მინერალიზაცია უკუდამოკიდებულებაშია ნალექების რაოდენობასა (Q) და ხანგრძლიობასთან (t), ჰაერის ფარდობით ტენიანობასა (f) და წნევასთან (P). მიღებული შედეგები ლოგიკურად გამართლებულია და არ ეწინააღმდეგება ლიტერატურულ მონაცემებს.

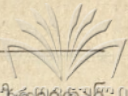
საინტერესო აღმოჩნდა დღისა და ღამის ნალექების ქიმიური შედგენილობის შედარება. გამოირკვა, რომ ნალექები დღისით თითქმის 2,5-ჯერ მეტ ქლორიდონს შეიცავს, ვიდრე ღამით (შესაბამისად 2,45 და 0,95 მგ/ლ). ამის მიზეზია ატმოსფეროს კანონზომიერი დღეღამური ცირკულაცია ზღვისპირა ზოლში (ბრიზები). დღისით ქარი ზღვიდან უბერავს და ატმოსფეროს ამდიდრებს Cl^- , ღამით კი პირიქით, ქარი მიმართულია ზღვისაკენ.



ნახ. 1. Σi დამოკიდებულება მეტეოროლოგიურ ფაქტორებზე.

„მექანიკური აორთქლების“ მასშტაბისა და ზღვიური აეროზოლების მეტამორფიზაციაზე სანაპირო ზოლში საინტერესო მასალებს იძლევა ეოლური მონატანის შესწავლა.

წყალში ხსნადი მარილების რაოდენობა, რომელიც ამ რაიონში დღეღამეში ილექება, 120 მგ/მ² შეადგენს (ექსტრემური 80—200 მგ/მ²). ზღვიდან დაშორებით ეოლური მონატანის რაოდენობის ცვალებადობა არ ატარებს კანონზომიერ ხასიათს. ზღვიდან სტადასხვა მანძილზე (1,5—150 მ) სინქრონულად აღებულ ნიმუშებში, ნაპირიდან დაშორებისას 4-ჯერ ჰქონდა ადგილი მონატანის შემცირებას, ხოლო 3-ჯერ—ზრდას (სულ აღებული იყო 14 ნიმუში). ცალკეული იონებისათვის კანონზომიერება უფრო მკვეთრად გამო-

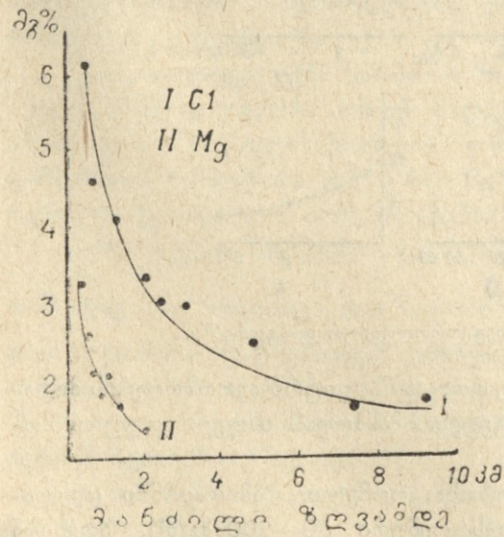


ხატული: ზღვიური წარმოქმნის Cl^- რაოდენობა ეოლურ მონატანში დაშორებით მკვეთრად ეცემა, ტერიგენული იონების (HCO_3^- , Ca^{++}) რაოდენობა კი—იზრდება. ნაკლებად კანონზომიერია SO_4^{--} და Mg^{++} ცვალებადობა. ამის მიზეზი ალბათ ისაა, რომ ატმოსფეროსათვის ამ იონების წყაროს წარმოადგენს როგორც ზღვა, ისე ხმელეთი.

აქედან გამომდინარე უნდა დავასკვნათ, რომ ზღვის როგორც ატმოსფეროს მარილოვანი წყაროს გავლენა მკვეთრად ეცემა სანაპიროდან რამდენიმე ათეულ მეტრზე და ატმოსფეროში ვაბატონებულ ადგილს იჭერს ტერიგენული იონები.

ზღვის ახლოს (1,5—30 მ) შეგროვილი ეოლური მონატანის წყალგამონატუტები ქიმიური შედგენილობით ანალოგიურია ან ახლოსაა ზღვის წყალთან (ინდექსი Cl_{III}^{Na} ან Cl_{II}^{Mg}). ზღვიდან უფრო დაშორებისას ხდება მათი მეტამორფიზაცია და კონტინენტალური წყლებისათვის დამახასიათებელი ფორმის მიღება (Ca^{Ca} ან S_{II}^{Ca}). ამ მოვლენის ახსნა ზღვიური და ტერიგენული მარილების უბრალო შერევით არ შეიძლება, რადგან მაშინ ზღვიდან დაშორებისას ადგილი უნდა ჰქონდეს ეოლური მონატანის მხოლოდ მატებას. უნდა ვიფიქროთ, რომ „მექანიკური აორთქლებისას“ წარმოქმნილი გიგანტური და ჩვეულებრივი აეროზოლების შედგენილობა სხვადასხვაა ან ხმელეთზე აეროზოლების ტრანსპორტირების დასაწყისში ხდება მათი გამომარილება და ზღვიური მარილების დიფერენცირება.

ზღვიური მარილების ატმოსფეროდან გამოლექვას განსაკუთრებით აჩქარებს ჰაერის მასების ვაფილტვრა მცენარეთა საფარში. ამას გვიჩვენებს Cl^- და SO_4^{--} საკმაო რაოდენობა გამოლექილი სოჭის წიწვებზე (ცხრილი 2).



ნახ. 2. Cl^- და Mg^{++} ზღვისპირა ზოლის ნიადაგებში.

ცხრილი 2

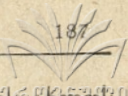
წიწვიან მცენარეზე გამოლექილი Cl^- და SO_4^{--} რაოდენობა

მანძილი ზღვიდან (მ-ით)	მგ/გ წიწვზე	
	Cl^-	SO_4^{--}
4	0,057	0,025
20	0,042	0,018

ზღვიდან დაშორებით, ეოლურ მონატანში ზღვიური მარილების მკვეთრი შემცირებით უნდა აიხსნას Cl^- და Mg^{++} თანდათანობითი შემცირება ნიადაგის A ჰორიზონტში იმავე მიმართულებით (ნახ. 2).

ეოლური მონატანის ანალოგიურად, ზღვიდან დაშორებით,

ზღვიური წარმოშობის იონების შემცველობა მკვეთრად მცირდება ხელოვნურად კონდენსირებულ ატმოსფერულ ტენში (ცხრილი 3, ნიმუშები აღებულია



30.VII). Cl^- და Mg^{++} მაღალი შემცველობით გამოირჩევა 28.VII ზღვის სანაპიროს (ზღვებზე 2 ბალიანი ღელვის დროს) აღებულ ნიმუში. მისი შედგენილობა შავი ზღვის წყლის ანალოგიურია (ინდექსი Cl_{III}^{Na}). ახლოსაა ძირითადი იონების თანაფარდობაც კონდენსატსა და ზღვის წყალში. მარილების საერთო რაოდენობა კონდენსატებში (19,5 მგ/ლ) ორჯერ მეტია, ვიდრე ატმოსფერულ ნალექებში. ეს მიგვითითებს აეროზოლების მკვეთრ სიჭარბეზე ატმოსფეროს ქვედა ფენაში.

ცხრილი 3

ხელოვნურად კონდენსირებული ატმოსფერული ტენის ქიმიური შედგენილობა

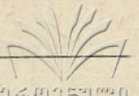
ნიმუშის აღების თარიღი	მანძილი ზღვიდან (მ-ით)	მგ/ლ							ინდექსი
		Cl^-	SO_4^{--}	HCO_3^-	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Σu	
28.VII.65	6	16,8	3,0	5,8	7,1	2,4	2,4	37,6	Cl_{III}^{Na}
2.VIII.65	250	2,8	3,0	—	—	—	—	—	—
30.VII.65	10	4,3	3,2	4,6	3,2	1,7	0,5	17,5	Cl_{III}^{Na}
30.VII.65	25	0,8	4,2	3,1	—	2,4	0,9	11,4	Cl_{III}^{Na}
26.VII.65	250	3,7	2,0	9,1	4,2	1,3	0,6	20,9	Cl_I^{Na}
		5,0	3,1	5,6	2,4	1,9	1,1	19,5	Cl_{III}^{Na}

კინეტიკურად მდგრადი აეროზოლების ქიმიური შედგენილობის დადგენის მიზნით სანაპირო ზოლში შევისწავლეთ ჰაერის ქიმიური შედგენილობა. მიღებული შედეგები შეჯამებული სახით მოცემულია მე-4—5 ცხრილებში.

ცხრილი 4

ჰაერის ქიმიური შედგენილობა ზღვისპირა რაიონში

ნიმუშის აღების ადგილი	მანძილი ზღვიდან (მ-ით)	ნიმუშების რაოდენობა	მგგ/მ ³							ინდექსი	
			Cl^-	SO_4^{--}	HCO_3^-	NO_3^-	Na^+	Ca^{++}	Mg^{++}		Σu
სოფ. ხეივანი	2—40	16	21	105	174	20	23	42	31	396	C_{II}^{Mg}
"	250	9	21	115	183	24	32	52	24	427	C_{II}^{Ca}
გაგრა	2—100	4	20	118	131	—	38	34	22	363	S_{II}^{Mg}
ბიჭვინთა	2—40	2	5	86	120	—	18	10	32	271	C_I^{Mg}
		31	20	108	167	21	27	42	28	392	C_{II}^{Mg}



როგორც შედეგებიდან ჩანს, ჰაერის ქიმიური შედგენილობა მდგრადია სივრცეში. შედარებით მცირეა მარილების რაოდენობა ჰაერში ბიჭვინთას მიდამოებში, რაც ამ რაიონში ზღვის ზედაპირისა და ატმოსფეროს სიმშვიდით აიხსნება. ზღვისპირა რაიონის ატმოსფეროშიც კი ძირითადი ანიონის როლში გამოდის HCO_3^- , რაც კიდევ ერთხელ მიუთითებს იმაზე, რომ აეროზოლების ძირითად წყაროს წარმოადგენს ხმელეთი.

ცხრილი 5

ჰალოგენების რაოდენობა ზღვისპირა რაიონის ატმოსფეროში

მანძილი ზღვიდან (მ-ით)	ნიმუშის რაოდენ- ობა	მკგ/მ ³	
		Br ⁻	I ⁻
10	5	60	19
50	4	30	38
250	2	15	35
	11	21	42

რაიმე მკვეთრად გამოხატული კანონზომიერება აეროზოლების ქიმიურ შედგენილობასა და მეტეოროლოგიურ ფაქტორებს შორის არ აღმოჩნდა. ამისათვის ალბათ საჭირო იქნება უფრო მრავალრიცხოვანი დაკვირვების ჩატარება.

ზღვისპირა ატმოსფეროში განვსაზღვრეთ მიკროელემენტებიც (იოდა და ბრომი). როგორც მოსალოდნელი იყო $\text{I}^- > \text{Br}^-$ ეს მოვლენა გარდა ატმოსფეროში ზღვიური მარილების მეტამორფიზაციისა, ზღვიდან მათი გატანის სხვადასხვანაირი მექანიზმით აიხსნება [1].

დასკვნები

1. შესწავლილია ატმოსფერული ნალექების, ეოლური მონატანის, ატმოსფერული ტენისა და კინეტიკურად მდგრადი აეროზოლების ქიმიური შედგენილობა აფხაზეთის ასსრ ზღვისპირა ზოლში.
2. აეროზოლების ძირითადი წყარო, ზღვისპირა რაიონშია ცკი, ხმელეთია.
3. შავი ზღვის გავლენა ატმოსფეროს ქიმიურ შედგენილობაზე შეიმჩნევა მხოლოდ ზღვის ახლოს. ზღვიდან „მექანიკური აორთქლებით“ გატანილი მარილების მეტამორფიზაცია მიმდინარეობს სწრაფად და მთავრდება სანაპირო ზოლში.

ლიტერატურა

- 1 ვ. ხუხია—თსუ შრომები, ტ. XX, გვ. 111—122, 1941.
2. Г. Д. Супаташвили—Канд. диссертация. ТГУ, 1965.
3. О. А. Алекин—Основы гидрохимии, Гидрометиздат, 1953.
4. Г. Д. Супаташвили—Тр. ТГУ, т. 104, 1964, 109—114.
5. Н. С. Куфтырева, Ш. В. Лашхия, К. Г. Мchedлидзе—Природа Абхазии, Абгосиздат, 1961.

ანალიზური ქიმიის კათედრა

(შემოვიდა რედაქციაში 2.XII. 1966 წ.)

მ. ხუნდაძე

საქართველოს სსრ ზოგირითი ნავთობისა და ნავთობპროდუქტების შესწავლა გოგირდის შემცველობაზე

ნავთობისა და მისი პროდუქტების შედგენილობის შესწავლა მნიშვნელოვან ადგილს იკავებს ქიმიური მრეწველობის განვითარებაში, რაც გამოწვეულია ერთი მხრივ ფრაქციების ღრმად შესწავლით და მეორე მხრივ ტექნიკის პრაქტიკული მოთხოვნით. ნავთობის პროდუქტებზე მზარდი მოთხოვნის დასაკმაყოფილებლად და მათი გამოყენების ხარისხის ასამაღლებლად აუცილებელია ნავთობის მაღალმოლეკულური ნაერთების შესწავლა.

ნავთობის მაღალმოლეკულურ ნაერთებს მიეკუთვნება ნივთიერებები, რომელთა მოლეკულური წონა აღემატება 400.

მაღალ ტემპერატურაზე მდულარე ფრაქციებში დიდი მნიშვნელობა ენიჭება გოგირდის რაოდენობის განსაზღვრას. ცნობილია, რომ ნავთობსა და ნავთობპროდუქტებში გოგირდის მომეტებული რაოდენობა დაბლა სწევს მათ ხარისხს. თუმცა გოგირდოვან ნაერთებს, კერძოდ გოგირდს, დიდი სახალხო-სამეურნეო მნიშვნელობა აქვს. მაგრამ ნავთობსა და ნავთობპროდუქტებში შემცველობა არასასურველია. გოგირდის თანაობა ნელ ნავთობსა და სხვადასხვა მის პროდუქტებში, მათი ქარხნული წესით გადამამუშავებისას იწვევს აპარატურისა და მოწყობილობის ძლიერ კოროზიას. კოროზიის აცილებისათვის იყენებენ ძვირად ღირებულ მასალას (ლეგირებულ ფოლადსა და წყალბადს), რაც არარენტაბელურია. ამიტომ საქართველოს სსრ ნავთობსა და მის პროდუქტებში გოგირდის შეცულობის დადგენის საკითხი საინტერესო და სასარგებლოა როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით. ნავთობსა და მის პროდუქტებში გოგირდის რაოდენობითი განსაზღვრის შესახებ ლიტერატურაში მოცემულია მრავალი მეთოდი.

ნავთობის მსუბუქ პროდუქტებში (განჯინი, ლიგრიონი, ნავთი, მსუბუქი ჟეთები) გოგირდის განსაზღვრისათვის

ყველაზე გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს ფართოდ ცნობილი ლამპური მეთოდი [2]. ეს მეთოდი ნავთობის პროდუქტებში გოგირდის რაოდენობითი განსაზღვრის გავრცელებულ მეთოდად ითვლება და სხვადასხვა კონსტრუქციული სახეცვლილებით მიღებულია ყველა ქვეყანაში სტანდარტად. სტანდარტული ლამპური მეთოდის გამოყენება შეზღუდულია, რადგან ეს მეთოდი არ გამოდგება გოგირდის რაოდენობითი განსაზღვრისათვის მუქი და მძიმე ნავთობის პროდუქტებში, მისი დიდი ქრონომეტრაჟის გამო. ჰაერი, სადაც წვა მიმდინარეობს, არ უნდა შეიცავდეს გოგირდის ნაერთებს. ლამპური მეთოდით წარმოებულნი განსაზღვრების დროს უნდა ხდებოდეს ჰაერის გასუფ-



თავება, მაგრამ ამ მეთოდით განსაზღვრის დროს გამოყენებული კონსტრუქცია ვერ უზრუნველყოფს ჰაერის საჭირო გასუფთავებას.

ხავთობსა და მის პროდუქტებში (საპოხი, ზეთები, ასფალტი, ფისები და სხვ.) გოგირდის განსაზღვრისათვის მიმართავენ საკვლევი ნივთიერების დაწვას სპეციალურ ყუმბარებში ან კვარცის მილებში.

ამ მეთოდის გამოყენებისას საკვლევი ნივთიერების დაწვა ხდება ჟანგბადის ნაკადში ერთი ატმოსფეროს წნევის პირობებში.

ყველა ჩამოთვლილ მეთოდს აქვს თავისი ნაკლი. გოგირდის განსაზღვრის ყუმბარული მეთოდი მოითხოვს სპეციალურ ყუმბარას, მუშაობა მიმდინარეობს წნევის ქვეშ. განსაზღვრისათვის საჭიროა დიდი დრო: ამასთანავე მოითხოვს მრავალი ოპერაციის ჩატარებას. ხშირ შემთხვევაში განსაზღვრის შედეგები არაღამაკმაყოფილებელია.

სინჯის დაწვა კვარცის მილში უფრო მოსახერხებელია. ამასთანავე იძლევა ზუსტ შედეგებს, მაგრამ საკმაოდ დიდ დროს მოითხოვს.

გარდა მოყვანილი მეთოდებისა კიდევ არსებობს ეშკას კლასიკური მეთოდი და მისი სახეცვლილება—**ВТИ**-ს მეთოდი, რომელიც ჩვენში მიღებულია როგორც სტანდარტული მეთოდი გოგირდის განსაზღვრისათვის ნავთობის მძიმე პროდუქტებში (მაღალი სიბლანტის ზეთები, საწვავი მაზუთი, გადადენის ნარჩენები და სხვ.). 1955 წელს ნ. ვოლინსკის მიერ მოწოდებული იყო [4] ლამპისა და მისი შუშის ახალი კონსტრუქცია, რომელიც საშუალებას გვაძლევს სწრაფად, ადვილად და ზუსტად განვსაზღვროთ გოგირდის რაოდენობა ნავთობის ყველა შესაძლო პროდუქტში, დაწყებული ბენზინიდან და დამთავრებული მაზუთის ტიპის მძიმე ნარჩენებით.

საჭიროა აღინიშნოს, რომ ამ მეთოდის გამოყენებით შეიძლება ისეთი მძიმე ნავთობის პროდუქტების ანალიზის ჩატარება, რომლებიც მცირე რაოდენობით მაინც იხსნება ორგანულ გამხსნელებში. ამ ნაკლის თავიდან ასაცილებლად იმავე ავტორების მიერ მოწოდებულია ლამპური მეთოდის მაგიერ ორმაგი დაწვის მეთოდი. ეს მეთოდი ამჟამად მიღებულია გოგირდის განსაზღვრისათვის ნავთობის სხვადასხვა პროდუქტში (გარდა მსუბუქი ბენზინისა).

მესხერიმენტული ნაწილი

ჩვენი მუშაობის მიზანს შეადგენდა საქართველოს ნავთობსა და ნავთობ-პროდუქტებში გოგირდის რაოდენობის განსაზღვრა. საკვლევ ობიექტად ავიღეთ ნორიოს ნავთობის საბადოს № 21, 23, 31, 32, 44 ჰაბურდილები და საცხენისის (სამგორის რაიონი) ნავთობის საბადოს № 15, 14 ჰაბურდილებიდან ამოღებული ნავთობი.

კვლევისათვის საჭირო ფრაქციები მივიღეთ ნავთობის ფრაქციული გადადენით 300°-ზე. ნორიოს ნავთობის საბადოს № 31 ჰაბურდილის ნავთობიდან მივიღეთ მაზუთი ლაბილურ პირობებში გადადენით 100°-ზე (წყლის ორთქლით). მსუბუქი ფრაქციების მოცილების შემდეგ მიღებული მაზუთიდან ვაკუუმის ქვეშ 3 მმ წნევისას გამოვყავით ზეთის ფრაქცია 155—325°-ის ფარგლებში (საცხენისის ნავთობის საბადო ჰაბურდილი № 5). 155—225°-ის ფარგლებში (ნორიოს ნავთობის საბადო № 31) მიღებულ ფრაქციებში განვსაზღვ-

რეთ გოგირდის შემცველობა და დავადგინეთ ფიზიკურ-ქიმიური კონსტრუქციები. გოგირდის რაოდენობა განვსაზღვრეთ ნორიოს ნავთობის საბადოს № 21, 23, 31, 39, 44 ჰაბურდილისა და საცხენისის № 5, 14 ჰაბურდილის ნავთობში. მაზუთის მიღების ორივე შემთხვევაში განვსაზღვრეთ მაზუთის გამოსავალი. ნავთობსა და ნავთობპროდუქტებში გოგირდის რაოდენობითი განსაზღვრისათვის გამოვიყენეთ: ეშკას კლასიკური მეთოდი და ორმაგი დაწვის მეთოდი.

განსაზღვრები ჩაატარეთ ეშკას კლასიკური მეთოდით. შედეგები მოცემულია 1, 2, 3 და მე-4 ცხრილებში.

ცხრილი 1

№ რიგზე	საკვლევი ობიექტი	მოლეკულური წონა	კუთრი წონა	სიბლანტე ენგლერით	S-ის რაოდენობა ეშკას მეთოდით (%-ით)
1	ნორიოს ნავთობის საბადოს ჰაბ. № 21	186	0,8821	1,08	0,17
	№ 23	186	0,8555	1,00	0,15
	№ 39	181	0,7635	1,04	0,21
	№ 44	183	0,8715	1,08	0,14
2	საცხენისის ნავთობის საბადოს ჰაბ. № 14	180	0,7413	—	0,12
3	ნორიოს ნავთობის საბადოს ჰაბ. 31 ლაბილურ პირობებში გადადენილი (100° წყ. ორთქლით)	—	—	—	0,16

ცხრილი 2

№ რიგზე	საკვლევი ობიექტი	ფრაქცია და ღუღილის ტემპერატურა	S-ის წონითი % ეშკას მეთოდით
1	საცხენისის ნავთობის საბადოს ჰაბ. № 5	მაზუთის ფრაქცია 300°-ზე	0,01
		ფრაქცია 300—350°	0,04
		ფრაქცია 350—400°	0,10
		ფრაქცია 400—450°	0,02
		ფრაქცია 450—500°	0,03
2	ნორიოს ნავთობის საბადოს ჰაბ. № 31	მაზუთის ფრაქცია 300°-ზე	0,11
3	საცხენისის ნავთობის საბადოს ჰაბ. № 5	ზეთის ფრაქცია 3 მმ წნევის ქვეშ გადადენილი (155—250°-ზე) (გაუწმენდავი)	0,01
4	ნორიოს ნავთობის საბადოს ჰაბ. № 31	ზეთის ფრაქცია 3 მმ წნევის ქვეშ გადადენილი (155—250°-ზე) (გაუწმენდავი)	0,03



ცხრილი ზედახელში
შეკვეთილი

№ რიგზე	ატმოსფერულ წნევაზე გამომხდელი საანალიზო ობიექტის დასახელება	მაზუთის გამოსავალი %-ით	მსუბუქი ფრაქციების გამოსავალი %-ით	ლაბილურ პირობებში გამომხდელი საანალიზო ობიექტის დასახელება	მაზუთის გამოსავალი %-ით	მსუბუქი ფრაქციების გამოსავალი %-ით
	ნეღლი ნავთობი ქაბ. № 21	48,72	51,28	ნეღლი ნავთობი ქაბ. № 21	51,00	40,00

ცხრილი 4

№ რიგზე	საკვლევი ობიექტი	კუთრი წონა	სიბლანტი ენგლეური (100%)	S-ის რაოდენობა ეშკას მეთოდით (%-ით)	ნაცარი (%-ით)
1	ატმოსფერ. წნევაზე გამომხდელი მაზუთი (ქაბ. № 21)	0,9846	1,07	0,24	0,21
2	ლაბილურ პირობებში გამომხდელი მაზუთი 100° წყლის ორთქლით (ქაბ. № 21)	0,9321	1,33	0,17	0,16

ანალიზის შედეგად აღმოჩნდა, რომ ლაბილურ პირობებში მიღებული მაზუთის კუთრი წონა და გოგირდის რაოდენობის შემცველობა უფრო მცირეა, ვიდრე ატმოსფერულ წნევის დროს მიღებული მაზუთის, რაც უნდა აიხსნას ლაბილურ პირობებში მიღებული მაზუთის მასალაში შერჩენილი მსუბუქი ფრაქციების ნაწილით.

მიღებული შედეგების საფუძველზე ჩვენ მიერ შესწავლილი საბადოების ნავთობი მიეკუთვნება გოგირდის შემცველ მცირეპროცენტულ ნავთობს.

დასკვნები

1. შესწავლილია ნორიოს ნავთობის საბადოს № 21, 23, 31, 39, 44 და საცხენისის ნავთობის საბადოს № 5, 14 ჯაბურღილებიდან ამოღებულ ნავთობსა და ნავთობპროდუქტებში გოგირდის შემცველობა.

2. მიღებული შედეგების საფუძველზე ჩვენ მიერ შესწავლილი საბადოების ნავთობი მიეკუთვნება გოგირდის შემცველ მცირეპროცენტულ ნავთობებს.

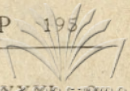
3. შესწავლილია სხვადასხვა ტემპერატურაზე (ქაბ. № 21) მიღებული მაზუთის ორი ნიმუშის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

4. დადგენილია (ქაბ. № 21) მაზუთისა და მსუბუქი ფრაქციების პროცენტული გამოსავალი.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. К. Чудакова, Н. П. Волынский — Определение содержания серы в тяжелых нефтепродуктах методом двойного сжигания. Состав и свойства высокомолекулярной части нефти. Изд. АН СССР, Москва, 1958.

2. Н. П. Волынский — Заводская лаборатория, XXI, 5, 536 (1955).



3. Г. И. Чернов, И. К. Чудакова—Заводская лаборатория, XXXI, 151 (1954).
4. Н. П. Волюнский, И. К. Чудакова—Заводская лаборатория, XXXI, 1435 (1955).
5. Н. П. Волюнский, Г. Д. Гальперин, И. К. Чудакова—Заводская лаборатория, XXXI, 1, 27 (1957).
6. Н. П. Волюнский, И. К. Чудакова—Труды Института нефти, 8,80 (1956).
7. И. Кольтгоф, Н. Фурман—Потенциметрическое титрование, Л., БНТИ, 1935, стр. 146.

ახალიწილი ქიმიის კატეგორია

(შემოვიღა რედაქციაში 7. XII. 1966 წ.).

М. Г. ХУНДАДЗЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В НЕКОТОРЫХ НЕФТЕПРОДУКТАХ И НЕФТЯХ ГРУЗИНСКОЙ ССР

Резюме

При изучении нефти и её продуктов, особенно её высококипящих фракций, большое значение имеет количественное определение в них серы. Известно, что излишнее количество серы в нефти и её продуктах снижает их качество. Поэтому считаем, что изучение грузинской нефти и её продуктов на содержание серы не лишено интереса и имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Цель нашей работы—изучить на содержание серы грузинскую нефть и её продукты.

Объектом нашего исследования являлись нефти и её продукты буровых №№ 21, 23, 31, 39 и 44 Норийского месторождения и 5 и 14—Сапхенисского.

Из нефти буровых № № 21, 23, 31, 39 и 44 Норийского месторождения нами получен мазут при высокой температуре (300°), а также в лабильном состоянии при температуре 100° под давлением 0,5—1,0 мм.

В мазуте, полученном из нефти (буров. № 21), нами определены содержание серы и физико-химические константы.

В полученных фракциях определено содержание серы и изучены их физико-химические константы.

Определения проводились классическим методом Ешка.

В результате работы установлено, что в исследованных нефтях и их продуктах содержание серы колеблется в пределах 0,17—0,23%, на основании чего исследованные нами объекты должны быть отнесены к нефти и её продуктам, содержащим серу в малом количестве.

И. М. ГВЕРДЦТЕЛИ,

Д. Ш. УГРЕХЕЛИДЗЕ, М. Д. ЧАНТУРИЯ

КЛЕЕВЫЕ И ЛАКОВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

В предыдущей работе нами описаны реакции образования сетчатых полимеров при помощи ионов трехвалентного железа и двухвалентного олова [1]. Сущность реакции заключается в том, что резольные фенол-формальдегидные смолы, а также фенолоспирты взаимодействуют с ионами трехвалентного железа и двухвалентного олова, вследствие чего получают железо- и оловосодержащие металлоорганические полимеры.

К резольным фенол-формальдегидным смолам ионы трехвалентного железа и двухвалентного олова добавляются в виде их солей. Реакция начинается после смещения компонентов при низкой температуре (20°C), сопровождается определенным тепловым эффектом (экзотермическая реакция) и выделением продуктов конденсации в виде газов (формальдегид, а также газы, содержащие остатки кислот). Следует отметить, что реакция протекает тем энергичнее, чем большее количество метилольных групп в резольной фенол-формальдегидной смоле. В соответствии с этим и выделение газов происходит более энергично. С увеличением количества метилольных групп в резольной фенол-формальдегидной смоле, т. е. с уменьшением молекулярного веса смолы увеличивается количество связанного металла.

В результате реакции получают железо- и оловосодержащие сетчатые высокополимеры. Полученные продукты неплавки, нерастворимы в органических растворителях и содержат большое количество пор.

Из вышеуказанного следует, что в данной реакции соли трехвалентного железа и двухвалентного олова являются отвердителями резольных фенол-формальдегидных смол. В процессе отверждения резольные фенольные смолы присоединяют только определенное количество металла, которое не зависит от избыточного количества применяемого отвердителя. Если применять отвердители сравнительно в малых количествах или отверждать полимеры с большим молекулярным весом, т. е. с меньшим числом метилольных групп, то в этих случаях процесс отверждения и роста молекулярного веса полимера протекает медленно и количество выделенных газов настолько мало, что в отвержденном полимере поры отсутствуют.



Как известно, резольная фенол-формальдегидная смола характеризуется хорошими адгезионными свойствами. Она под влиянием высокой температуры переходит в неплавкий и нерастворимый пространственный полимер—резит. На этом принципе основано применение резольных смол в качестве лаков и клеев. Кроме воздействия высокой температуры, отверждение достигается также прибавлением к ним различных отвердителей кислотного характера, таких как: паратолуолсульфокислота, контакт Петрова (продукт сульфирования нефти), разные органические и минеральные кислоты.

Отверждение под влиянием этих отвердителей происходит как при высокой, так и при низкой (20°C) температурах.

С целью холодного отверждения лаковых и клеевых композиций, приготовленных на основе резольных фенол-формальдегидных смол, нами с успехом была применена реакция образования сетчатых полимеров при помощи ионов поливалентных металлов (Fe^{+++} , Sn^{++}). Кроме того, комбинацией указанных отвердителей (Fe^{+++} , Sn^{++}) с фенол-формальдегидными резольными смолами нами были составлены лаковые и клеевые композиции горячего и холодного отверждения.

Экспериментальная часть

Металлорганическая композиция готовится следующим образом: к раствору резольной фенол-формальдегидной смолы в органическом растворителе (ацетон) добавляется определенное количество отвердителя—соли трехвалентного железа или двухвалентного олова ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и др.), растворенного в том же растворителе. Смесь тщательно перемешивается и оставляется до окончания реакции газовой выделения. После этого композиция готова к употреблению.

Следует отметить основные закономерности, которыми должны руководствоваться при подготовке металлорганических композиций:

1) К резольным фенол-формальдегидным смолам отвердители добавляются в виде их растворов в органических растворителях.

2) Композиция должна употребляться только после окончания реакции газовой выделения, так как выделяющиеся газы обладают коррозионной способностью.

3) Композиции, приготовленные без растворителя, в отвержденном виде хрупки, в то время как композиции, содержащие растворитель, в отвержденном виде являются твердыми, эластичными материалами. Следовательно, растворитель частично играет и роль пластификатора. В то же время растворитель, являясь буфером, предотвращает наступление экзотермической реакции и тем самым определяет жизнеспособность данной металлорганической лаковой или клеевой композиции.

Приготовленная композиция претерпевает дальнейшие изменения: вязкость ее постепенно нарастает и, наконец, при комнатной температуре

(20°C) она становится твердой. В этом состоянии полимер плавкий и растворяется в органических растворителях. Со временем степень его полимеризации постепенно увеличивается и полимер переходит в неплавкое и нерастворимое состояние.

Исходным продуктом для получения железо- и оловосодержащих металлорганических полимеров являются резольные фенол-формальдегидные смолы различной характеристики.

Для получения фенол-формальдегидной смолы нами использовались стандартные фенолоспирты, полученные из Орехово-Зуева с завода „Карболит“ (технический регламент № 362).

Полученная из них смола при исследовании показала следующие результаты:

Влажность	7—8%
Содержание бромирующихся	4,5%
Потери при полимеризации	11,34%
Вязкость по Энглеру	$t_{23^{\circ}}=1000$ сек.
	$t_{50^{\circ}}=360$ сек.
Продолжительность времени полимеризации	$t_{100^{\circ}\text{C}}=3120$ сек.
	$t_{150^{\circ}\text{C}}=130$ сек.

С целью определения оптимальных количеств отвердителей, вводимых в композицию, была изучена зависимость продолжительности времени полимеризации от содержания отвердителя (скорость полимеризации определялась ГОСТ 901—46).

Результаты испытаний приводятся в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость продолжительности времени полимеризации резольной фенол-формальдегидной смолы от количества отвердителя $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Содержание $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в %/о	Продолжительность времени полимеризации в секундах	
	Температура 100°C	Температура 150°C
—	3120	130
1	225	30,6
2	87	20,6
3	52	—
4	44	—
5	36	—
6	24	—

Как явствует из таблиц, скорость полимеризации металлорганических полимеров можно регулировать введением в резольную фенол-формальдегидную смолу соответствующих количеств отвердителей. Резкое измене-



ние продолжительности времени полимеризации чистой резольной фенол-формальдегидной смолы по сравнению с железо- и оловосодержащими металлорганическими полимерами показывает насколько велика отверждающая способность предлагаемых нами отвердителей.

Таблица 2

Зависимость продолжительности времени полимеризации резольной фенол-формальдегидной смолы от количества отвердителя $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Содержание $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в %	Продолжительность времени полимеризации в секундах	
	Температура 100°C	Температура 150°C
—	3120	130
1	215	37
2	80	31
3	60	—
4	48	—
5	42	—
6	41	—
7	37	—
8	35	—
9	32	—
10	26	—

Изучение вопроса холодного отверждения фенол-формальдегидных резольных смол при помощи ионов поливалентных металлов (Fe^{++} , Sn^{++}) показало, что в процессе отверждения железо- и оловосодержащих металлорганических полимеров можно выделить два периода: 1) период желатинизации, во время которого происходит нарастание вязкости композиции, но она всё же жидкая при комнатной температуре (20°C) и полностью растворяется в органических растворителях; 2) композиция при комнатной температуре представляет твердую массу, степень полимеризации ее продолжает со временем расти и она лишь частично растворима в органических растворителях.

Вязкость композиции, полученной из резольной фенол-формальдегидной смолы с 5%-ным содержанием хлорного железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), показана на рис. 1.

Вязкость определялась реовискозиметром Хеплера (Пат. ГДР № 210).

Во втором периоде холодного отверждения металлорганических полимеров нами изучалось также влияние содержания отвердителя на степень полимеризации. Результаты этих исследований даны в таблицах 3 и 4.

Как видно из таблиц, второй период холодного отверждения металлорганических полимеров первоначально характеризуется скачкообразным ростом степени полимеризации, затем постепенным ее нарастанием.

Анализом полученных результатов нетрудно подобрать оптимальные количества отвердителей для лаковых и клеевых композиций. В данном

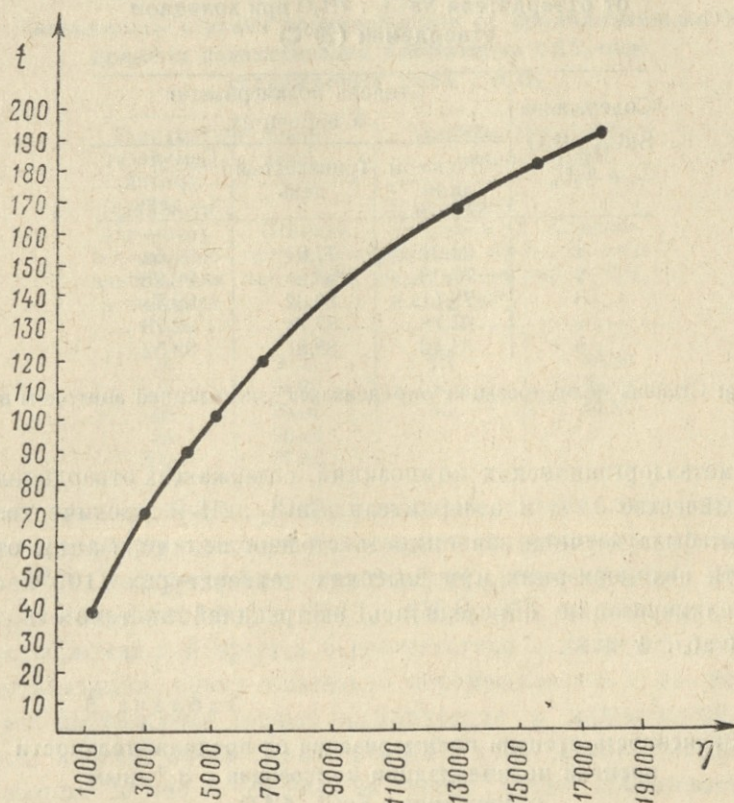


Рис. 1. Кривая зависимости вязкости композиции, полученной из резольной фенол-формальдегидной смолы с 5 %-ным содержанием хлорного железа, от времени

случае они составляют для $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3% от веса смолы, а для $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ —5% от веса смолы.

Таблица 3

Зависимость степени полимеризации композиции, полученной на основе резольной фенол-формальдегидной смолы, от отвердителя $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при холодном отверждении (20°C)

Содержание $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в %/о/о	Степень полимеризации в процентах		
	Четвертый день	Восьмой день	Двенадцатый день
1	21,81	52,79	68,92
2	60,85	76,28	81,35
3	70,63	78,48	81,55
4	73,04	80,14	81,68
5	75,17	82,59	85,06

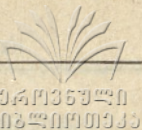


Таблица 4

Зависимость степени полимеризации композиции, полученной на основе резольной фенол-формальдегидной смолы, от отвердителя $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при холодном отверждении (20°C)

Содержание $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в %/о/о	Степень полимеризации в процентах		
	Восьмой день	Тринадцатый день	Семьдесят третий день
1	63,92	77,94	91,54
2	77,08	84,49	92,28
3	79,11	86,32	92,74
4	82,18	87,78	92,79
5	83,42	88,61	93,52

Примечание: Степень полимеризации определялась экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета.

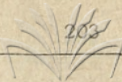
Для металлоорганических композиций, содержащих отвердитель $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в количестве 3 % и отвердитель $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в количестве 5 % от веса смолы, была изучена зависимость степени полимеризации от продолжительности полимеризации при высоких температурах (100°C и 150°C). Степень полимеризации определялась экстракцией ацетоном в аппарате Сокслета (табл. 5 и 6).

Таблица 5

Зависимость степени полимеризации от продолжительности времени полимеризации композиции с 3 %-ным содержанием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Температура полимеризации 100°C		Температура полимеризации 150°C	
Продолжительность времени полимеризации в секундах	Степень полимеризации в %/о/о	Продолжительность времени полимеризации в секундах	Степень полимеризации в %/о/о
5	88,53	10	99,40
15	93,85	15	99,52
20	96,04	25	99,95
25	96,91		
30	97,00		
35	97,42		
50	97,43		
65	97,81		
125	98,02		
365	98,33		

Результаты опытов показали, что при отверждении железо- и олово-содержащих полимеров при температуре 100°C через 20 мин., а при тем-



температуре 150°C уже через 10 мин. достигается почти полная полимеризация.

Таблица 6

Зависимость степени полимеризации от продолжительности времени полимеризации композиции с 5%-ным содержанием $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Температура полимеризации 100°C		Температура полимеризации 150°C	
Продолжительность времени полимеризации в секундах	Степень полимеризации в %	Продолжительность времени полимеризации в секундах	Степень полимеризации в %
15	90,71	15	86,69
30	94,60	30	95,38
45	95,07	45	97,89
75	95,42		
300	97,82		

Исходя из полученных данных, мы предлагаем следующую рецептуру и методику приготовления композиции: к резольной фенолформальдегидной смоле, полученной из стандартных фенолоспиртов, добавляется раствор трехвалентного железа ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 3% от веса смолы). Количество растворителя подбирается в соответствии с желаемой „жизнеспособностью“ композиции. Смесь тщательно перемешивается и по мере необходимости к ней добавляются разные органические и минеральные наполнители (тальк, каолин, окись цинка, доломит, др. мука). Употреблять такую композицию можно в течение 24 часов после приготовления, т. е. „жизнеспособность“ такой композиции составляет 24 часа. Следует отметить, что разбавлением ацетоном можно регулировать жизнеспособность композиции с тем, чтобы она значительное время сохраняла желаемую вязкость.

Готовая композиция характеризуется следующими данными: степень полимеризации при холодном отверждении (20°C) на четвертый день—70,63%, на восьмой день—78,48%, на двенадцатый день—81,55%, на двадцать второй день—87,31%.

Продолжительность времени полимеризации при $t 100^{\circ}\text{C}$ —52 сек.; степень полимеризации такой композиции, отвержденной при температуре 100°C в течение 30 минут, составляет 97%, а при температуре 150°C уже после 10 мин. составляет 99,4%.

Аналогично можно приготовить оловосодержащую композицию: к резольной фенолформальдегидной смоле, полученной из стандартных фенолоспиртов, добавляется раствор отвердителя $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ацетоне (5% от веса смолы) и смесь хорошо перемешивается. К композиции добавляется желаемый наполнитель и смесь тщательно перемешивается до получения гомогенной массы. Регулирование концентрации композиции про-



исходит ацетоном. Готовая композиция имеет следующую характеристику: степень полимеризации при холодном отверждении (20°C) на четвертый день после приготовления—53,3%, на восьмой день—83,42%, на тринадцатый день—87,61%, спустя два месяца—93,2%. Продолжительность времени полимеризации при $t\ 100^{\circ}\text{C}$ —42 сек. Степень полимеризации данной композиции при $t\ 100^{\circ}\text{C}$ после 45 мин. составляет 95%, а при $t\ 150^{\circ}\text{C}$ после 30 мин.—95,4%.

Полученные композиции характеризуются хорошими адгезионными свойствами к дереву, керамике, камню, бетону и полимерным материалам. Композиции в отвержденном виде дают блестящую поверхность; цвет композиции зависит от применяемого отвердителя. Например: оловосодержащий полимер—желтого цвета, а в отвержденном виде—красного; железосодержащий полимер—синевадно-черного цвета, а в отвержденном виде—коричневого.

Регулирование цвета композиций возможно введением в их состав наполнителей разного цвета.

Железо- и оловосодержащие металлоорганические полимеры водо- и воздухопроницаемы, имеют хорошие адгезионные свойства. Основное преимущество таких полимеров перед другими полимерами заключается в том, что пленки, полученные с их помощью, отверждаются в течение 1—2 часов при низкой (20°C) температуре и при дальнейшей термообработке (100°C) быстро переходят в неплавкое, нерастворимое состояние, сохраняя прежнюю форму.

Испытание полученных металлоорганических композиций в качестве лаков проводили следующим образом: композицию наносили на керамическую плитку и отверждали при температуре 100°C в течение 1 часа, после этого температуру поднимали до 150°C и продолжали полимеризацию в течение 15 мин. После охлаждения образца испытывали полученную лаковую пленку.

1. Устойчивость к воздействию воды.

а) Устойчивость к воздействию холодной воды ($t=20-25^{\circ}\text{C}$).

В воду помещали обломок керамической плитки, поверхность которой была покрыта лаком. Периодически через 18, 24, 48 часов и через 6, 30, 90 суток проверяли пленку, сравнивая ее с контрольной (другая половина той же плитки).

Выяснилось, что лаковая пленка в этих условиях сохраняет первоначальный блеск, цвет и совсем не меняется.

б) Устойчивость к воздействию горячей воды ($t=100^{\circ}\text{C}$).

Кусок керамической плитки, покрытый лаком, помещали в воду и кипятили 30 мин., 1 час, 3 часа, 5 часов. Периодически проверяли лаковую пленку, сравнивая ее с контрольной. Опыты показали, что лаковая пленка не меняется в результате кипячения в течение 1 часа, а при более продолжительном кипячении едва заметно теряет блеск.



2. Устойчивость к воздействию низких температур (морозостойкость).

Кусок керамической плитки, покрытый лаком, помещали в холодильник при температуре -4°C . В течение 25 дней лаковую пленку ежедневно проверяли, сравнивая ее с контрольной и рассматривали в лупу для проверки образования микротрещин. Выяснилось, что в этих условиях (в условиях температуры -4°C) лаковая пленка не меняется и на ее поверхности не образуется микротрещин.

3. Устойчивость к воздействию температурных колебаний ($-4^{\circ}\text{C} + 60^{\circ}\text{C}$; $-4^{\circ}\text{C} + 100^{\circ}\text{C}$).

Кусок керамической плитки, покрытый лаком, выдерживали в течение 24 часов при температуре -4°C , а потом 3 часа при температуре $+60^{\circ}\text{C}$. Такой цикл ($-4^{\circ}\text{C} + 60^{\circ}\text{C}$) повторяли 20 раз. После каждого цикла проверяли лаковую пленку, сравнивая ее с контрольной, и лупой проверяли образование микротрещин. Опыты показали, что в этих условиях лаковая пленка не претерпевает никаких изменений. Проведен был также цикл испытаний при температурах $-4^{\circ}\text{C} + 100^{\circ}\text{C}$. Выяснилось, что и в этих условиях лаковая пленка не меняется.

4. Механическая прочность и адгезия (ОСТ—5050).

На керамическую плитку, поверхность которой была покрыта лаком, с высоты 60 см, 70 см, 80 см опускали 50-граммовый свинцовый грушевидный предмет. Плитки ломались, но во всех опытах лаковая пленка не отделялась от керамики. Керамика и лаковая пленка были сломаны по одной линии, что указывает на хорошие адгезионные свойства данной композиции к керамике.

5. Устойчивость к воздействию химических реагентов.

а) Устойчивость к щелочам.

После 30-минутного кипячения в 20%-ном водном растворе КОН лаковая пленка отделялась от керамики, но не разрушалась.

В 10 %-ном водном растворе КОН лаковая пленка разрушилась только после 2-х часового кипячения.

В 1—2 %-ном водном растворе КОН лаковая пленка не разрушилась в результате 5-ти часового кипячения, только цвет пленки изменился от темнокоричневого до темнокрасного.

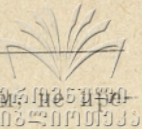
б) Устойчивость к воздействию кислот.

Лаковые пленки, помещенные на 3 часа в концентрированную серную и соляную кислоты, не теряют блеска, а лишь едва заметно меняют цвет.

В 2% и 10 %-ных растворах серной кислоты лаковые пленки не меняются в течение 24 часов.

6. Устойчивость к воздействию солнечных лучей.

Лаковые пленки под действием ультрафиолетовых лучей незначи-



тельно меняют цвет, а пленки, покрытые силикатным стеклом, не испытывают никаких изменений.

Из вышеуказанного следует, что железо- и оловосодержащие металл-органические композиции с успехом могут быть применены в качестве лаков горячего и холодного отверждения для керамических, деревянных, цементных и других поверхностей.

С целью применения указанных полимеров в качестве клеевых композиций холодного отверждения нами были изучены их адгезионные свойства. Результаты этих исследований даны в таблице 7.

Таблица 7

Результаты испытаний клеевых композиций на отрыв

№ п/п	Вид образца	Продолжительность приклеивания (в сутках)	Сред. усл. отрыва в кг/см ²
1	Бетон— —древ. струж. плитка	1	2,86
		4	3,08
		10	3,05
2	Бетон— —древ. волок. плитка	1	1,61
		4	1,77
		10	1,84
3	Бетон— —керамика	1	4,04
		4	4,08
		10	4,93
4	Древ. струж. пл. —П X B	1	0,61
		4	0,84
		10	1,24
5	Древ. волок. пл. —П X B	1	0,64
		4	0,77
		10	2,09
6	Бетон— —полистировая плитка	1	1,49
		4	1,57
		10	1,87
7	Древ. струж. плитка— —полистировая пл.	1	1,39
		4	1,54
		10	1,74

Следует отметить, что указанные клеевые и лаковые композиции характеризуются сравнительно слабыми адгезионными свойствами к металлическим поверхностям.

Высокие адгезионные свойства железо- и оловосодержащих клеевых композиций к различным синтетическим материалам дает возможность применять указанные клеевые композиции для крепления полистирольных облицовочных плиток и других полимерных материалов.

Выводы

1. Предложен метод отверждения резольных фенолформальдегидных смол ионами трехвалентного железа и двухвалентного олова. В результате реакции отверждения получаются железо- и оловосодержащие сетчатые высокополимеры.

2. На основе резольных фенолформальдегидных смол и

отвердителей, содержащих ионы трехвалентного железа и двухвалентного олова, получены лаковые и клеевые композиции холодного и горячего отверждения.

3. Исследованы закономерности процесса отверждения указанных композиций и изучены их физико-механические и адгезионные свойства.

4. Приведен способ приготовления лаковых и клеевых композиций с содержанием оптимальных количеств отвердителей и указаны области их применения.

ЛИТЕРАТУРА

И. М. Гвердцители, Д. Ш. Угрехелидзе, М. Г. Хатиашвили,
Авторское свидетельство № 140198, Бюллетень изобретений № 15 (1961).

Кафедра органической химии

(Поступило в редакцию 3. I. 1966)

ი. გვერდციტიელი,

დ. უგრეხელიძე, მ. ხატიაშვილი

ლაქოვანი და წებოვანი კომპოზიციები ახალი მეტალორგანული პოლიმერების საფუძველზე

რეზიუმე

აღწერილია ფენოლ-ფორმალდეჰიდური რეზოლების გამყარების მეთოდი სამვალენტიანი რკინისა და ორვალენტიანი კალის იონების ზემოქმედებით. გამყარების პროცესის შედეგად მიიღება სივრცითი სტრუქტურის ახალი მეტალორგანული პოლიმერები.

მოწოდებულია ლაქოვანი და წებოვანი კომპოზიციები მიღებული მეტალორგანული პოლიმერების საფუძველზე და შესწავლილია მათი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებები.

И. М. ГВЕРДИТЕЛИ, Т. П. ГУНЦАДЗЕ,
 А. А. КАЛАНДАРИШВИЛИ

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ДИЕНОVOГО ГЕРМАНИЙСОДЕРЖАЩЕГО КАРБИНОЛА

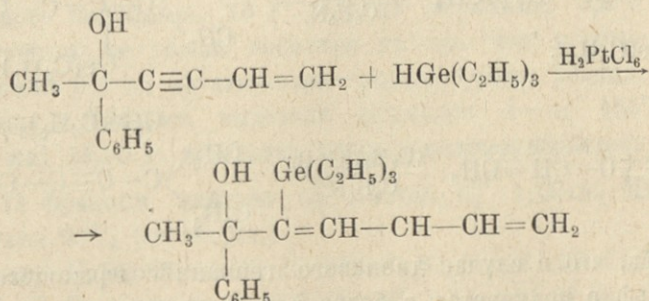
С целью изучения сравнительной реакционной способности $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и $\text{HGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, ранее нами было проведено взаимодействие указанных гидридов с первичными, вторичными и третичными винилэтинилкарбинолами (1, 2, 3) в присутствии катализатора Спейера.

Оказалось, что в этих реакциях присоединения $\text{HGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ является более реакционноспособным, чем $\text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

В случае фенилвинилэтинилкарбинола полученные нами диеновый и дигерманиевый карбинолы обнаружили флюоресцирующее свойство; кроме того, был выделен продукт „ β -распада“ (3).

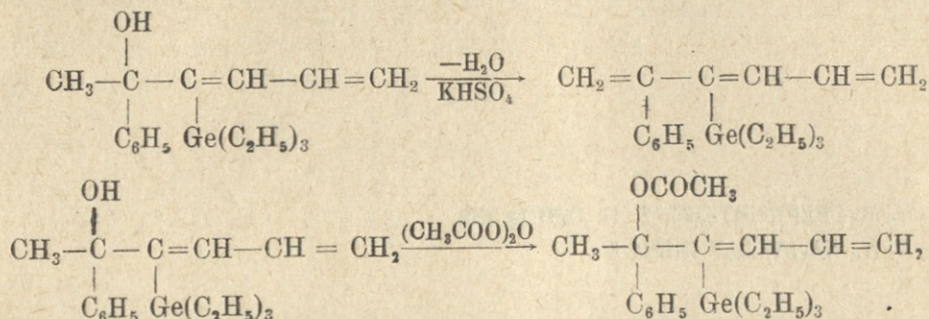
В данной статье мы приводим результаты взаимодействия $\text{HGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ с метилфенилвинилэтинилкарбинолом и некоторые превращения полученного диенового германийсодержащего карбинола.

Как и в случае других третичных винилэтинилкарбинолов, в результате реакции была получена в основном одна фракция, оказавшаяся диеновым германийсодержащим карбинолом, не обнаружившим флюоресцирующего свойства.

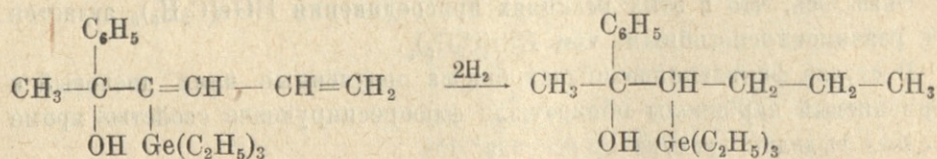


Для доказательства строения полученного германийсодержащего карбинола и для выявления влияния триэтилгермильной группы на свойства вещества, были проведены некоторые химические превращения, а именно: дегидратация, гидрирование и ацетилирование.

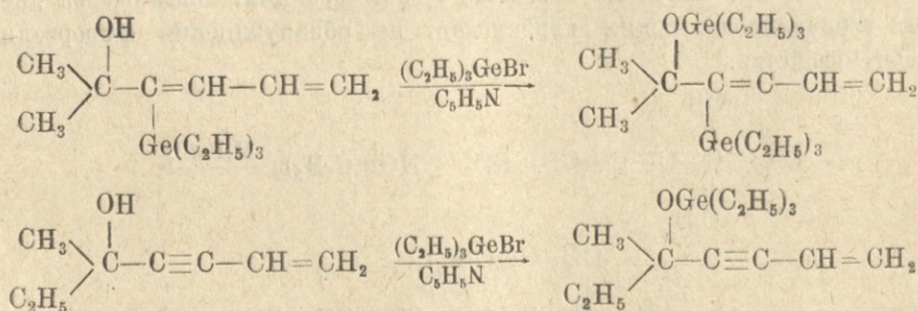
Оказалось, что триэтилгермилная группа увеличивает реакционную способность гидроксильной группы



а при гидрировании присоединение первой молекулы H_2 идет быстро (за 20—25 мин.), после чего скорость гидрирования резко замедляется и заканчивается за 25 часов, причем, как ранее было доказано спектральным анализом (5), первоначально гидрируется двойная связь в γ -положении к германию, а затем в β -положении. Очевидно, здесь проявляется влияние стерического фактора.



С целью изучения сравнительной реакционной способности винилэтинилкарбинола и синтезированного нами диенового германийсодержащего карбинола, нами было проведено взаимодействие их с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{GeBr}$ в среде пиридина:



Оказалось, что в случае диенового германийсодержащего карбинола германиевый эфир получается в более мягких условиях и с лучшим выходом, чем в случае винилэтинилкарбинола.

Константы и структурные формулы синтезированных нами веществ приведены в таблице.

№ №	Полученное соединение	кип. °С/мм	n_D^{20}	d_4^{20}	MP _D найд.	MP _D выч.	вых. %.
1	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	155/3	1,5360	1,0948	94,721	94,202	68
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	162—4/1	1,5250	1,0683	94,73	92,19	17
3	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	158—60/1	1,5252	1,0691	96,460	95,158	10
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OCOC}_2\text{H}_5 \quad \text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	165—6/1	1,5505	1,1437	104,34	102,18	
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	80—82/2	1,4682	0,9911	79,268	77,514	7
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	122—23/2	1,4875	1,0992	112,77	113,46	9

Экспериментальная часть

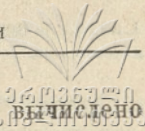
Действие $\text{HGe}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ на метилфенилвинилэтинилкарбинол. Брали 13 г исходного карбинола, 20 г гидрида германия, 0,5 г катализатора Спейера. Реакция не пошла, несмотря на то, что подогрели на водяной бане. Добавили 0,5 мл катализатора—пошла бурная реакция.

Разогнав в вакууме, выделили фракции: I—до 150° (3 мм) 6,6 г, II— 155° (3 мм) 23,95 г, остальная масса заполимеризовалась—5,6 г.

Для II фракции найдено n_D^{20} 1,5360; d_4^{20} 1,0948; MR_D найдено 94,721; выход 68% (от теорет.).

Найдено: С 64,29; 64,40; Н 8,72; 8,81; Ge 21,66; 21,70; (ОН) 4,81; 5,03; $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{GeO}_1$ вычислено: С 64,94; Н 8,41; Ge 21,82; (ОН) 5,13.

Дегидратация 2-фенил, 3-триэтилгермил, гексадиен-3, 5-ола-2. 5 г дегидратируемого вещества, 2,5 г KHSO_4 , 0,1 г дитизона (антиоксидант) нагревали в вакууме под азотом в течение 20 мин. ($90-100^\circ$), после чего перегнали; получили вещество с t_k $162-164^\circ$ (1 мм) в коли-



честве 0,8 г, для которого нашли n_D^{20} 1,5250, d_4^{20} 1,0683, MR_D 92,19, найдено MR_D 94,73, выход 17% (от теорет.).

Найдено %: С 69,48; 69,06; Н 8,94; 8,64; Ge 23,49; 23,68; $C_{18}H_{26}Ge$ вычислено: С 69,09, Н 8,30, Ge 23,22.

Гидроксил не обнаружен.

Гидрирование 2-фенил, 3-триэтилгермил, гексадиен-3, 5-ола-2. При гидрировании 3,3 г исходного вещества в присутствии 0,4 г Ni—Ренея поглотилось 480 мл H_2 (вместо 500 мл) при t 19° и Р 724 мм.

Перегонкой в вакууме выделили следующие фракции: I—150—154° (1 мм), II—158—160° (1 мм), III—161—162° (1 мм).

Для II фракции найдено n_D^{20} 1,5252; d_4^{20} 1,0691; MR_D 96,460, вычислено 95,158. Выход 10%.

Найдено: С 64,40; 64,53; Н 9,68; 9,38; Ge 21,59; 21,39, (ОН)6,24; $C_{18}H_{22}GeO$ вычислено: С 64,40; Н 9,50; Ge 21,50, (ОН)7,28.

Ацелирование 2-фенил, 3-триэтилгермил, гексадиен-3, 5-ола-2. 5 г ацелируемого вещества, 30 г уксусного ангидрида, 1 г CH_3COONa , 0,1 г дитизона нагревали на кипящей водяной бане в течение 70 часов.

Перегнав в вакууме, выделили фракции: I—до 142°, II—165—166° (1 мм) в количестве 0,9 г.

Для II фракции n_D^{20} 1,5505; d_4^{20} 1,1437; MR_D найдено 104,34, вычислено MR_D 102,18.

Гидроксил не обнаружен.

Найдено: С 64,37, 64,32; Н 8,19, 8,28; Ge 19,63, 19,60; $C_{20}H_{30}GeO_2$ вычислено: С 64,06, Н 8,00; Ge 19,38.

Действие $BrgGe(C_2H_5)_3$ на метилэтилвинилэтинилкарбинол. 7 г исходного карбинола, 10 г C_5H_5N поместили в реакционную колбу. Из капельной воронки добавили 13 г $(C_2H_5)_3GeBr$, после чего содержимое реакционной колбы нагревали на кипящей водяной бане в течение двух часов.

Отгнав в вакууме (сначала на водоструйном, затем на масляном), выделили фракции: I—до 110° (12 мм), II—80—82° (2 мм) в количестве 1,2 г.

Проделав анализ II фракции, нашли n_D^{20} 1,4682, d_4^{20} 0,9911, MR_D 79,266, вычислено 77,514; выход 7% (от теорет.).

Найдено: С 59,15; 59,38; Н 10,08; 10,10; Ge 25,19; 25,48; $C_{14}H_{26}GeO_1$ вычислено: С 59,44; Н 9,20; Ge 25,62.

Действие $BrgGe(C_2H_5)_3$ на 2-метил, 3-триэтилгермил, гексадиен-3, 5-ол-2. К 3,1 г исходного карбинола, 1 г пиридина из капельной воронки добавляли 3 г $(C_2H_5)_3GeBr$. Образовался белый осадок.

Содержимое колбы нагревали на кипящей водяной бане в течение четырех часов, отфильтровали, перегнали в вакууме под азотом.

Получили фракции: I—75—120° (2 мм), II—122—123° (2 мм) в количестве 0,5 г. Для II фракции найдено: n_D^{20} 1,4875, d_4^{20} 1,0992, MR_D 112,77; вычислено 113,46. Гидроксил не обнаружен.

Найдено: С 52,92; 53,00; Н 9,31; 9,29; Ge 34,00; 33,93; $C_{19}H_{40}Ge_9O$ вычислено: С 53,12; Н 9,32; Ge 33,83.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, И. М. Гвердцители, К. И. Черкезишвили—Тр. Тб. гос. универ., 74, 121 (1959), сер. хим.
2. А. Д. Петров, И. М. Гвердцители, К. И. Черкезишвили—ДАН СССР, 158 (1964).
3. И. М. Гвердцители, Т. П. Гунцадзе, А. Д. Петров—ДАН СССР, 158 (1964). ДАН СССР, 153 (1963), № 1, Сообщения Акад. наук ГССР, XXX 1:3, (1964).

Кафедра органической химии
(Поступило в редакцию 9.1.1966).

ი. ზვარცხითელი,

თ. გუნცაძე, ა. ა. კალანდარიშვილი

დიენური გერმანიუმმცველი კარბინოლის სინთეზი და ზოგიერთი გარდაქმნა

რეზიუმე

შრომაში მოტანილია $(C_2H_5)_3GeH$ -ის ურთიერთქმედება მეთილფენილ-ვინილეთინილ კარბინოლზე, რის შედეგად მიღებულია შესაბამისი დიენური გერმანიუმმცველი კარბინოლი.

მიღებული პროდუქტის აგებულების დასამტკიცებლად და აგრეთვე ტრი-ეთილგერმანიუმის ფგუფის გავლენის დასადგენად მოლეკულის რეაქციისუნარიანობაზე ჩატარებულია ზოგიერთი ქიმიური გარდაქმნა, კერძოდ, დეჰიდრა-ტაცია, ჰიდრირება და აცეტილირება.

მიღებული და დახასიათებულია სინთეზირებული პროდუქტები.

გარდა ამისა, შრომაში აღწერილია გერმანიუმის ეთერების მიღება ვინილეთინილკარბინოლსა და დიენურ გერმანიუმმცველ კარბინოლთან $(C_2H_5)_3GeBi$ -ის ურთიერთქმედებით პირიდინის არეში.

ი. გვირგვინი,
დ. შარვაშიანი, თ. მითაიშვილი

ფენოლოსპირტების ურთიერთქმედება სამვალენტიანი რკინისა და ოთხვალენტიანი კალის მარილებთან

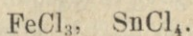
ფენოლური პოლიმერების ქიმიური ბუნების დადგენისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ფენოლოსპირტების—როგორც მოდელური ნაერთების—შესწავლას. მას შემდეგ, რაც დადგენილ იქნა მრავალვალენტიან კომპლექსწარმომქმნელ მეტალთა იონების ზემოქმედებით სივრცითი სტრუქტურების მიღების შესაძლებლობა ხსნადი ფენოლური პოლიმერებიდან [1, 2], აღნიშნულმა საკითხმა გარკვეული თეორიული და პრაქტიკული მნიშვნელობა მოიპოვა.

პოლივალენტიან კომპლექსწარმომქმნელ მეტალთა იონებთან ფენოლური პოლიმერების ურთიერთქმედების გამოკვლევის პროცესში შესწავლილ იქნა ფენოლოსპირტების—როგორც თერმორეაქტიული ფენოლფორმალდეჰიდური პოლიმერების მოდელების—ურთიერთქმედება სამვალენტიანი რკინისა და ოთხვალენტიანი კალის მარილებთან. ცნობილია, რომ ფენოლები, როგორც კომპლექსწარმომქმნელები, კარბონის მყავების ანალოგიურია [3]. მეორე მხრივ, ორთო-ფენოლოსპირტები წარმოქმნის ხელატურ, შიდაკომპლექსურ ციკლებს [4].

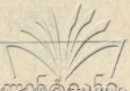
ამრიგად, ფენოლოსპირტების ურთიერთქმედებისას სამვალენტიანი რკინისა და ოთხვალენტიანი კალის მარილებთან მოსალოდნელი იყო რკინისა და კალის ატომების შემცველი შიდაკომპლექსური ნაერთების მიღება ხელატურ ციკლში.

მასპერიმენტი და შედეგების განსჯა

საწყისი ნაერთები. ო-და პ-ოქსიბენზილის სპირტებს ვიღებდით მანასეს მეთოდით [5], ხოლო 2-მეთილოლ-პ-კრეზოლს და 2, 6-დიმეთილოლ-პ-კრეზოლს—ულმანისა და ბრიტნერის მიხედვით [6]. ექსპერიმენტის ჩატარებისას ვიყენებდით შემდეგ მარილებს:



ფენოლოსპირტებისა და ოთხვალენტიანი კალის მარილების საფუძველზე ვახდენდით კომპლექსნაერთების სინთეზს მშრალი გამხსნელების არეში. მორეაგირე მარილის ქიმიური ბუნების შესაბამისად ვარჩევდით გამხსნელებს; ოთხვალენტიანი კალის ნაერთების შემთხვევაში რეაქციებს ვატარებდით ბენზოლის ან ტოლუოლის არეში, ხოლო სამვალენტიანი რკინის ნაერთების შემთხვევაში—ლიოქსანის, აცეტონის ან აბსოლუტური ეთანოლის არეში. მაგალითად: ფენოლოსპირტს, გახსნილს ან სუსპენდირებულს რომელიმე გამხსნელში, ენერ-



გიული მორევისა და გაცივების ($t^{\circ}=0$) პირობებში ვამატებდით სამედიკამენტოზურ რკინის ან ოთხვალენტიანი კალის მარილის ხსნარს იმავე გამხსნელში.

ფენოლოსპირტის და მეტალის მარილის მოლური შეფარდება სარეაქციო არეში შესაბამისად ტოლია 1:1; 2:1; 3:1. სარეაქციო ნარევი სამვალენტიანი რკინის ნაერთების გამოყენების შემთხვევაში მოშავო-ლურჯ შეფერვას იღებს, ხოლო ოთხვალენტიანი კალის ნაერთების შემთხვევაში კი—მოყვითალო-მწვანე ფერს.

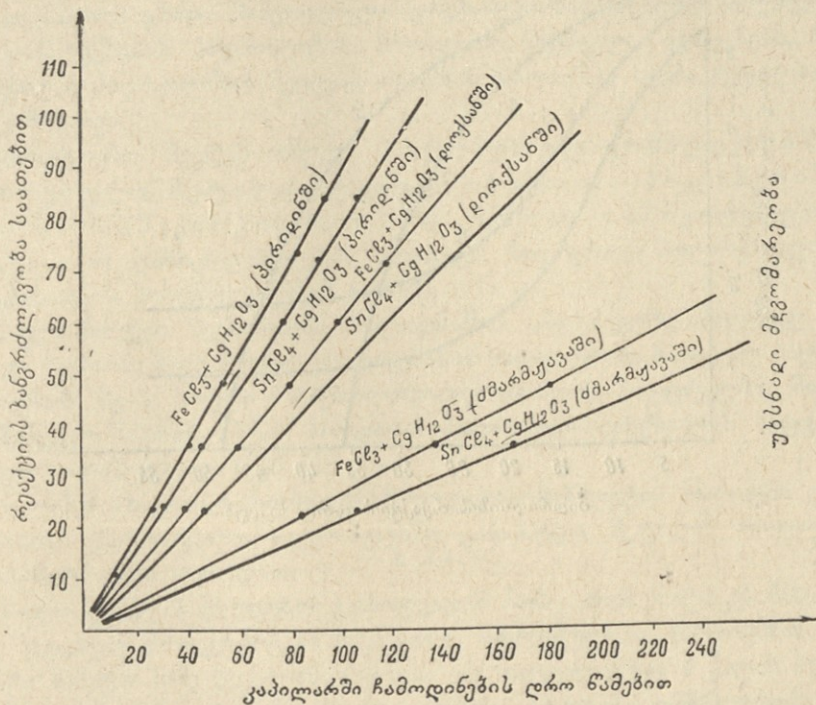
ერთი საათის დაყოვნების შემდეგ, სარეაქციო ხსნარიდან, სხვადასხვა დამლექავების დამატებით (მშრალი პეტროლეინის ეთერი, ოქტანი) ვლექავდით რეაქციის პროდუქტს, რომელსაც სწრაფად ვასუფთავებდით მრავალჯერადი გადალექვის გზით. ფენოლოსპირტებისა და სამვალენტიანი რკინის მარილების ურთიერთქმედების პროდუქტები მოშავო-ლურჯი ფერის მყარი ნივთიერებებია, ხოლო ფენოლოსპირტებისა და ოთხვალენტიანი კალის მარილების ურთიერთქმედებით კი ყოველთვის მწვანე ფერის მყარი ნივთიერებები მიიღება.

მიღებული ნაერთები ძალზე უმდგარადა და გამოლექვისთანავე განიცდის გარდაქმნებს; კერძოდ, ინტენსიურად გამოყოფს ფორმალდეჰიდს და გადადის უხსნად და უღლობად მდგომარეობაში. ფორმალდეჰიდის გამოყოფისა და უხსნად და უღლობად მდგომარეობაში გადასვლის სიჩქარე იზრდება ტემპერატურის გაზრდასთან ერთად. ფენოლოსპირტებისა და აღნიშნულ მეტალთა მარილების ურთიერთქმედების პროდუქტების არასტაბილურობის გამო ამ ნაერთების ზუსტი ელემენტარული შედგენილობისა და სტრუქტურული ფორმულის დადგენა ვერ ხერხდება. ახლად დალექილი ნაერთების მოლეკულური წონის მიახლოებითი განსაზღვრის შედეგად აღმოჩნდა, რომ ფენოლოსპირტებისა და აღნიშნულ მეტალთა მარილების ურთიერთქმედების პროდუქტები პოლიმერულ ნაერთებს წარმოადგენს. ამ ნაერთებში მეტალის რაოდენობის განსაზღვრამ გვიჩვენა, რომ მიღებული პროდუქტები შეიცავს მოლეკულურ ჯაჭვში შეკავშირებულ რკინის ან კალის ატომებს და ძალზე უმნიშვნელო რაოდენობით (კვალი)—შესაბამის ანიონს.

როგორც ცნობილია, ფენოლოსპირტები მდგარადა მხოლოდ ნეიტრალურ და ტუტე არეში. მჟავე არეში ისინი ძლიერ სწრაფად გარდაიქმნება, პოლიკონდენსირდება ერთმანეთთან ფენოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერების წარმოქმნით. ჩვენ მიერ განხილული სამვალენტიანი რკინისა და ოთხვალენტიანი კალის მარილები ყველა მჟავე ბუნებისაა. ამიტომ სარეაქციო არის მჟავიანობის გავლენის შესწავლა ფენოლოსპირტებისა და აღნიშნულ მეტალთა მარილების ურთიერთქმედების პროცესზე პასუხს მოგვცემდა კითხვაზე—ადგილი ჰქონდა თუ არა ამ დროს მჟავური პოლიკონდენსაციის რეაქციას. ამ მიზნით შევისწავლეთ სისტემების: FeCl_3 , 2,6-დიმეთილოლ-პ-კრეზოლი (1:1) და SnCl_4 , 2,6-დიმეთილოლ-პ-კრეზოლი (1:1), სიბლანტის ზრდის პროცესი მშრალ გამხსნელებში: პირიდინში, დიოქსანსა და ყინულოვან ძმარმჟავაში. სიბლანტის განსაზღვრას ვახდენდით ოსტვალდ-პინკევიჩის სისტემის ვისკოზიმეტრით 20° ტემპერატურის პირობებში.

1-ელი ნახაზიდან ჩანს, რომ სარეაქციო არის მჟავიანობის გაზრდასთან ერთად მატულობს სისტემის სიბლანტის ზრდის სიჩქარე. ნეიტრალურ გამხსნელში (დიოქსანში) სიბლანტის ზრდის სიჩქარის მრუდის განხილვიდან აშკარაა,

რომ ფენოლოსპირტებისა და აღნიშნულ მეტალთა მარილების ურთიერთქმედების დროს ადგილი აქვს მუავური პოლიმერდენსაციის პროცესს. ეს ფაქტი მტკიცდება აგრეთვე მიღებული უხსნადი და უღებობადი პოლიმერკომ-



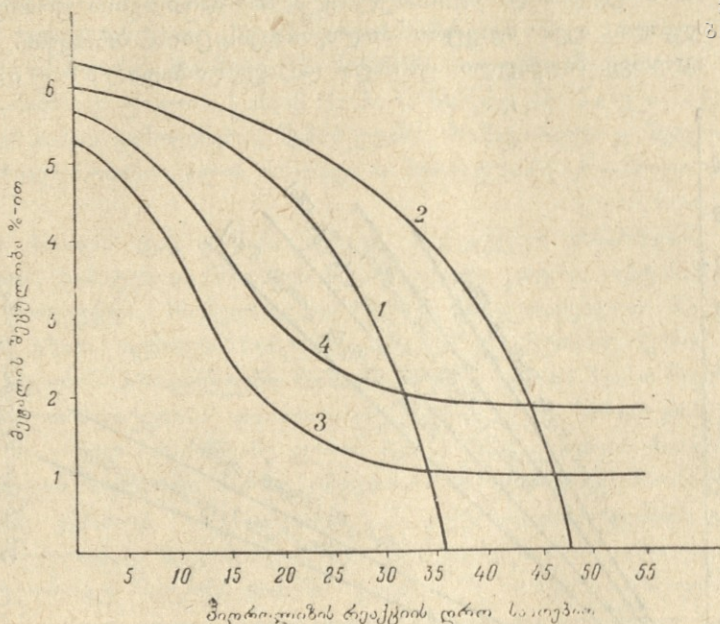
უხსნადი მკვამარობა

ნახ. 1.

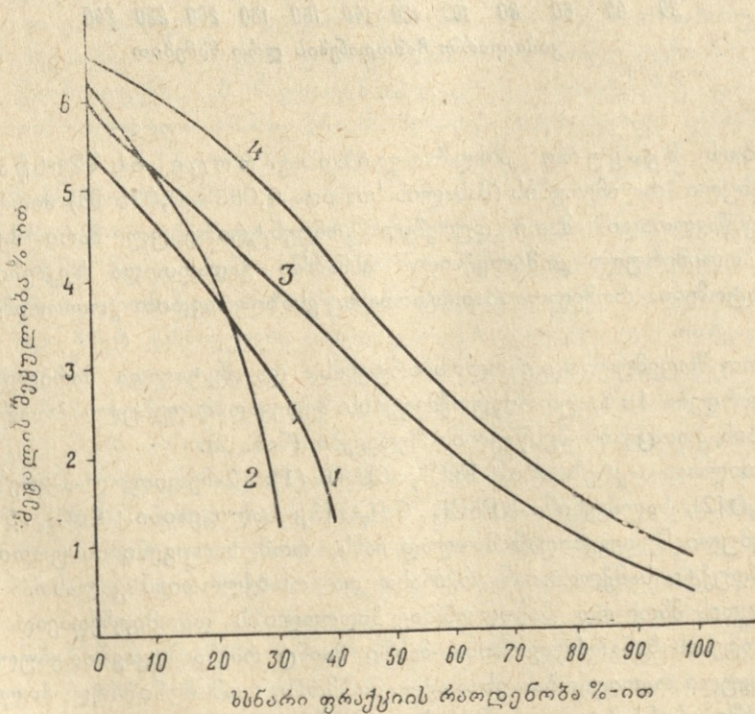
პლექსების მუავური ჰიდროლიზის პროცესის შესწავლით. გაფხვიერებული პოლიმერების (მასალის სიმსხო 0,085—0,075 მმ) ჰიდროლიზის პროცესს ვსწავლობდით მათი დღეებით კონცენტრირებულ მარილმუავასთან. ამ დროს პოლიმერული კომპლექსიდან ხსნარში გადადიოდა შეკავშირებული მეტალის ატომები, რომელთა რაოდენობასაც ვსაზღვრავდით კოლორიმეტრული მეთოდით.

ქვემოთ მოცემულია ფენოლოსპირტებისა და მეტალთა მარილების (მოლური შეფარდება 1:1) ურთიერთქმედების შედეგად მიღებული პროდუქტების ჰიდროლიზის პროცესის შესწავლის შედეგები (ნახ. 2).

2-მეთილოლ-3-კრეზოლი + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (1); 2-მეთილოლ-3-კრეზოლი + $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ [2]; სალიგენინი + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ [3]; სალიგენინი + $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ [4].
 მოცემული შედეგებიდან ნათლად ჩანს, რომ სალიგენინის ურთიერთქმედების პროდუქტი სამქლორიან რკინასა და ოთხქლორიან კალასთან (მრუდი 3, 4) განიცდის მხოლოდ ნაწილობრივ ჰიდროლიზს და მიუხედავად ჰიდროლიზის პროცესის ხანგრძლივობისა, მასში მაინც რჩება შეკავშირებული მეტალის გარკვეული რაოდენობა. ეს ფაქტი მოწმობს, რომ აღნიშნულ პოლიმერულ კომპლექსებში არის ისეთი კავშირებიც, რომლებიც ამ პირობებში არ განიცდის ჰიდროლიზს და აპირობებს უხსნადი სივრცითი სტრუქტურის არსებობას.



ნახ. 2.



ნახ. 3.

ასეთი კავშირების წარმოქმნა შეიძლება მხოლოდ მყავური პოლიკონდენსაციის რეაქციის შედეგად და საფუძვლებელია რომ ეს კავშირები წარმოადგენს ჩვეულებრივ მეთილენურ ხიდებს, წარმოქმნილს სალიგენინის მოლეკულების თანაპოლიკონდენსაციის გზით. 2-მეთილოლ-პ-კრეზოლის საფუძველზე მიღებული პოლიმერკომპლექსების ჰიდროლიზის პროცესის შესწავლა გვიჩვენებს, რომ ამ ნაერთებიდან ჰიდროლიზის შედეგად თითქმის მთლიანად ხდება მეტალთა ატომების გამოყოფა.

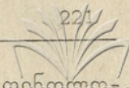
საინტერესო შედეგს იძლევა პოლიმერულ კომპლექსებში შეკავშირებული მეტალის რაოდენობასა და პოლიმერიზაციის ხარისხს (შეკერვის ხარისხს) შორის დამოკიდებულების დადგენა. ამ დამოკიდებულების გრაფიკი ზოგიერთი პოლიმერული კომპლექსებისათვის მოცემულია მე-3 ნახაზზე.

1-ელი მრუდი შეესაბამება სალიგენინის საფუძველზე მიღებულ რკინა-შემცველ ნაერთს; მე-2 მრუდი—სალიგენინის საფუძველზე მიღებულ კალაშემცველ ნაერთს; მე-3 მრუდი—2-მეთილოლ-პ-კრეზოლის საფუძველზე მიღებულ რკინაშემცველ ნაერთს; მე-4 მრუდი—2-მეთილოლ-პ-კრეზოლის საფუძველზე მიღებულ კალაშემცველ ნაერთს.

პოლიმერიზაციის ხარისხი განსაზღვრულია სოქსლეტის აპარატში ციკლოპექსანონით ექსტრაქციით, ხოლო მყავაში გადასული მეტალის რაოდენობა—კოლორიმეტრული მეთოდით.

1-ელი და მე-2 მრუდების განხილვიდან ჩანს, რომ სალიგენინის საფუძველზე მიღებულ პროდუქტებში სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნას აპირობებს არა მარტო სამვალენტიანი რკინისა და ოთხვალენტიანი კალის მეტალთა ატომები, არამედ სალიგენინის მოლეკულების ტრიფუნქციონალურობა და მათი მიდრეკილება ურთიერთპოლიკონდენსაციისადმი. ამიტომ როგორც მე-3 ნახაზიდან ჩანს, სალიგენინის საფუძველზე მიღებული პოლიმერკომპლექსებიდან მეტალთა ატომების ძირითადი ნაწილის გამოყოფის შემდეგ პროდუქტები მაინც უხსნადი და უღობადი რჩება. მე-3 და მე-4 მრუდების განხილვა გვიჩვენებს, რომ 2-მეთილოლ-პ-კრეზოლის საფუძველზე მიღებულ პოლიმერკომპლექსებში სივრცითი სტრუქტურის წარმოქმნა გაპირობებულია მხოლოდ მასში რკინისა და კალის ატომების არსებობით. აღნიშნული პოლიმერული კომპლექსებიდან მეტალთა ატომების გამოყოფასთან ერთად იზრდება პროდუქტის ხსნადობა; მეტალთა ატომების ძირითადი ნაწილის გამოყოფის შემდეგ ეს პოლიმერები მთლიანად გადადის ხსნად მდგომარეობაში და ტუტე არეში მიღებული პ-კრეზოლ-ფორმალდეჰიდური პოლიმერების იდენტურია. აღნიშნული ტიპის რეაქციებში სამვალენტიანი რკინისა და ოთხვალენტიანი კალის იონების უნარზე—წარმოქმნას სივრცითი სტრუქტურები—მიუთითებს აგრეთვე ის ფაქტიც, რომ პ-კრეზოლოსპირტების ურთიერთქმედებისას აღნიშნულ მეტალთა იონებთან მიიღება სივრცითი სტრუქტურის მქონე, უხსნადი და უღობადი პოლიმერკომპლექსები; საერთოდ, როგორც ცნობილია, ფენოლალდეჰიდური პოლიკონდენსაციის დროს, პ-კრეზოლის მოლეკულის ბიფუნქციონალურობის გამო, პ-კრეზოლის საფუძველზე შეუძლებელია სამვალენტობიანი სტრუქტურების მიღება.

ფენოლალდეჰიდური ტიპის კონდენსაციებში ფენოლური ჰიდროქსილი,



ანი რკინისა და ოთხვალენტისანი კალის მარილების ზემოქმედებით ფენოლფორმალდეჰიდურ პოლიმერებს, ხოლო მარცხენა სპირტები წარმოქმნის ფენოლფორმალდეჰიდურ პოლიმერებს, პოლიმერები ფენოლური ჰიდროქსილების საშუალებით ურთიერთქმედებს აღნიშნულ მეტალთა მარილებთან და წარმოქმნის სივრცითი სტრუქტურის უხსნად და უღობად მეტალორგანულ პოლიმერკომპლექსებს.

ლიტერატურა

1. И. М. Гвердцители, Д. Ш. Угрехелидзе, М. Г. Хатиашвили—Авт. свид. № 140198, 1960 г.
2. И. М. Гвердцители, Д. Ш. Угрехелидзе—Авт. свид. № 159643, 1963 г.
3. P. Pfeiffer—Organische Molekularverbindungen, Stuttgart, 1927.
4. В. Мартин Роберт—Химия фенольных смол, Москва, 1962 г., стр. 13—15.
5. O. Manasse, Ber. 1894, 27, 2408.
6. F. Ulmann, K. Brittner—Ber., 1909, 42, 2539.
7. Л. М. Шутер, Я. П. Беркман—Укр. хим. журн., 1957, 23, № 5, 669.

ორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 11.1.1966 წ.).

И. М. ГВЕРДЦИТЕЛИ,
Д. Ш. УГРЕХЕЛИДЗЕ, Т. И. МИТАИШВИЛИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛОСПИРТОВ С СОЛЯМИ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА И ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ОЛОВА

Резюме

Исследованы реакции взаимодействия ионов трехвалентного железа и четырехвалентного олова с фенолоспиртами. Установлено, что при взаимодействии ионов трехвалентного железа и четырехвалентного олова на фенолоспирты образуются фенол-формальдегидные полимеры, которые, взаимодействуя гидроксильными группами с ионами указанных металлов, образуют металлорганические продукты пространственного строения.

ნ. ციციშვილი, ბ. ციციშვილი,
თ. კივარაცხო, ბ. ლლონტი, დ. ჟაქაძე

საქართველოს ზოგიერთი მცენარის (Veratrum Lobelianum Bernh) ინსექციციდური მოქმედების შესწავლა

სოფლის მეურნეობის წინაშე მდგომი მნიშვნელოვანი ამოცანების წარმატებით შესრულება დიდადაა დამოკიდებული რიგი ღონისძიებების განხორციელებასთან. ასეთებია, მაგალითად, მცენარეთა დაცვა სხვადასხვა დაავადებისა და მრავალი სახის მავნებლისაგან. ამ ღონისძიებათა განხორციელება შეიძლება აგროტექნიკური, ბიოლოგიური და ქიმიური გზით. მცენარეთა დაცვის ქიმიური გზა გამოყენებას პოულობს იმ შემთხვევაში, თუ სამკურნალო პრეპარატის ქიმიური სინთეზი და დამზადება ეკონომიურად გამართლებული და პრაქტიკაში ადვილად დასანერგი იქნება.

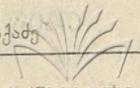
როგორც ლიტერატურული, ისე პრაქტიკული ხასიათის მასალებიდან ცნობილია, რომ ჯერ კიდევ უძველესი დროიდან ხალხი მცენარეების სამკურნალოდ იყენებდა სხვა მცენარეებს (ალკალოიდის შემცველ მცენარეებს). ასეთ მცენარეთა შორის მოიძებნება ისეთებიც, რომლებმაც გამოყენება ჰპოვეს სოფლის მეურნეობაში ინსექციციდური პრეპარატების დასამზადებლად.

უკანასკნელ პერიოდში ალკალოიდების შემცველი მცენარეების გამოყენებამ, ფარმაცოლოგიური და ტოქსიკური თვისებების გამო, მედიცინასა და სოფლის მეურნეობაში თვალსაჩინო ადგილი დაიჭირა. საქართველოში მზარდი ალკალოიდის შემცველი მცენარეები მეტ შესწავლას მოითხოვს.

ჩვენი საკვლევი მუშაობის მიზანს შეადგენდა საქართველოში მზარდ მცენარეებს შორის ინსექციციდური თვისებების მქონე მცენარეთა გამოვლინება და შესწავლა ალკალოიდების შემცველობის თვალსაზრისით. ამ მიმართულებით საკვლევი მუშაობა დავიწყეთ 1961 წლიდან. ჩვენ მიერ გამოვლინებული და ნაწილობრივ შესწავლილია საქართველოში მზარდი მცენარე შხამა.

შხამას გვარი (Veratrum) ეკუთვნის Liliaceae ოჯახს. ვ. ს. სოკოლოვის ცნობებით შხამას Veratrum-ის გვარი საბჭოთა კავშირში წარმოდგენილია 8 სახეობით. შხამა გავრცელებულია და გვხვდება მთელ საბჭოთა კავშირში.

შხამას სახეობიდან შხამა ლობელი (Veratrum Lobelianum Bernh) ნაკლებადაა შესწავლილი. გარკვეული სამეცნიერო-კვლევითი მუშაობა წარმოებდა სამედიცინო ინსტიტუტში. ჩვენ მიზნად დავისახეთ შხამა ლობელის ინსექციციდური მოქმედების შესწავლა და ინსექციციდური თვისებების მქონე ალკალოიდების გამოყოფა. ჩვენ მიერ შესწავლილია შხამას ქიმიური შედგენილობა, ალკალოიდების საერთო რაოდენობა და შხამას მოქმედება მცენარეების მავნე-



ბელ მწერებზე. უკანასკნელი მიზნისათვის საცდელ ბაზად გამოვიყენეთ უკანასკნელი ბალის მცენარეთა სათბურის (სადაც მცენარეები დიდ ვაჭირვებას განიცდის მავნე მწერებისაგან) და ბორჯომის რაიონის სოფელ რველის აგრონომ გ. თაქთაქიშვილის საკარმიდამო ხილის ნაკვეთი. შხამას გამონაწვლილების ინსექტიციდური მოქმედების უნარი შევისწავლეთ აგრეთვე მცენარეთა დაცვის ინსტიტუტში. შხამას გამონაწვლილზე ცდებს ატარებდნენ მეცნ. კანდ. თ. კურცხალია, მეცნ. მუშაკი თ. სეინიშვილი და ლაბორანტი თ. ლილუაშვილი, მეცნ. კანდ. გ. გეგენავას ხელმძღვანელობით.

ჩატარებულმა ცდებმა დადებითი შედეგი მოგვცა. მოისპო მცენარეთა მავნებლები. ინსექტიციდური თვისების მქონე ალკალოიდების გამოსაყოფად ჩავატარეთ რამდენიმე ცდა. შხამას ფესვები და ფესურები დავამუშავეთ ორგანული გამსხნელებით. შხამა ლობელიდან ალკალოიდები გამოვყავით ფუძის სახით.

ამსკვირმენტული ნაწილი

საკვლევ ობიექტს წარმოადგენდა ბაკურიანისა და ბაშკიჩეთის მიდამოებში შეგროვილი მცენარე შხამა. მცენარე შესამოწმებლად და მისი ბოტანიკური დახასიათებისათვის წინასწარ ვაეგზავნა ბოტანიკოსებს: ა. კახაძეს და ე. ქიქოძეს. მათი დასკვნით ჩვენ ხელთ გვქონდა მცენარე შხამას ერთ-ერთი სახეობა, კერძოდ, *Veratrum Lobelianum Bernh.*

შხამას შესწავლის მიზნით ჩავატარეთ ალკალოიდების შემცველობაზე თვისებითი რეაქციები და განვსაზღვრეთ ზოგიერთი შემადგენელი ნივთიერება. თვისებითმა რეაქციებმა შხამაში ალკალოიდის შემცველობაზე დადებითი შედეგი მოგვცა.

შხამას (*Veratrum Lobelianum Bernh*) ქიმიური შედგენილობა

№№ რიგზე	შხამას ქიმიური შედგენილობა	რაოდენობა %-ით	აბსოლუტურ მშრალზე გადაანგარიშებული %-ით
1	სინესტე	8,4	
2	ალკალოიდების საერთო რაოდენობა, პროტოვერატინზე გადაანგარიშებული	1,75	1,91
3	საერთო მეთიანობა, ვაშლის მჟავაზე გადაანგარიშებული	0,8	0,87
4	ცულულოზა	14,74	16,16
5	ცხიმი	1,77	1,91
6	პექტინური ნივთიერება	1,54	1,68
7	საერთო აზოტის რაოდენობა	3,11	3,40
8	ცილოვანი ნივთიერება	19,43	21,29
9	პენტოზანი	9,93	10,84
10	ფურფუროლი	5,78	6,31

შხამა ლობელის (*Veratrum Lobelianum Bernh*) ინსექტიციდური მოქმედების შესწავლის მიზნით დავამზადეთ წყლიანი გამონაწვლილი ჩვენ მიერ გამომუშავებული სწრაფი და მარტივი გზით, რაც ეკონომიური თვალსაზრისით უფრო გამართლებული და ხელმისაწვდომი იყო. გამონაწვლილი დავამზადეთ შემდეგნაირად.

დაფხვიერებული შხამას ფესვების და ფესურების ნახევარ კილოგრამის (მთლიანად) ელმატით 5 ლიტრი წყალი და ეს მასა გავაცხელებთ 70—90° ტემპერატურის პირობებში, წყლის აბაზანაზე 6 საათის განმავლობაში. გაცხელებიდან 5,5 საათის შემდეგ მას დაეუმატეთ 50 მლ სპირტი, ხოლო გაწურვის შემდეგ ხსნარს—5 გრამი თხიერი საპონი. დავამზადეთ აგრეთვე შხამას წყლიანი გამონაწვლილი აღნიშნული მეთოდით სამკურნალო საპნის გარეშეც. ასეთი (უსაპნო) I გამონაწვლილით დაკვირვება ხდებოდა უნივერსიტეტის ბალისა და სათბურის მცენარეებზე. შხამას წყლიანი გამონაწვლილით მკურნალობამ დადებითი შედეგი მოგვცა. მოისპო მცენარეთა მავნე დაავადებანი და აღნიშნული სათბურის მცენარეები ცრუფარიანისაგან მთლიანად გათავისუფლდა.

შემდეგ შხამას გამონაწვლილით მკურნალობა ჩატარდა სათბურის იმ მცენარეებზე, რომელთაც მიღებული ჰქონდათ ფრთოსნები. აქაც მკურნალობამ დადებითი შედეგი მოგვცა. შხამას გამონაწვლილის შესხურებამ ფრთოსნები უმალ მოსპო როგორც მცენარეთა ფოთლებსა და ღეროებზე, ისე ჰაერშიც.

გარდა თსუ ბალის მცენარეთა სათბურისა, მცენარეთა მავნებლების მოსასობად დაკვირვებებს ვატარებდით ბორჯომის რაიონის სოფელ რველში აგრონომების: გ. და თ. თაქთაქიშვილების საკარმიდამო ხილის ნაკვეთზე. მათ გადაეცათ შხამას წყლიანი გამონაწვლილი ვაშლისა და მსხლის ხეებზე გაჩენილი მავნებლების მოსპობის მიზნით დაკვირვების ჩასატარებლად. მკურნალობამ დადებითი შედეგი მოგვცა. მწერები და პებლები დაიხოცა შესხურებისთანავე. შხამას გამონაწვლილს არავითარი მავნებლობა არ მოუტანია ფოთლისა და ნაყოფისათვის. შხამას გამონაწვლილების ინსექტიციდური მოქმედების უნარი შესწავლილ იქნა ლაბორატორიაშიც.

დაკვირვების ობიექტად გამოვიყენეთ უნივერსიტეტის ბალთან არსებული ყვავილების სათბურიდან მიღებული ცრუფარიანებით დაავადებული მცენარე ფურუსულა პრიმულა (Primula). სათბურის გამგის, ენტომოლოგ-აგრონომ თ. ქართველიშვილის შეფასებით ფურუსულა პრიმულა 80%-ით იყო დაზიანებული. მცენარის ღერო ნიადაგის ზედაპირიდანვე დაწყებული, ასევე მისი ფოთლები მთლიანად იყო დაფარული ცრუფარიანებით. მცენარის მკურნალობა ლაბორატორიაში მიმდინარეობდა შხამას სათანადოდ დამზადებული წყლიანი გამონაწვლილით. მცენარეების შესხურება დღეში ხდებოდა ორჯერ: დილა-საღამოს და გრძელდებოდა ფარიანების სრულ მოსპობამდე, რასაც დასჭირდა 5 დღე. ფარიანების მოსპობას ამოწმებდა აგრ. თ. ქართველიშვილი.

ფარიანების მოსპობის შემდეგ ფურუსულა პრიმულა მეთვალყურეობის ქვეშ დავტოვეთ ლაბორატორიაში 5—6 თვის განმავლობაში. მოხდა მისი სრული განკურნვა. აღნიშნული პერიოდის განმავლობაში პრიმულა შეიმოსა მობრდილი ლამაზი მწვანე ფოთლებითა და ყვავილებით. პარალელურად მიმდინარეობდა საკონტროლო დაკვირვება ფურუსულა პრიმულას მეორე, სავსებით ანალოგიურ ეგზემპლარზე. საბოლოო შედეგი ამ შემთხვევაშიც დამაკმაყოფილებელი იყო. შხამას გამონაწვლილმა კვლავ გამონაავლინა ინსექტიციდური თვისება და ეფექტიანი მოქმედება.

დაკვირვებას ვატარებდით აგრეთვე ცრუფარიანებით დაზიანებულ მცენარე ქაქტუს ოპუნციაზე, რომელიც იმავე სათბურიდან იყო მიღებული და დაზიან-



ნება 80%-ს აღწევდა. შესწურებას ვახდენდით ახლად დამზადებულ მონაწვლილით. ამ ობიექტისათვისაც მივიღეთ დადებითი შედეგი. შხამას გამონაწვლილის ინსექტიციდური მოქმედება აღმოჩნდა საკმაოდ ეფექტიანი.

ცრუფარიანებით დაზიანებულ 5 წლის მცენარე ოლეანდრა (*Nerium alexander*) იმდენად იყო ცრუფარიანებით დაზიანებული, რომ მისი განკურნვა შეუძლებლად მიაჩნდათ, რის გამოც ოლეანდრა, როგორც უვარგისი, გამოვიტანეთ სათბურიდან. დაზიანება თითქმის 95% აღწევდა. შხამას ახლად დამზადებული გამონაწვლილით მცენარის შესწურებას ვაგრძელებდით 8 დღის განმავლობაში. შესწურების პროცესში მცენარეს გაჯანსაღების ნიშნები დაეტყო. შხამას გამონაწვლილმა ოლეანდრის მკურნალობის შემდეგაც კიდევ ერთხელ მოგვცა დამაკმაყოფილებელი შედეგი.

შხამას გამონაწვლილების ინსექტიციდური მოქმედების უნარი შევისწავლეთ მცენარეთა დაცვის ინსტიტუტში.

გამონაწვლილებს ვამზადებდით ზემოაღნიშნული მეთოდით. გამონაწვლილი № 1 (გამონაწვლილს დაემატა სპირტი და სამკურნალო საპონი) და გამონაწვლილი № 2 (გამონაწვლილი დავამზადეთ სპირტისა და საპნის გარეშე).

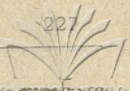
გამონაწვლილების შესწურება ჩავატარეთ ზღვისპირა ფქვილისებრ ცრუფარიანებზე (*Pseudococcus maritimus Ehrh*) 1963 წლის 4 ივლისს. შედეგები მოყვანილია 1-ელ ცხრილში, ეტალონად მივიღეთ 30%-იანი თიოფოსის 2%-იანი ხსნარი.

ცხრილი 1

№№ რიგზე	აღრიცხვის შედეგები	სიკვდილიანობა %-ით
1	გამონაწვლილი № 1 (განუზავებული)	100
2	„ № 1 (განზავ. წყალთან 1:1)	85
3	„ № 2 (განზავ. წყალთან 1:3)	75
4	„ № 2 (განუზავებული)	90
5	„ № 2 (განზავ. წყალთან 1:1)	80
6	„ № 2 (განზავ. წყალთან 1:3)	70
7	ეტალონად აღებულია 30%-იანი თიოფოსის 0,2%-იანი ხსნარი	100
8	საკონტროლო (სუფთა წყალი)	34

როგორც მოტანილი მონაცემები გვიჩვენებს გამონაწვლილი № 1-ის ინსექტიციდური მოქმედება მსგავსია ეტალონად აღებული თიოფოსის ხსნარის მოქმედებისა. გამონაწვლილის შესრულება ფქვილისებრ ცრუფარიანებზე (მსგავსად თიოფოსის ხსნარისა) იწვევს 100% სიკვდილიანობას. ასევე დადებითია გამონაწვლილი № 2-ის ინსექტიციდური მოქმედება, რომელიც დამზადებულია სპირტისა და საპნის გარეშე. მისი შესწურება ფქვილისებრ ცრუფარიანებზე იწვევს 90% სიკვდილიანობას.

გამონაწვლილების ინსექტიციდური თვისებების შესწავლის მიზნით ცდები ჩავატარეთ ატმის ბუგრზეც (*Muzodes persicaes*). შედეგები მოყვანილია მე-2 ცხრილში. ეტალონად ავიღეთ 30%-იანი თიოფოსის 0,1%-იანი ხსნარი. ცდები ჩავატარეთ 1963 წლის 8 ივლისს.



როგორც მე-2 ცხრილში მოტანილი მონაცემები გვიჩვენებს ეტალონად თიოფოსის უფრო განზავებული ხსნარია აღებული და ატმის ბუგრზე (*Myzodes persicaes*) მეტი ინსექტიციდური თვისებები გამოიჩინა № 2 გამონაწვლილ-

ცხრილი 2

№№ რიგზე	აღრიცხვის შედეგები	სიკვდილიანობა %-ით
1	გამონაწვლილი № 1 (განუზავებელი)	65
2	„ „ № 1 (განზავ. წყალთან 1:1)	55
3	„ „ № 1 (განზავ. წყალთან 1:3)	35
4	„ „ № 2 (განუზავებელი)	100
5	„ „ № 2 (განზავ. წყალთან 1:1)	100
6	„ „ № 2 (განზავ. წყალთან 1:3)	50
7	ეტალონად აღებული 30%-იანი თიოფოსის 0,1%-იანი ხსნარი	100
8	საკონტროლო (სუფთა წყალი)	10

მა. როგორც უკვე იყო აღნიშნული გამონაწვლილი № 2 წარმოადგენს სუფთა წყლიან გამონაწვლილს, რომელსაც სპირტი და საპონი მიმატებული არა აქვს. საყურადღებოა ის გარემოება, რომ № 2 გამონაწვლილის განზავება 1:1 იძლევა დადებით შედეგს. მსგავსად თიოფოსის ხსნარისა და განუზავებელი გამონაწვლილისა, მისი შესურება იწვევს ატმის ბუგრის 100%-ით სიკვდილიანობას.

გამონაწვლილების გამძლეობის შენახვას პირობებში ინსექტიციდური თვისებების შენარჩუნების შესწავლის მიზნით ჩავატარეთ შემდეგი ცდა. 8 ივლისის დამზადებული გამონაწვლილების ინსექტიციდური მოქმედების შესწავლის მიზნით ცდები გავიმეორეთ იგივე გამონაწვლილზე 15 ივლისს. ეტალონად ამ შემთხვევაშიც მივიღეთ 30%-იანი თიოფოსის 0,1%-იანი ხსნარი. შედეგები მოყვანილია მე-3 ცხრილში.

ცხრილი 3

№№ რიგზე	აღრიცხვის შედეგები	სიკვდილიანობა %-ით
1	გამონაწვლილი № 1 (განუზავებელი)	73,1
2	„ „ № 1 (განზავ. წყალთან 1:1)	85,1
3	„ „ № 1 (განზავ. წყალთან 1:3)	11,3
4	„ „ № 2 (განუზავებელი)	41,2
5	„ „ № 2 (განზავ. წყალთან 1:1)	18,5
6	„ „ № 2 (განზავ. წყალთან 1:3)	17,4
7	ეტალონი 30%-იანი თიოფოსის 0,1%-იანი ხსნარი	100
8	საკონტროლო (სუფთა წყალი)	14,7

მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ შენახვის დროს ინსექტიციდური თვისებების მხრივ მეტ გამძლეობას იჩენს გამონაწვლილი № 1.

ცდები ჩავატარეთ აგრეთვე ვაშლის ბურგზეც (*Aphis pomi* Deg). შედეგები მოყვანილია მე-4 ცხრილში. ეტალონად ავიღეთ 30%-იანი ანაბაზინსულფატის 0,2%-იანი ხსნარი. ცდები ჩავატარეთ 17 სექტემბერს. გამოსაკვლევად ავიღეთ 8 ივლისს მომზადებული № 1 და № 2 გამონაწვლილები.



ვაშლის ბუგრის (*Aphis pomi*) დაბალი სიკვდილიანობა, ე. ი. მემკვიდრეობით მონაწვლილების ნაკლებ ინსექტიციდურ მოქმედებას იწვევს გამონაწვლილებს საკმაოდ ხანგრძლივი შენახვის პერიოდიც (2 თვე). შენახვის ხანგრძლივი პერიოდი უარყოფით გავლენას ახდენს შხამას ინსექტიციდურ თვისებებზე.

ცხრილი 4

№№ რიგზე	აღრიცხვის შედეგები	სიკვდილიანობა %-ით
1	გამონაწვლილი № 1 (განუზავებელი)	51
2	„ „ (განზავ. წყლითან 1:1)	46
3	„ „ (განზავ. წყლითან 1:2)	40
4	„ „ (განზავ. წყლითან 1:3)	25
5	„ „ № 2 (განუზავებელი)	36
6	„ „ (განზავ. წყლითან 1:1)	29,2
7	„ „ (განზავ. წყლითან 1:2)	24,2
8	„ „ (განზავ. წყლითან 1:3)	15,5
9	ეტალონი 30%-იანი ანაბაზინსულფატის 0,2%-იანი ხსნარი	99,2
10	საკონტროლო (სუფთა წყალი)	12,7

ვაშლის ბუგრზე (*Aphis pomi*) შხამას გამონაწვლილების ინსექტიციდური მოქმედების გამოკვლევის მიზნით დავამზადეთ შხამას ახალი გამონაწვლილი აღნიშნული მეთოდით. გამონაწვლილს დაემატა სპირტი და თხიერი საპონი. ცდის შედეგები მოცემულია მე-5 ცხრილში. ეტალონად ამ შემთხვევაში ავიღეთ 30%-იანი ანაბაზინსულფატის 0,2%-იანი ხსნარი საპნის დამატებით.

ცხრილი 5

№№ რიგზე	აღრიცხვის შედეგები	სიკვდილიანობა %-ით
1	გამონაწვლილი № 1 (განუზავებელი)	75,6
2	„ „ (განზავ. წყლით 1:1)	68,6
3	„ „ (განზავ. წყლით 1:2)	53
4	„ „ (განზავ. წყლით 1:3)	33,2
5	ეტალონი 30%-იანი ანაბაზინსულფატის 0,2%-იანი ხსნარი	99,2
6	საკონტროლო (სუფთა წყალი)	12,7

უკეთესი შედეგები მივიღეთ ახლად დამზადებულ შხამას გამონაწვლილის მოქმედებით.

შევისწავლეთ აგრეთვე ბაშკიჩეთიდან მოტანილი შხამას ინსექტიციდური თვისებები. ნედლი შხამასაგან დავამზადეთ (სინესტე 30%) გამონაწვლილი № 1 ზემოთ აღნიშნული მეთოდით. აღნიშნული გამონაწვლილით ცდები ჩავატარეთ ატმის დიდ ბუგრზეც (*Pterochloroides persicae chlorodek*). ეტალონად ავიღეთ 30%-იანი ანაბაზინსულფატის 0,2%-იანი ხსნარი (საპნის დამატებით). ცდები ჩავატარეთ 1963 წლის 5 ოქტომბერს. შედეგები მოყვანილია მე-5 ცხრილში.

შხამას განუზავებელი გამონაწვლილის ინსექტიციდური მოქმედება ატმის დიდ ბუგრზე დადებითია. მისი მოქმედება თითქმის მსგავსია ეტალონად აღე-

ბული ანაბაზინსულფატის. შედარებით უფრო ნაკლებ ინსექტიციდურ მოქმედებას იჩენს გამონაწვლილის წყლით განზავებული ხსნარები.

ამრიგად, საქართველოს ზოგიერთ რაიონში მზარდი ინსექტიციდური თვისებების მქონე მცენარე შხამა (*Veratrum Lobelianum Bernh*) გამოვლინებული და მრავალჯერ შესწავლილია, როგორც წინა შრომებში ისე ამჟამადაც (მისი მოქმედება მცენარეთა მავნე დაავადებებზე და მავნე მწერებზე).

ცხრილი 6

№№ რიგზე	აღრიცხვის შედეგები	სიკვდილიანობა %-ით
1	გამონაწვლილი № 1 (განუზავებული)	90
2	„ „ (განზავ. წყალთან 1:1)	60
3	„ „ (განზავ. წყალთან 1:2)	55
4	„ „ (განზავ. წყალთან 1:3)	45
5	„ „ (განზავ. წყალთან 1:4)	30
6	ეტალონი 30%-იანი ანაბაზინსულფატის 0,2%-იანი ხსნარი	100
7	საკონტროლო (სუფთა წყალი)	5

გარდა ზემოაღნიშნული ცდებისა, შხამას გამონაწვლილის ინსექტიციდური თვისებების შესწავლის მიზნით ჩავატარეთ საორიენტაციო ცდა წიგნის მავნებლებზე. გამონაწვლილის შესხურებისთანავე წიგნის მავნებლები მოისპო. წიგნის მავნებლებზე ცდები ჩავატარეთ ბიოლოგიის ფაკულტეტის ზოოლოგიის კათედრაზე, დოც. ნ. ჯაშის ხელმძღვანელობით. მომავალში ამ მიმართულებით საჭიროა ცდების ჩატარება. დაავადებული მცენარეების მკურნალობასთან ერთად ვატარებდით ცდებს მცენარე შხამადან ალკალოიდების გამოწვლილვაზე. ალკალოიდების გამოსაწვლილვად გამოვიყენეთ როგორც ორგანული გამხსნელები, ასევე გამხსნელების ნარევი. ალკალოიდები გამოვყავით ფუძის სახით. ალკალოიდების გამოწვლილვას ვაწარმოებდით შემდეგი მეთოდით.

შხამას დაფხვიერებული ფესვებისა და ფესურების განსაზღვრული რაოდენობა 100—300 გრამამდე დავამუშავეთ 250—300 მლ 10%-იანი NH_4OH -ის ხსნარით. შემდეგ მას დავამატეთ გამხსნელი ან გამხსნელების ნარევი 750—900 მლ და დავაყოვნეთ 5 დღე, ხშირად შენჯღრევის პირობებში. ვაფილტვრისა და გამონაწვლილიდან გამხსნელების სრული მოცილების შემდეგ მივიღეთ მუქი მოყავისფრო-მოშავო ფხვნილი. გამოყოფილ ალკალოიდებს, შერეულს ფისოვან ნივთიერებებთან ერთად, ვასუფთავებდით ფრაქციული კრისტალიზაციით როგორც ორგანული გამხსნელებით, ისე გამხსნელების ნარევითაც. ამ მიზნით ვიყენებდით ეთერს, პეტროლეინის ეთერს, ბენზოლს, მეთილის სპირტს, ეთილის სპირტს, ეთერისა და ქლოროფორმის ნარევის და სხვ. მიღებული ნივთიერებების სისუფთავეს ვამოწმებდით ლლობის ტემპერატურით. კრისტალებს ფორმის დამადგენად ვსინჯავდით მიკროსკოპში. გამოყოფილი ალკალოიდის ემპირიული ფორმულის დადგენის მიზნით ჩავატარეთ ელემენტარული ანალიზი. შედეგები მოცემულია მე-7 ცხრილში.

როგორც მე-7 ცხრილიდან ჩანს 1-ლი და მე-4 ცდის შედეგად მიღებული ალკალოიდების ელემენტარული ანალიზის მიხედვით შხამას გამონაწვლილიდან უნდა მივიღოთ იზომერული ალკალოიდები. განსხვავებული ლლობის ტემპერა-



ტურა იმის საფუძველს იძლევა, რომ 1-ელი და მე-4 ცდის შედეგად ნაპროდუქტის მიღებული ორი ერთნაირი ემპირიული ფორმულის მქონე ალკალოიდი, რომელთაც განსხვავებული ლობის ტემპერატურა ახასიათებს. ელემენტარული

ცხრილი 7

№№ რიგზე	ცდის №	შხამას რაოდენობა	გამხსნელების რაოდენობა	მიკროსკოპუ- ლი სურათი	ლობის ტემპერატურა	ელემენტარული ანალიზი
1	I	100 გ	500 მლ ეთერი, 250 მლ ქლოროფ.	ნემსისებ. კრისტ. ალაგ- ალაგ ვარს- კვლავისებრი	224—225°	C—70,23%; H—9,60% N—2,95%; O—19,23%
2	II	100 გ	750 მლ ქლო- როფორმი	წვრილი ნემ- სისებრი კრი- სტალები.	225°	C—68,59%; H—9,35% N—3,11%; O—18,95%
3	III	100 გ	750 მლ ეთე- რი, 250 მლ ქლოროფორმი	„	225—227°	
4	IV	100 გ	600 მლ ქლო- როფორმი, 200 მლ ეთერი	ნემსისებრი კრისტალები შეკრული მა- რათსმაგვარ კონებად	218°	C—70,67%; H—9,71% N—2,25%; O—17,36%

ანალიზის საფუძველზე გამოყვანილი ემპირიული ფორმულა არ ეთანხმება შხამაში შემავალი ალკალოიდების ემპირიულ ფორმულას.

აღნიშნული მეთოდით ალკალოიდების გამოყოფა დიდ სიძნელეებთან არის დაკავშირებული, რადგან ამ დროს ალკალოიდებთან ერთად გამოიწვლილება ფისოვანი ნივთიერებები დიდი რაოდენობით, რის გამოც ალკალოიდების გასუფთავება ძნელდება. ფისოვანი ნივთიერებებისაგან გასუფთავების მიზნით, მრავალჯერ გადაკრისტალების შედეგად გამოყოფილი ალკალოიდების რაოდენობა მნიშვნელოვნად მცირდება, რაც აბრკოლებს მის შესწავლას. ამიტომ ფისოვანი ნივთიერებების მოშორების მიზნით შხამადან ალკალოიდების გამოწვლილის მეთოდი მცირედ შევცვალეთ. შხამა (300 გ) წინასწარ დავამუშავეთ განზავებული ლვინის მჟავას 3%-იანი ხსნარით (750 მლ), რითაც ალკალოიდები გადავიყვანეთ მარილების სახით, ხოლო ფისოვანი ნივთიერება გამოწვლილეთ ეთერით (850 მლ) და ბენზოლით (850 მლ). გამხსნელების მოშორებისა და ჰაერზე შხამას გაშრობის შემდეგ დავამატეთ 300 მლ 10%-იანი NH_4OH -ის ხსნარი და ალკალოიდები პირველ შემთხვევაში გამოწვლილეთ ქლოროფორმით (600 მლ), ხოლო მეორე შემთხვევაში—ბენზოლით (400 მლ). ამ მეთოდით მიღებული გამოწვლილი შედარებით ღია ფერის იყო (განსაკუთრებით ბენზოლის გამოწვლილი) და გამხსნელების შემდეგ, ნაცვლად მოშავო-მოყავისფერო ფხვნილისა, მივიღეთ მოყავისფერო ყვითელი ფხვნილი, რომლისგანაც ალკალოიდების გამოყოფა სუფთა სახით შედარებით ადვილი გახდა. განსაკუთრებით ადვილად გასუფთავდა ბენზოლის გამოწვლილისაგან მიღებული ალკალოიდები. აბსოლუტური ეთილის სპირტში რამდენჯერმე გადაკრისტალების შემდეგ მივიღეთ ბრწყვიალა ნემსისებრი კრისტალები 225—226° ლობის ტემ-

პერატურით. ელემენტარული ანალიზის შედეგად მიღებულ იქნა: C—9,76%, N—3,44%, O—16,40%.

მოყვანილ მეთოდში შევიტანეთ მცირე ცვლილება. შხამა დამუშავებულ იქნა ნაცვლად ღვინის მჟავასა, მარილმჟავას 3%-იანი ხსნარით, რითაც ალკალოიდები გადაეიყვანეთ მარილების სახით. ფისოვანი ნივთიერება გამოვწვ-



სურ. 1. (100-ჯერ გადიდებით).

ლილეთ ბენზოლით. ბენზოლის მოშორებისა და შხამის ჰაერზე გაშრობის შემდეგ დამუშავდა 10% NH_4OH -ის ხსნარით და ალკალოიდები გამოვწვლილეთ ბენზოლით. ბენზოლის მოშორების შემდეგ დარჩა 20—25 მლ ხსნარი. დაყოვნებისას გამოიყო თეთრი ფერის ნალექი. გაფილტვრისა და აბსოლუტური ეთილის სპირტში გადაკრისტალების შემდეგ მივიღეთ ბრწყვიალა ნემსისებრი კრისტალები 225—226° ლ. ტემპ.: ელემენტარული ანალიზით: C—69,49%; H—8,94%; N—3,44%; O—18,13%. ფილტრატის დაყოვნების შემდეგ კვლავ გამოიყო ოდნავ მოყვითალო ფერის ნალექი, რომლის გადაკრისტალების შემდეგ მივიღეთ კრისტალური ნივთიერება 145—146° ლ. ტემპ., რომლის ელემენტარული ანალიზი შემდეგია: C—66,42%;

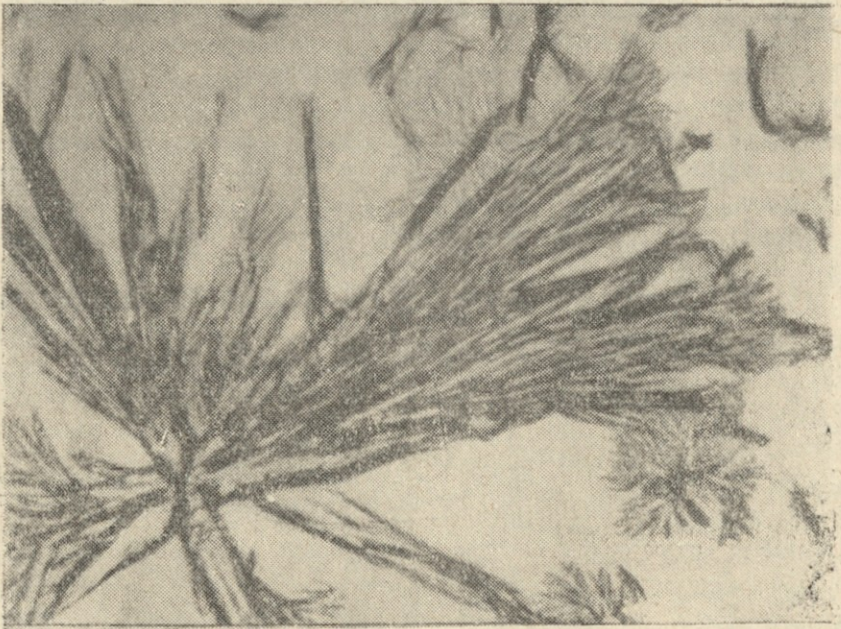
H—10,28%; N—2,55%; O—20,75%.

225—226° ლ. ტემპ. მქონე კრისტალების მიკროსკოპული სურათი სხვადასხვა გადიდებით მოცემულია 1, 2, 3 სურათებზე.

შხამადან ალკალოიდების მეტი რაოდენობით მიღების მიზნით ალკალოიდების გამოსაწვლილად გამოვიყენეთ პერკოლაციის მეთოდი. შხამის დაფხვიერებული ფესვებისა და ფესურების 500-500 გრამი დავამუშავეთ NH_4OH -ის 10%-იანი ხსნარით. შემდეგ ალკალოიდები გამოვწვლილეთ ბენზოლის მოშორების შემდეგ მივიღეთ ყვითელი ფერის ფხვნილი, რომლის აბსოლუტური ეთილის სპირტში მრავალჯერ გადაკრისტალების შემდეგ გამოიყო



სურ. 2. (300-ჯერ გადილებით).



სურ. 3. (400-ჯერ გადილებით).



კრისტალური ნივთიერება 225° ლ. ტემპ., ელემენტარული ანალიზის მონაცემებით
 გად მივიღეთ: C—71,24%; H—9,43%; N—3,39%; O—15,94%.

შხამადან ალკალოიდების გამოყოფა წარმოებდა სხვა მეთოდებითაც. მაგალითად, დაფხვიერებულ შხამს ფესვებისა და ფესურების NH_4OH -ის ხსნარით დამუშავებისა და ეთერით ალკალოიდების გამოწვლილის შემდეგ ფისოვანი ნივთიერებების მოშორების მიზნით, ეთერის გამონაწვლილი დავამუშავეთ მარილმჟავას 5%-იანი ხსნარით რამდენჯერმე. შემჟავებულ გამონაწვლილზე ამონიუმის ტუტის (ტუტე რეაქციამდე) დამატების შემდეგ ალკალოიდები გამოვწვლილეთ ეთერით ალკალოიდების უარყოფით რეაქციამდე. ეთერის გამონაწვლილიდან ეთერის მოშორების შემდეგ მიღებული მყარი ნივთიერების რამდენჯერმე გადაკრისტალების შედეგად მივიღეთ კრისტალური ნივთიერება $140-142^{\circ}$ ლ. ტემპ. ელემენტარული ანალიზის შედეგად მივიღეთ C—70,15%; H—10,19%; N—3,09%; O—16,57%.

შხამას დაფხვიერებული ფესვები და ფესურები 200 გრ. რაოდენობით დავამუშავეთ 500 მლ NaOH -ის 5% ხსნარით. შემდეგ დავუმატეთ 300 მლ ეთერისა და 150 მლ ქლოროფორმის ნარევი და დავაყოვნეთ რამდენიმე დღის განმავლობაში. ბამბაში გამონაწვლილის გაწურვის შემდეგ დარჩენილ მასას ორჯერ გამოვავლეთ ეთერისა და ქლოროფორმის ნარევი, შეერთებული გამონაწვლილიდან გამხსნელების გამოხდის შემდეგ მივიღეთ სიროპისმაგვარი სითხე, რომელიც გამოვწვლილეთ ძმარმჟავათი. მიღებული გამონაწვლილი დავამუშავეთ მეტაფოსფორის მჟავათი. შემდეგ დავუმატეთ NH_4OH -ის 16% ხსნარი. გამოიყო ნალექი. ვაფილტვრისა და მიღებული ნალექის აბსოლუტური ეთილის სპირტში გადაკრისტალების შემდეგ მიკროსკოპულმა გასინჯვამ გვიჩვენა ნემსისებრი კრისტალები 233° ლ. ტემპ. ელემენტარული ანალიზის შედეგად მიღებულ იქნა C—69,45%; H—9,37%; N—2,62%; O—18,7%.

ფილტრატი გამოვწვლილეთ ეთერით, რომლისგანაც გამოიყო ნალექი. აბსოლუტურ ეთილის სპირტში გადაკრისტალების შემდეგ მივიღეთ სუფთა ნივთიერება, რომლის მიკროსკოპულმა გასინჯვამ გვიჩვენა, მარაოსებრად განლაგებული ნემსისებრი კრისტალების $255-257^{\circ}$ ლობის ტემპერატურა.

დასკვებები

1. შესწავლილია საქართველოში მზარდი მცენარე—შხამას სახეობა (*Veratrum Lobelianum Bernh.*), მცენარის მავნე მწერებსა და დაავადებებზე ინსექტიციდური მოქმედების შესწავლის მიზნით.

2. საკვლევ ობიექტებს წარმოადგენდა ბაკურიანისა და ბაშკიჩეთის მიდამოებში მოკრეფილი შხამა, მისი ფესვები და ფესურები.

3. შემუშავებულია *Veratrum Lobelianum*-ისაგან გამონაწვლილის მიღების მეთოდები და გამოსაცდელად გამოყენებულია წყლიანი გამონაწვლილი როგორც ეკონომიურად უფრო გამოსადეგი.

4. დაკვირვების ობიექტებად გამოყენებულია თსუ ყვავილების სათბუროდან მიღებული და მწერებისაგან დაზიანებული მცენარეები, აგრეთვე ის მცენარეთა მავნებლები, რომელთა გამოცდა მცენარეთა დაცვის ინსტიტუტში მიმდინარეობდა.

5. შხამას წყლიანი გამონაწვლილის შესტურებამ მოსპო ზღვისპირა ფქვილისებრ ცრუფარიანებზე სიკვდილიანობამ 90—100%—ს მიღწია, ასევე ატმის ბუგრზე—65—100%—ს, ვაშლის ბუგრზე—76,6%, ატმის დიდ ბუგრზე—90%—ს. ასევე დამაკმაყოფილებელი შედეგი უჩვენა სოფ. რველში მიჩურინელ გ. თაქთაქიშვილის ხილის ნაკვეთზე ჩატარებულმა დაკვირვებამ— მოსპო ვაშლის, ატმისა და სხვა ხილის ხეების მავნებლები.

6. შხამადან ალკალოიდთა ფუძეების გამოსაყოფად ფესვები და ფესურები დამუშავებულია სხვადასხვა ორგანული გამხსნელებითა და მათი ნარევით. საბოლოოდ გამოყოფილია რამდენიმე ალკალოიდის ფუძე სუფთა სახით, დადგენილია მათი ლღობის ტემპერატურა, მიკროსკოპული გასინჯვით კრისტალური ფორმა და ზოგიერთისათვის ჩატარებულია ელემენტარული ანალიზი.

7. შესაძლებლად მიგვაჩნია *Veratrum Lobelianum*-ის წყლიანი გამონაწვლილის გამოყენება ყვავილების საბუტრებში—მცენარეთა მავნებლების მოსასპობად.

ლიტერატურა

1. А. Н. Орехов—Химия алкалоидов, Изд. АН СССР, 1955.
2. Г. А. Генри—Химия растительных алкалоидов, Госхимиздат, 1956.
3. В. С. Соколов—Алкалоидоносные растения, Изд. АН СССР, 1952.
4. Н. М. Туркевич—Химия новых гипотенсивных средств, Медгиз, 1961.
5. Н. Надеч—Руководство к фармацевтической и медико-химической практике, т. 5, 1895.
6. А. Л. Ефимов—Краткий справочник для применения ядов для борьбы с вредителями и болезнями растений, Сельхозиздат, 1959.
7. Химические средства защиты растений, Сбор. № 1, 1956.
8. Я. А. Фиалков—Методы исследования лекарственных веществ, Медгиз, 1946.
9. Государственная фармакопия СССР, 1961.
10. Реферативный журнал химии, 1960, 1961, 1962.
11. მ. მაყაშვილი—ბოტანიკური ლექსიკონი: გამომცემლობა „საბჭოთა საქართველო“, 1961.
12. საქართველოს ფლორა, საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის გამომცემლობა „მეცნიერება“, ტ. II, 1941.

ორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიღა რედაქციაში 12.I.1966 წ.).

Н. С. ЦИЦИШВИЛИ, Г. И. ЦИЦИШВИЛИ,
Т. Н. КИФАРЕНКО, Г. Ш. ГЛОНТИ, Д. М. ЦАКАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ (*Veratrum Lobelianum* Bernh) ГРУЗИИ НА ИНСЕКТИЦИДНОСТЬ Резюме

Различные виды вредителей сельскохозяйственных культур, а также других растений наносят большой вред урожаю, снижая как качественную, так и количественную его стороны. Поэтому борьба с вредителями растений представляет одну из важнейших задач, стоящих перед сельским хо-

зайством. Среди способов борьбы с вредителями заслуживает внимания способ, направленный к изучению алкалоидоносных растений. Авторами данной работы с этой целью изучено алкалоидоносное растение—один из видов чемерицы (*Veratrum Lobelianum* Bernh), в большом количестве произрастающее в пределах Грузии. Объектом исследования служили образцы, собранные осенью в окрестностях Бакуриани, Башкичети.

В основном изучались инсектицидные свойства корня и корневища чемерицы, приготовлялись вытяжки с различными растворителями, из которых водная вытяжка, как более доступная и экономичная, подвергалась испытанию на токсичность. Базой для наблюдения использована цветочная оранжерея ТГУ с находящимися в ней пострадавшими от вредителей растениями, а также индивидуальный фруктовый участок мичуринца Г. Тактакишвили в селе Рвели. Кроме того испытания изготовленной нами водной вытяжки проводились в лабораторных условиях в Институте защиты растений от вредителей. Предварительные результаты проведенных наблюдений дали удовлетворительный результат. Опрыскиванием пострадавших растений были уничтожены некоторые виды вредителей. Параллельно с этими наблюдениями проводились химические исследования чемерицы Лобеля. Установлен основной химический состав, общее количество входящих в нее алкалоидов. Извлечено несколько оснований алкалоидов, определен их элементарный состав, для каждого из них найдена точка плавления.

На основании проведенных исследований авторы данной работы считают возможным рекомендовать водную вытяжку чемерицы Лобеля (корней и корневища) для опрыскивания растений в цветочных теплицах.

ბ. ციციშვილი, თ. კივარჯიანი, ბ. ციციშვილი,
ზ. ტაბიძე, გ. ლონტი, თ. ბუნცაძე

საქართველოს ზოგირითი პენტიკონსერვაციული მხარეაქტიური ნაღებებისა და სოფლის მეურნეობის ნარჩენი პროდუქტთა გამოყენება

საბჭოთა კავშირის კომუნისტური პარტიის მაისის პლენუმმა დასახა ქიმიური მრეწველობისა და კერძოდ ორგანული სინთეზის დაჩქარებული განვითარების გრანდიოზული ამოცანა, სადაც დიდი ყურადღება ეთმობა ისეთი ნაერთების მიღებას, რომელიც აუცილებელია სახალხო მეურნეობის, ტექნიკის პროგრესისა და ყოველდღიური ცხოვრებისათვის. ნავთობის, ბუნებრივი გაზებისა და კოქს-ქიმიურ ნაწარმთან ერთად დიდი ყურადღება ექცევა პენტონსერვაციული მდიდარ ბუნებრივ ნედლეულსაც. ეს უკანასკნელი წარმოადგენს ერთ-ერთ ძირითად წყაროს ფურფუროლის მისაღებად, რომელიც თავის მხრივ საუკეთესო ნედლეულია სინთეზური ბოჭკოების, პლასტმასების, სამკურნალო პრეპარატების, სინთეზური ფისებისა და სოფლის მეურნეობის სხვა პროდუქტების მისაღებად.

ქიმიური მრეწველობის განვითარების 7-წლიან გეგმაში განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა ფურფუროლის წარმოების განვითარებას. საბჭოთა კავშირში 1965 წლის ბოლოსათვის დაგეგმილი იყო ფურფუროლის გაზრდა 20-ჯერ 1958 წელთან შედარებით, რაც 50 000 ტონას შეადგენს. ამ ამოცანის განსახორციელებლად დაისახა ახალი პირობიზური ფურფუროლის ქარხნების აგება, რომელთა ნედლეული იქნება გამოუყენებელი ტყის მასალა, მათი გადამუშავების პროდუქტები, სოფლის მეურნეობის ნარჩენი პროდუქტები და სხვა, ყოველივე ეს მოითხოვს გაფართოვდეს კვლევა-ძიება ფურფუროლით მდიდარი ნედლეულის აღმოსაჩენად.

საქართველოს სსრ თავისი მაღალგანვითარებული და მრავალფეროვანი სოფლის მეურნეობით, მდიდარი ტყეებით ამ მხრივ შეუსწავლელია და დიდ ინტერესს იწვევს. ამ შრომის ავტორებმა—ორგანული ქიმიის კათედრის თანამშრომლებმა—მიზნად დაისახეს ამ ხარვეზის ნაწილობრივი შეესება.

ლაბორატორიულ პირობებში შესწავლილია მრავალი პენტონსერვაციული ნედლეული: წიწვიანი და ფოთლოვანი ტყის მერქანი და ფოთოლი, სოფლის მეურნეობის ზოგიერთი მცენარეული ობიექტი და მათი გადამუშავების ნარჩენი პროდუქტები. ყველა შესწავლილ მასალაში დავადგინეთ პენტონსერვაციული პროცენტული შედგენილობა, პენტონისა და ფურფუროლის გამოსავალი. განსაზღვრა წარმოებდა ტოლენის მეთოდითა და კრებერის ცხრილის გამოყენებით.

ბით. მიღებული შედეგები გადანაგარიშებულია აბსოლუტურად მოცემულია ცხრილებით.

საანალიზო ნიმუშები მიღებული იყო: საბჭოთა მეურნეობებიდან, სელექციური სადგურიდან, სატყეო ინსტიტუტიდან, სას. სამ. ინსტიტუტის ტყის ტექნოლოგიის კათედრიდან, სატყეო მეურნეობების ექსპლოატაციისა და ეკონომიკის ორგანიზაციებიდან, ნაკრძალებიდან, ხე-ტყის სახერხი ქარხნიდან და სხვა ადგილებიდან. ზოგიერთი წიწვიანი ხის მერქნის გამოკვლევები მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

წიწვიანი ჯგუფის სამი ჯიშის: ფიჭვის, ნაძვისა და სოჭის 7 ნიმუშში ნაპოვნია პენტოზანების პროცენტული რაოდენობა და დადგენილია ფურფუროლის გამოსავალი. მათში პენტოზანების რაოდენობა მერყეობს 14,28—9,80% შორის, ფურფუროლის კი — 8,30—5,71%. 7 ნიმუშისათვის საშუალოდ პენტოზანებია 11,64%, ფურფუროლი კი — 6,75%. სხვადასხვა ადგილში მზარდი ფიჭვის 5 ნიმუშში პენტოზანების საშუალო რაოდენობაა 11,92%, ფურფუროლი კი — 6,94%; ნაძვის 2 ნიმუშში პენტოზანებია 12,11%, ფურფუროლი კი — 7,07%; სოჭისათვის 9,80% პენტოზანებია, 5,70% კი — ფურფუროლი; ამ სამი ციფრის ურთიერთშედარებით პენტოზანების შემცველობის მხრივ შემდეგი თანამიმდევრობაა: ნაძვი, ფიჭვი, სოჭი. შესწავლილ ნიმუშებში ზოგიერთი შედეგები ემთხვევა სხვა ავტორთა მონაცემებს, ზოგიერთი კი განსხვავდება, რაც აიხსნება ბუნებრივ ფაქტორთა გავლენით. მაგ., ფიჭვისათვის ნ. ნიკიტინი გვაძლევს 11,20% (ლენინგრადის ოლქში), პ. შორიგინი მიუთითებს 11,60% ხოლო ა. შური — 5,26%. ჩვენ მიერ მიღებული საშუალო 11,64%-ია.

ცხრილი 1

№№ რიგზე	მცენარის სახელწოდება	ნიმუშის აღების ადგილი.	პენტოზანები %-ით	ფურფუროლი %-ით	აღმოცენების ადგილი და წლოვანება
1	ფიჭვი	დიღუბის სახერხი ქარხანა	11,27	6,57	
2	"	"	11,65	6,75	
3	"	სასოფ. სამ. ინსტ. მეტყ. კათ.	10,81	8,30	
4	"	გორის რაიონი (ბოშური)	16,38	9,45	ძირითადი ნაწილი
	"	ჩრდილო ფერდობი (65 წლის)	14,05	8,18	შუა ნაწილი
	"	"	12,41	7,29	კანი
5	"	სამხრეთის ფერდობი	13,07	7,66	ძირითადი ნაწილი
	"	"	10,14	5,93	შუა ნაწილი
		საშუალო 5 ნიმუშისათვის	11,92	6,94	
6	ნაძვი	დიღუბის სახერხი ქარხანა	9,77	5,66	ბორჯომი
	"	სას. სამ. ინსტ. მეტყ. კათ.	14,45	8,48	"
7	სოჭი	დიღუბის სახერხი ქარხანა	9,80	5,71	"
		საშუალო 7 ნიმუშისათვის	11,64	6,79	

პ. კომაროვმა, იაკოვლევმა და ნ. ნიკიტინმა თანამშრომლებთან ერთად სიმაღლის მიხედვით ნიმუშის სხვადასხვა ნაწილის რაოდენობრივი შედგენი

ლობის შესწავლის შემდეგ, იპოვეს უმნიშვნელო სხვაობა, რაც შეიძლება გილმდებარეობის ფაქტორს და წლოვანებას, მათ შესახებ ლიტერატურული მონაცემები ერთმანეთს ეწინააღმდეგება. ჩვენ შევამჩნიეთ გეოგრაფიული ფაქტორისა და ხის სიმაღლის გავლენა. მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე, რომ ერთსა და იმავე წლოვანების (სახელდობრ, 65 წლის) ფიჭვი, რომელიც ბოშურში (გორის რაიონი) სხვადასხვა ფერდობებზე იზრდებოდა, შეიცავდა პენტოზანების სხვადასხვა რაოდენობას. ასევე, ფიჭვის ხის ძირა ნაწილი (ჩრ. ფერდობზე მზარდი) შეიცავს მეტ პენტოზანებს, ვიდრე სამხ. ფერდობის ფიჭვი (სახელდობრ, 16,38% ჩრდილოეთის, ხოლო 13,07% სამხრეთის); ანალოგიურ სურათს აქვს ადგილი ხის ტანის სხვადასხვა ნაწილის შედარების დროსაც. ხის შუა ნაწილი ჩრდილოეთ ფერდობზე შეიცავს 14,05%, სამხ. ფერდობზე — 10,14%. საერთოდ კი ხის ტანის ძირითადი ნაწილი უფრო მდიდარია პენტოზანებით, ვიდრე შუა ნაწილი, რაც არ არის მოკლებული პრაქტიკულ მნიშვნელობას.

მე-2 ცხრილი მოიცავს ფოთლოვანი ჯიშის ხეების შემცველ მასალას. ფოთლოვანი ჯიშიდან შესწავლილია სულ 27 ნიმუში, აქედან 4 თელა და 2 მუხა, დანარჩენებიდან კი — თითო ნიმუში. ფოთლოვანთა საშუალო მაჩვენებელი შეადგენს 22,22% პენტოზანს და 13,37% ფურფუროლს. წიწვოვანთა საშუალო მაჩვენებელია 11,64% პენტ. და 6,79% ფურფ. წიწვოვანთა და ფოთლოვანთა შედარების დროს ჩანს, რომ ფოთლოვანი ჯიში შეიცავს პენტოზანების ორჯერ მეტ რაოდენობას, რაც ემთხვევა სხვა მკვლევართა მონაცემებს. ფოთლოვანთათვის პენტოზანების პროცენტული შედგენილობა მერყეობს 28,26% (რცხილა) — 8,64% (კრიმპტომერია) ფარგლებში, ფურფუროლი კი — 16,53 — 4,80% შორის. ცალკეული წარმომადგენლებიდან დიდი რაოდენობის პენტოზანებით ხასიათდება: რცხილა — 28,25%, დაფნა — 27,07%, არყის ხე — 26,68%, თხმელა — 25,60%, წიფელი 25%, მუხა — 22,80%.

საქართველოს სატყეო მეურნეობის სპეციალისტთა აზრით წყავი, რომელიც შეიცავს 22,64% პენტ. და 12,61% ფურფ., ასევე შქერი, რომელიც შეიცავს 21,72% პენტ. და 12,61% ფურფ., აზიანებს ტყეებს, მათი შენასხლავი ტოტები კი რამდენიმე მილიონ ტონას შეადგენს.

ცხრილი 2

№ ნიმუში	ნიმუშის დასახელება	ნიმუშის აღების ადგილი	პენტოზანები %-ით	ფურფუროლი %-ით
1	მუხა	სასოფლ. სამეურნეო ისტ. მეტყ. კათედრა	22,80	13,34
		კახეთი (თელავი)	22,53	12,67
2	თელა	სასოფლ. სამეურნ. ინსტ. მეტყ. კათედრა	19,05	11,51
		"	19,74	11,54
3	არყის ხე	შეშისავან	22,89	12,79
		კახეთი (თელავი)	21,54	12,24
4	თხმელა	დიღობის ტყის ქარხანა	23,64	12,25
		სასოფლ. სამეურნ. ინსტ. მეტყ. კათედრა	23,95	13,95
5	აკაცია	კახეთი (გურჯაანი)	25,62	14,80
		სასოფლ. სამეურნ. ინსტ. მეტყ. კათედრა	21,65	13,21
6	არყის ხე	კახეთი	26,68	15,51
		გომბორი	25,00	14,48
7	წიფელი			

საქართველო

№№ რიგზე	ნიმუშის დასახელება	ნიმუშის აღების ადგილი	პენტოზანები	ფურფუროლი
			%-ით	%-ით
8	იფანი	შეშისაგან	22,52	13,23
9	რცხილა	"	28,25	16,53
10	"	კახეთი (გურჯაანი)	25,57	14,79
11	ნეკერჩხალი	კახეთი (ლაგოდეხი)	24,45	15,08
12	კრიოტომერია	სასოფლ. სამეურნ. ინსტ. მეტყ. კათედრა	8,64	4,80
13	პანტა მსხალი	კახეთი (უჯარმა)	25,48	14,82
14	კრიოტომერის გული	სასოფ. სამეურნ. ინსტ. მეტყ. კათედრა	13,70	7,90
15	ტირიფი	"	15,93	7,80
16	მეკალიბტი	"	18,35	10,72
17	კვიპაროსი	"	13,49	6,91
18	კატალბა	"	21,30	12,58
19	იელი	სამტრედიის რ. (ნიგოზღვა)	18,04	10,65
20	დაფნა	"	27,07	15,89
21	წყვი	"	22,64	13,24
22	შქერი	"	22,12	12,61
23	ტულფანის ხე	სასოფ. სამეურნ. ინსტ. მეტყ. კათედრა	23,09	13,99
24	ვერხვი	"	19,07	11,99
25	" ბალზამის	"	14,25	8,09
26	ცაცხვი	"	16,21	9,45
27	კაკლის ხე	"	20,10	11,66
საშუალო 27 ნიმუშისათვის			22,22	13,37

ჩვენი აზრით ამ მასალათა გამოყენება მოიტანს ორმაგ სარგებლობას: გაიწმინდება ტყე და მათგან შეიძლება დიდი რაოდენობა ფურფუროლის მიღება. ეს საკითხი მოითხოვს სპეციალურ შესწავლას.

შევისწავლეთ სხვადასხვა ხის ჯიშის ფოთოლი: ცაცხვის, თუთის ხის, იაპონიის საფორას, თეთრი აკაციის, პირამიდული ალვის ხის, შავი კაკლის, გარგარის, ქალაღის ხის და ბროწეულის. აღნიშნულ ჯიშებში პენტოზანების რაოდენობა აღწევს 18,3—7,5%, ფურფუროლის გამოსავალი კი 10,2—3,9%. ფოთლის ნიმუშები შეკრებილია თსუ-ის ბაღში. შედეგები მოცემულია მე-3 ცხრილში.

ცხრილი 3

№№ რიგზე	ნიმუშის დასახელება	ნიმუშის ადგილი	პენტოზანები %-ით	ფურფუროლი %-ით	ხის ასაკი
1	ცაცხვი	თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ბაღი	18,3	10,2	40—50 წლის
2	თუთის ხე		8,2	4,7	
3	იფანი		8,2	4,7	
4	იაპონური საფორა		12,8	7,5	
5	თეთრი აკაცია		13,6	5,9	
6	ქალაღი		8,6	4,9	
7	ალვის ხე (პირამიდა)		10,5	6,9	
8	შავი კაკლის ხე		7,5	3,9	
9	ქალაღის ხე		10,7	6,3	
10	ჭერამი		13,7	7,9	
11	ბროწეული		10,2	5,9	
საშუალო 11 ნიმუშისათვის			11,0	6,25	

შესწავლილი 11 ნიმუშიდან ყველაზე მდიდარი პენტოზანებით ფუროლის გამოსავლით გამოირჩევა ცაცხვის ფოთოლი (18,3% პენტ. და 10,2% ფურფ.)); ფურფუროლით ღარიბია შავი კაკალი (7,5% პენტ. და 3,9% ფურფ.). ჩინარის, იფანისა და თუთის ხის ფოთლების შედგენილობა ახლოს დგას ერთმანეთთან: 8,6% პენტ., 8,2% პენტ. მსგავს შედგენილობას ამჟღავნებს აგრეთვე ქალაღის ხის, ალვის ხის და ბროწეულის ფოთლები, რომლებიც შეიცავს: პენტ. 10,7%, 10,5%, 10,2%. ამ 11 ნიმუშის საშუალო იქნება: პენტ. 11,0%, ფურფ. კი—6,25%, რომლებიც თავიანთი მაჩვენებლებით ახლოს დგას წიწვიან მცენარეებთან.

სოფლის მეურნეობის პროდუქტთა ნარჩენების გადამუშავების შედეგად ფურფუროლის წარმოებისათვის პრაქტიკაში, როგორც საუკეთესო ნედლეული, გამოიყენება: სიმინდის ნაქუჩი, მუსესუმზირა და ბამბის ჩენჩო.

შევისწავლეთ 5 ჯიშის სიმინდის ნაქუჩი, მათგან 4 ქართული ჯიშის, ერთი ევროპული (ჩრდილო დაკოტა), ქართული კრუგი, აჯამეთის თეთრი, იმერული ჰიბრიდი და სტერლინგი. შედეგები მოცემულია მე-4 ცხრილში.

ცხრილი 4

№№ რიგზე	ჯ ი შ ი	ნიმუშის აღივლი	პენტოზანები %-ით	ფურფუროლი %-ით
1	ქართული კრუგი	ნატახტარის სასელექციო სადგური	41,02	24,11
2	"	"	38,47	22,56
3	"	"	37,96	22,44
4	"	"	44,52	25,64
5	აჯამეთის თეთრი	ძირაგეული, ბათუმი	42,64	24,97
6	"	"	43,03	25,17
7	იმერული ჰიბრიდი	ქართული „სოფნოზი“	35,23	20,56
8	სტერლინგი	"	36,42	21,64
9	ჩრდილო დაკოტა	"	41,06	23,99
		ს ა შ უ ა ლ ო	39,81	23,09
10	იმერული ყვითელი	ვანის რაიონი (ჭყვიში)	29,33	17,10
11	ნაქუჩი	კახეთი (კაჭრეთის რ-ნი)	24,99	14,75
12	სიმინდის ფოთოლი	"	21,92	12,51
13	ღეროს შუა გული	"	27,90	16,56
14	სიმინდის ფოჩვი	"	33,41	19,52

მე-4 ცხრილში მოცემული მასალებიდან ჩანს, რომ კარგი მაჩვენებლებით ხასიათდება აჯამეთის თეთრის ორი ნიმუში. მათში პენტოზანების რაოდენობა აღწევს 43,03% და 42,64%-ს, ფურფუროლის გამოსავალი კი 25,17% და 24,97%-ს. 4 ნიმუშ ქართულ კრუგში, რომელიც მიღებულია ნატახტარის სასელექციო სადგურიდან, პენტოზანების რაოდენობაა 40,49% და ფურფუროლის—23,68%. რაც შეეხება ჯიშ სტერლინგს მასში პენტოზანები არის 36,42%, ფურფუროლი კი—21,64%, იმერულ ჰიბრიდში—35,23% პენტოზანი, 20,55% ფურფუროლი. აქედან ჯიშ სტერლინგის გარეშე საშუალო—40,49% პენტ. და 23,67% ფურფ., სტერლინგის ჩათვლით კი—39,81% პენტ. 23,08% ფურფ. ა. შურის შედეგების მიხედვით სიმინდის ნაქუჩში პენტ. რაოდენობა 30—40%-ია.

ჩვენი შედეგები ახლოსაა მაქსიმუმთან, რაც მიუთითებს აღებულ პენტოზანების საუკეთესო ხარისხზე. გარდა სიმინდის ნაჭურისა ჩვენ მიერ შესწავლილი იყო პენტოზანების შემცველობის მხრივ ფოჩვი და ღეროს შეგთავსი (რბილი გული). იმერული ჯიშის ჰიბრიდისათვის მიღებულია შემდეგი: პენტოზანებით და ფურფუროლით მიღებია ფოჩვი (33,41% პენტ., 19,51% ფურფ.), მას მოყვება გული (27,90% პენტ. და 16,56% ფურფ.), შემდეგ კი — ფურჩვი (24,99% პენტ. და 14,75% ფურფ.), ყველაზე ღარიბი აღმოჩნდა სიმინდის ფოთოლი (21,92% პენტ., 12,51% ფურფუროლი).

პენტოზანების შემცველობის მხრივ შესწავლილია შემდეგი ნაყოფის ნაჭურები: თხილის, ნუშის და კაკლის. ეს ნიმუშები მიღებული იყო დასავლეთ საქართველოდან. სულ შესწავლილია 22 ნიმუში, მათგან 10 კაკლის, 6 ნუშის, 6 თხილის. პენტოზანებისა და ფურფუროლის პროცენტული შემცველობის მხრივ პირველი ადგილი უჭირავს ნუშის ნაჭურს, რომელშიც პენტ. რაოდენობაა 31,3—32,06%, ფურფ. — 19,8—18,7%. 6 ნიმუშისათვის საშუალო — 35,5% პენტ., 19,40% ფურფ. მეორე ადგილზე დგას კაკლის ნაჭურში, რომელშიც პენტოზანების პროცენტული რაოდენობაა 28,00—17,9%, ფურფ. კი — 16,3—10,5%. საშუალოდ 10 ნიმუშისათვის პენტ. 24,16%, ფურფუროლი 14,3%.

თხილის ნაჭურში პენტოზანების რაოდენობაა 25,7—16,2%, ფურფუროლის — 15,0—9,4%, საშუალოდ 21,6% პენტოზანები, 12,75% ფურფუროლი.

ცხრილი 5

№№	სახეწოდება	ნიმუშის აღების ადგილი	პენტოზანები %	ფურფუროლი %	დახასიათება
1	კაკალი	კახეთი (თელავი)	17,9	10,5	თხელკანიანი
2		ქარელის რაიონი	19,4	11,7	"
3		საშ. ოსეთის ახსრ	24,5	14,3	საშ. სიმკვრივის კანით
4		ქარელის რაიონი	24,9	15,3	სქელკანიანი
5		ბაზარზე შექნილი	26,3	16,0	"
6		კასპის რაიონი	26,1	15,9	"
7		სოფ. ხოვლე (გორის რ.)	28,0	16,3	"
8		ბოლნისის რაიონი	25,1	14,6	თხელკანიანი
9		ბაზარზე შექნილი	24,9	14,5	"
10		"	"	24,5	14,3
		საშუალო	24,16	14,3	
1	ნუში	ღუშეთის რაიონი	33,4	19,5	სქელკანიანი
2		კუმისის (სამგორის რ.)	36,1	19,8	"
3		სოფ. ნანიანი (გურჯაანის რ.)	32,5	19,9	"
4		ბაზარზე შექნილი	32,0	18,7	"
5		"	33,8	19,1	"
6		"	33,0	19,3	"
		საშუალო	33,5	19,4	
1	თხილი	ზაქათალი	24,7	14,5	"
2		სოფ. ალვანი (თელავის რ.)	16,2	9,4	"
3		კახეთი	17,3	10,1	"
4		ქარდანახი (გურჯაანის რ.)	25,2	14,7	"
5		სოფ. წკარლაკო	21,9	12,8	თხელკანიანი
6		ბაზარზე შექნილი	25,7	15,0	"
		საშუალო	21,6	12,75	

ნაჭუქის გამოსავალი (%-ით) ნუში — 78,92
 თხილი — 53,01
 კაკალი — 31,66

ეროვნული
 ბიბლიოთეკა

ჩვენი აზრით ნედლეულის ეს სახე (ნაჭუქი) პენტოზანების სიმდიდრისა და ფურფუროლის გამოსავალის მხრივ დიდ ყურადღებას იქცევს, ასევე—მისი მარაგის მხრივაც. ნაჭუქის გამოსავალი (%-ით) ასეთია: ნუში 78,92%, თხილი 53,01%, კაკალი 31,66%.

მიღებული შედეგები მოცემულია მე-5 ცხრილში.

განსაკუთრებით საყურადღებოა მევენახეობისა და მეღვინეობის ნარჩენი პროდუქტები, რომლითაც მიიღარია საქართველოს სსრ. როგორც ცნობილია გაზაფხულზე ვაზის გასხვლა ტარდება საკოლმეურნეო, საბჭოთა მეურნეობისა და აგრეთვე საკარმიდამო ნაკვეთებზე. ჩვეულებრივ, ნასხლავებს ადგილობრივი მოსახლეობა იყენებს საწვავ მასალად. ჩვენ მიზნად დავისახეთ ნასხლავის შესწავლა პენტოზანების სიმდიდრისა და ფურფუროლის გამოსავალის მხრივ. ჩვენ მიერ შესწავლილ იქნა 12 ჯიშის ვაზის ლერწი, რომელიც მივიღეთ დიღომის საბჭოთა მეურნეობიდან. ლერწებიდან იყო: რქაწითელი, საფერავი, ჩინური, ცოლიკაური, ციცქა, განჯური, ბუდემური, ნომრანგი, შავთითა, ხარისთვალა, კარდანახი, გორული.

აღნიშნულ 12 ჯიშის ვაზის ლერწში და მათ ნასხლავებში პენტოზანების შედგენილობა და შესაბამისად ფურფუროლის გამოსავალი იყო შემდეგი: საშუალოდ 12—18,5% პენტოზანები, 10,81% ფურფუროლი, მათი რაოდენობა ირყეოდა შემდეგ შუალედში: 22,39—11,8% პენტოზანები, 13,07—7,17% ფურფუროლი. მაღალი მაჩვენებლებით ხასიათდება კარდანახის ჯიშის ნასხლავი: 22,39% პენტოზანები და 13,67% ფურფუროლი, დაბალი მაჩვენებლით კი— განჯური: 11,8% პენტოზანები, 7,17% ფურფუროლი.

ვაზის ნასხლავი ლერწების გარდა გამოვიყენეთ მეღვინეობის ნაჩვენები: ყურძნის დანაწნეხი (ჭაჭა) ორი ჯიშის ყურძნის (რქაწითელი და ციცქა) ჭაჭისათვის მიღებულია: 8,26% პენტოზანები და 9,75% ფურფუროლი, ხოლო შედარებით დაბალი მაჩვენებლებით ხასიათდება წიპწა: 10,22% პენტ., შემდეგ—კლერტო: 8,54% პენტ. და კანი—2,91% პენტოზანები. ნარჩენების ეს სახე დამატებით კიდევ უფრო ძვირფასს ხდის ნასხლავებს, როგორც ფურფუროლის ნედლეულს. შედეგები მოცემულია მე-6 ცხრილში.

მზესუმზირის ჯიშებიდან ჩვენი ყურადღება მიიპყრო გიგანტმა, რომელიც მოტანილი იყო მუხრანის სასელექციო სადგურიდან. მზესუმზირის ჩენჩოს ზედაპირი დაფარულია საღებავის (მასზე მუშაობისას ხელები იღებება იისფერად) თხელი ფენით, რომელიც ადვილად იხსნება ცივ და ცხელ წყალში, აგრეთვე—მყავებში. საღებავის ძმარმყავას სხნარი ადვილად ღებავს აბრეშუმს, შალს სასიამოვნო ყოლოსფრად, რომელიც არ გადადის წყლით გარეცხვის დროს გაცხელებითაც კი. მზესუმზირის ეს ჯიში იძლევა დიდ პროცენტ ზეთს (მშრალ ნაშთზე გადაანგარიშებით 58,66%). საღებავის გამოსავალია 6,2%. ჩენჩოსა და ნაყოფის შეფარდებაა 1:1. ჩენჩოში პენტოზანების რაოდენობაა 27,25%, ფურფუროლის—16,09%; მზესუმზირის კოლოფში პენტოზანების რაოდენობაა 15,5%, ხოლო ფურფუროლის—9,09%; ლეროში—16,82% პენტ., 9,8% ფურფ.

ჯიში	ნიმუშის აღების ადგილი	პენტოზანები %	ფურფუროლი
განჯური	დიღმის საბჭ. მეურნეობა	11,80	7,17
რქაწითელი	"	19,03	11,11
ვორული	"	20,45	11,95
ჩინური	"	18,82	10,97
ბუდეშური	"	17,90	10,46
ნიგრანგი	"	19,02	11,15
შავითია	"	15,93	9,29
ცოლიკაური	ზესტაფონის რ-ნი	18,05	10,53
ციცქა	"	18,96	11,05
ხარისთვალა	"	20,07	11,85
კარდანახი	"	22,39	13,07
სათერავი	"	19,59	11,44
საშუალო		18,50	10,81
რქაწითელი	ქაჯა	8,26	4,71
	კურკები	5,69	3,30
	კანი	3,76	2,06
	მტევანი	4,55	2,63
ციცქა	ქაჯა	9,75	5,65
	კურკები	10,22	5,90
	კანი	2,91	2,88
	მტევანი	8,54	4,94

ამრიგად, ამ ჯიშის მზესუმზირის ჩენჩო შეიძლება გამოყენებულ იქნას კომპლექსურად ფურფუროლისა და საღებავის მისაღებად. ეს საკითხი მოითხოვს სპეციალურ დაწვრილებით შესწავლას.

შედგები მოცემულია მე-7 ცხრილში.

ცხრილი 7

ჯიში	ნიმუშების აღების ადგილი	პენტოზანები %-ით	ფურფუროლი %-ით	ზეთი %-ით
გიგანტი	მუხრანის სასელექციო სადგ. 1957 წ. მოსავალი	27,25	16,09	58,65
ჩენჩო უსაღებავოდ	"	30,07	18,14	(მშრალი ნაშთი)
ლერო	"	16,82	9,8	საღებავი 6,2%
კოლოფი	"	15,56	9,09	ჩენჩოს და ნაყოფის შ
უცნობი ჯიში	სოფ. ქარელი			ფარდება 1:1
ლერო	"	20,13	12,11	
ჩენჩო	ბაზარზე შექმნილი	27,42	16,01	

სხვა პენტოზანშემცველი მცენარეული ნედლეულიდან შესწავლილია 1 სხვადასხვა ობიექტი, ხოლო შედეგები მოცემულია მე-8 ცხრილში.

მკვლევარ კრივიცკის მონაცემების მიხედვით პენტოზანებით მდიდარ პერპეტუელ ნედლეულად მოწოდებული იყო ლაქაში, რომელშიც პენტოზანების არის 20—30%. ჩვენ შევისწავლეთ კაჭრეთის რაიონიდან მიღებული ლაქაშის თავთავი და ლერო. თავთავში ნაპოვნია 29,91% პენტოზანები და 17,66% ფურ

ფურთოლი, ღეროში კი—12,37% პენტოზანები და 7,33% ფურფუროლი რივად, ლაქაშის თავთავი ორჯერ უფრო მდიდარია ვიდრე ღერო და მისი რაოდენობა ახლოსაა კრივიცკის მონაცემებთან. შედეგები მოცემულია მე-8 ცხრილში.

ცხრილი 8

მცენარის სახელწოდება	ნიმუშის აღების ადგილი	პენტოზანები %-ით	ფურფუროლი %-ით
ლაქაში	კაჭრეთის რ-ნი	21,14	12,40
თავთავი	"	29,91	17,66
ღერო	"	12,37	7,33
შაქრის სორგო	მუხრანის სასელექციო სად- გური	29,20	17,09
სელი	"	23,75	13,89
თივა	ვანის რ-ნი (ჭყვიში)	21,96	12,83
აბზინდა	"	17,79	10,27
თამბაქო (ფოთოლი, ღერო)	"	5,75	3,34
ხავსი	"	11,65	6,75
მდელოს წივანა	"	26,91	15,75
ორკბილა	"	15,95	9,30
ანწლი	"	20,76	12,30
ზაფრანა	ზესტაფონის რ-ნი	23,48	13,71
მანდარინი	ბაზარზე შექმნილი	19,67	11,51
ჯონჯოლი	"	22,75	13,25

შესწავლილ ნიმუშებიდან აღმოჩნდა, რომ პენტოზანების შემცველობის მიხედვით პირველ რიგში დგას: შაქრის სორგო—29,20%, წივანა—26,91%, სელი—23,75%, ზაფრანა—23,48%, ჯონჯოლი—22,75%, თივა—21,96%, ანწლი—20,76%.

ზემოთ შესწავლილ მასალიდან ვასკვნით, რომ ყურადღების ღირსი და საქართველოსათვის პერსპექტიულია მევენახეობისა და მეღვინეობის ნარჩენი პროდუქტები ფურფუროლის მისაღებად, რომელიც თავის მხრივ ძვირფასი კომპონენტია მაღალმოლეკულურ ნაერთთა სინთეზისათვის, რომელთა რიცხვს ეკუთვნის: პლასტმასები, ფისები, ხელოვნური ბოჭკოები და სხვა ნაერთები.

დასკვნები

1. საბჭოთა კავშირის კომუნისტური პარტიის ცენტრალური კომიტეტის მათის პლენუმის დადგენილება ქიმიური მრეწველობის დაჩქარებული ტემპით განვითარების შესახებ ითვალისწინებს ფურფუროლის მისაღებ ნედლეულთა გამოვლინებას.
2. საბჭოთა საქართველოს მცენარეული ნედლეული ამ მიმართულებით შეუსწავლელია. ჩვენ მიერ შესწავლილ იქნა დიდძალი მცენარეული ნედლეული: ფოთლოვანი და წიწვიანი ხის მერქანი და ფოთოლი, სოფლის მეურნეობის ნარჩენი პროდუქტები და სხვადასხვა მცენარეულობა მათში პენტოზანების შე-
ცულობისა და ფურფუროლის რაოდენობრივი გამოსავლის მხრივ.
3. ფოთლოვანი ჯიშის 27 ობიექტზე შესწავლილია 44 ნიმუში. სოფლის მეურნეობის მცენარეული პროდუქტებიდან შესწავლილია: სიმინდის ნაჭუჭი,

მწესუმზირის ჩენჩო, ვაზის ღერწის ნასხლავი, ყურძნის გამონაწნეხი (ჭაჭა), კაკლის, თხილისა და ნუშის ნაჭუჭი და სხვა მცენარეული მასალები.

გამოკვლევის შედეგად გაირკვა, რომ: წიწვიანი ჯიშის მერქანში (მშრალ ნაშთზე ვადაანგარიშებით) პენტოზანების შემცველობა მერყეობს 14,28—9,80%-ის ფარგლებში, ფურფუროლის გამოსავალი კი—8,30—5,71%, ასეთი თანმიმდევრობით: ნაძვი, ფიჭვი და სოჭი. 7 ნიმუშისათვის პენტოზანების საშუალო შემცველობა 11,27%-ია, ფურფუროლი—6,79%; ფოთლოვანი ჯიშისათვის პენტოზანების რაოდენობაა 28,25—8,64%, საშუალო 27 ნიმუშისათვის—22,22%. ფურფუროლის გამოსავალი 15,66—4,80, საშუალოდ—13,77%; საუკეთესო მაჩვენებლებით ხასიათდება შემდეგი ჯიშები: რცხილა—28,20%, დაფნა—27,07%, არყის ხე—26,68%, თხმელა—25,68%, იფანი—22,52%, მუხა—21,80%. ყურადღებას იქცევს აგრეთვე წყავი—22,64% და შქერი—21,82% (ტყის პარაზიტები). ფურფუროლის საწყის ნედლეულად მათ გამოყენებას მოყვება ტყის გაწმენდაც. პენტოზანების შემცველობის მხრივ კარგი მონაცემებით ხასიათდება ლაქაში (21,14% პენტოზანები და 12,49% ფურფუროლი). ფოთლები მერქანთან შედარებით ღარიბი აღმოჩნდა. 11 ნიმუშისათვის პენტოზანების რაოდენობა მერყეობს 18,3—7,5%-ის ფარგლებში. საშუალოა 11,0% პენტოზანები და 6,25%—ფურფუროლი.

4. ოთხი ჯიშის სიმინდის ნაჭუჭმა (სტერლინგის გამოკლებით) მოგვცა კარგი მაჩვენებლები. მათში პენტოზანების საშ. რაოდენობაა 40,6%, აჯამეთის თეთრის ორი ნიმუშის საშუალო მაჩვენებელია 43,03% და 42,64%. ფურფუროლი კი შესაბამისად 25,17% და 24,97%. სიმინდის ღეროს რბილი გული, ფოთოლი და ფოჩვი პენტოზანების შემცველობის მხრივ ერთნაირია და განლაგებულია შემდეგი თანმიმდევრობით: ფოჩვი—33,41%, გული—27,90%, ფოთოლი—24,99% პენტოზანები და შესაბამისად—19,52%, 16,56%, 14,75% ფურფუროლი.

5. კაკლის ნაყოფებიდან შესწავლილ იქნა შემდეგი წარმომადგენლები: კაკალი, ნუში, თხილი. პენტოზანების შემცველობის მხრივ პირველი ადგილი უჭირავს ნუშს (36,1—30% პენტოზანები, 19,8—18,7% ფურფუროლი), კაკალშია 28,0—17,9% პენტოზანები და 16,3—10% ფურფუროლი; თხილშია 17,7—16,2% პენტოზანები და 15,0—9,4% ფურფუროლი. ამ სახის ნედლეული მათი დიდი რაოდენობის გამო შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ფურფუროლის მისაღებად.

6. ჩენჩი აზრით საქართველოსათვის სპეციფიკურ და პერსპექტიულ ნედლეულად შეიძლება გამოდგეს მევენახეობისა და მეღვინეობის ნარჩენები. 12 ჯიშის ვაზის ნასხლავის ანალიზის შედეგად აღმოჩნდა, რომ მათში პენტოზანების საშუალო რაოდენობაა 18,50%. შედარებით უკეთესი მაჩვენებლებით ხასიათდება ჯიში კარდანახი—22,39% პენტოზანები და 13,07% ფურფუროლი, შემდეგ—განჯური—11,80% პენტოზანები და 7,17% ფურფუროლი. დამატებით ნედლეულად გამოდგება ყურძნის გამონაწნეხი (ჭაჭა, კლერტო, კანი). რქაწითელის ჭაჭა იძლევა 8,26% ფურფუროლს, ხილო ციცქა—9,95%—5,69% ფურფუროლს.

7. მწესუმზირის ჯიში გივანტი წარმომადგენს კომპლექსური გამოყენების ნედლეულს ფურფუროლისა და საღებავისას. ჩენჩო შეიცავს 27,25% პენტოზა-

ნებს და 16,09% ფურფუროლს. ზეთის გამოსავალია 58,65% (მშრალ მასაზე) და საღებავის გამოსავალი კი—6,2%.

8. დანარჩენ მცენარეულ მასალებიდან ანალოგიური მიზნისათვის შესწავლილ იქნა 15 სხვადასხვა ობიექტი, რომელთაგანაც დამაკმაყოფილებელი შედეგები მოგვცა: შაქრის სორგომ—29,20% პენტოზანები; მდელოს წივანამ—26,91% პენტოზანები და 15,75% ფურფუროლი; ჯონჯოლმა—22,75% პენტოზანები; სელმა—23,75% პენტოზანები და 13,89% ფურფუროლი; თივამ—21,96 პენტოზანები, 12,83% ფურფუროლი; ანწლმა 20—76% პენტოზანები და 12,13% ფურფუროლი.

ლიტერატურა

1. Н. И. Никитин — Химия древесины, 1954.
2. А. М. Шур — Фурфурол и его народнохозяйственное значение, 1958.
3. А. С. Садыков, В. К. Лекомцев — Исследование некоторых пентозансодержащих растительных отходов. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 7, 1958.
4. Н. П. Мельников — Тезисы докладов на Всесоюзном совещании по вопросам использования пентозансодержащего сырья, АН Латв. ССР.
5. В. И. Шаров — Гидролизное производство, 1950 г.

ორგანული ქიმიის კათედრა

(შემოვიღა რედაქციაში 15.I.1966 წ.):

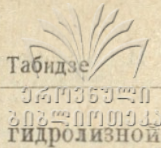
Н. С. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Н. КИФАРЕНКО,
Г. И. ЦИЦИШВИЛИ, З. С. ТАБИДЗЕ,
Г. Ш. ГЛОНТИ, Т. П. ГУНЦАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРОГО ПЕНТОЗАНСОДЕРЖАЩЕГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ ПРОДУКТОВ ГРУЗИИ

Резюме

В связи с постановлением майского Пленума ЦК КПСС развертывается большая работа по синтезу высокомолекулярных соединений: пластических масс, естественных и синтетических волокон, смол и других материалов, спрос на которые предъявляют различные области народного хозяйства, прогресс техники и растущие потребности населения на товары широкого потребления. Среди источников исходного сырья для получения вышеозначенных синтетических материалов большое значение имеет древесина деревьев разных пород, остатки их обработки и отходы переработки разных сельскохозяйственных продуктов, богатых пентозанами, из которых в результате кислотного гидролиза и дегидратации получается фурфурол—первоисточник для получения высокомолекулярных соединений.

Растительные ресурсы Грузии в этом направлении еще не изучены. Между тем, Грузия, с ее высокоразвитым и весьма разнообразным сель-



ским хозяйством, могла бы быть базой для создания в ней гидролизной промышленности, а в частности — фурфурольного производства. Авторы представленной работы поставили себе целью решение этой задачи. Авторами исследован большой материал, касающийся древесины лиственных и хвойных деревьев, сельскохозяйственных растений и продуктов их переработки. В числе таковых: кочерыжки кукурузы разных сортов, подсолнечная лузга, выжимки винограда, обрезки виноградной лозы, скорлупа ореха, миндаля, орешка и другие виды сырья, изученные на содержание процентного количества пентозанов и соответственно — количества пентозы и фурфурола. Исследованы 44 образца хвойных и лиственных деревьев. Лиственные оказались почти в два с лишним раза богаче хвойных по содержанию пентозанов, что подтверждается результатами и других исследователей.

Из изученных образцов большим содержанием пентозанов в расчете на абсолютно сухое вещество характеризуется древесина деревьев: граб — 28,25%, ольха — 25,62%, бук — 25,00%, береза 26,68%.

Авторы считают заслуживающими внимания рододендрон (21,72%) и лавровишню (22,64%), которые считаются сорняками леса и использование их как сырья для получения фурфурола принесет двойную пользу. Хорошие показатели дал камыш (21,14%), признанный в Советском Союзе перспективным сырьем. Из остатков сельскохозяйственной продукции к перспективному и специфическому для Грузии сырью авторы относят обрезки виноградных лоз (23,39%), накапливающиеся в громадных количествах и употребляемые местным населением как топливо. Кроме употребляемых 44,52% — 35,23% кукурузной кочерыжки и подсолнечной лузги (27,42%) с такой целью может быть использована скорлупа ореха, миндаля и орешка. Все эти источники сырья требуют изучения экономической стороны для установления наличия количества их запасов. Однако проведенное исследование далеко еще не охватывает имеющегося в Грузии сырья, а лишь дает некоторое представление о наличии в Грузии базы для создания фурфурольного производства, тем более, что здесь имеется целлюлозно-бумажная фабрика.

А. И. КАХНИАШВИЛИ, Д. С. ПАРДЖИКИЯ

КОНДЕНСАЦИЯ МЕТИЛЭТИЛВИНИЛКАРБИНОЛА С ГВЯКОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Ранее нами была изучена конденсация гваякола с диметилвинилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты [2]. Было показано, что конденсация диметилвинилкарбинола с гваяколом в присутствии фосфорной кислоты сопровождается изомеризацией и продукт конденсации отвечает не третичному спирту, а изомерному ему первичному карбинолу. Кроме этого, вышеупомянутая конденсация оказалась практически интересной, так как продукт конденсации с монохлоруксусной кислотой оказался физиологически активным веществом.

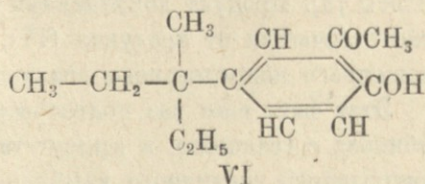
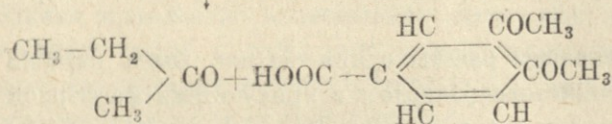
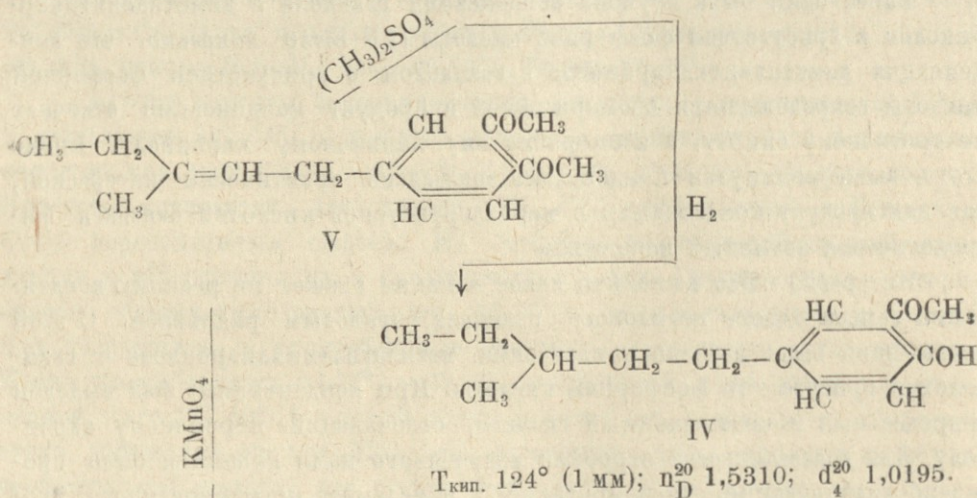
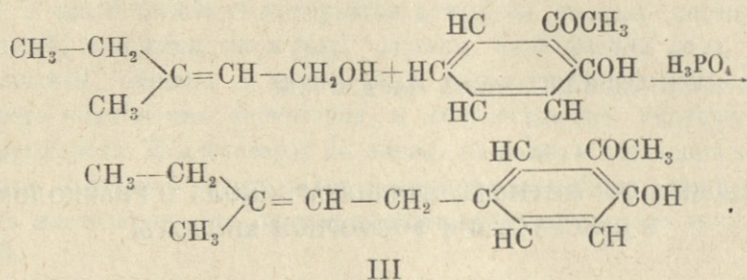
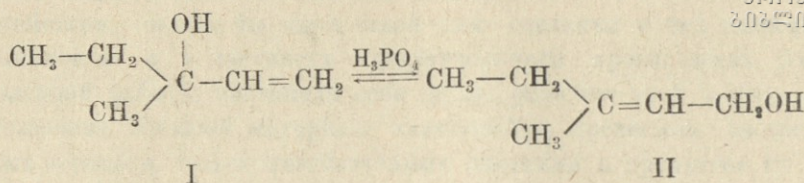
Интересно было выяснить какое влияние окажет на реакцию конденсации замена одного метилового радикала этиловым радикалом. С этой целью нами была изучена конденсация метилэтилвинилкарбинола с гваяколом в присутствии фосфорной кислоты. При конденсации был выделен непредельный монозамещенный гваякол, отвечающий первичному карбинолу. Для доказательства строения полученного нами вещества было проведено гидрирование, метилирование и окисление метилированного продукта.

Несколько ранее до настоящей работы одним из нас была изучена конденсация гваякола с диэтилметилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты [3]. Продукт конденсации гваякола с предельным карбинолом (VI) резко отличается от продукта (IV), который получен гидрированием монозамещенного непредельного гваякола (III).

Этот факт еще раз подтверждает, что конденсация метилэтилвинилкарбинола с гваяколом в присутствии фосфорной кислоты сопровождается изомеризацией третичного карбинола (I) в первичный (II).

При конденсации метилэтилвинилкарбинола с гваяколом в присутствии фосфорной кислоты образуется непредельный паразамещенный гваякол (III), который гидрированием превращается в соответствующий продукт (IV).

Метилированием непредельного монозамещенного гваякола (III) получается диметилвый эфир (V), окислением которого выделены диметоксибензойная кислота и метилэтилкетон.



Т_{кип.} 125—127° (2 мм); n_D²⁰ 1,5252; d₄²⁰ 1,0162.

Экспериментальная часть

Метилэтилвинилкарбинол готовился неполным гидрированием метилэтилацетиленилкарбинола в присутствии Pd/CaCO₃. Т_{кип.} 114—116°.

Конденсация метилэтилвинилкарбинола с гваяколом в присутствии фосфорной кислоты.

К смеси 12 г гваякола и 13 г фосфорной кислоты было прибавлено по каплям при комнатной температуре (17°) и непрерывном перемешивании 24 г метилэтилвинилкарбинола. Реакция протекает с разогреванием и температура смеси к концу приливания карбинола достигает 45°. После прибавления карбинола перемешивание продолжалось еще 4 часа.

Реакционная масса разбавлена эфиром; промыта водой, а затем несколько раз 10%-ным раствором едкого натра. Щелочные вытяжки объединены вместе, подкислены разбавленной соляной кислотой, экстрагированы эфиром, эфирный раствор высушен сульфатом натрия и после отгонки эфира перегнан в вакууме. При этом выделено 14 г 3-метил-5 (3-метокси-4-оксифенил) пентена-3 (III); $T_{\text{кип.}} 142^\circ$ (5 мм); $n_D^{20} 1,5310$; $d_4^{20} 1,0195$, $M_D^R 62,55$; выч. 61,63.

Найдено %: С 75,97; 75,93; Н 8,88. $C_{13}H_{18}O_2$, вычислено %: С 75,72; Н 8,95.

Гидрирование монозамещенного непредельного гваякола (III)

При гидрировании 3 г вещества в 25 мл метилового спирта в присутствии Pd/CaCO₃ поглотилось 380 мл водорода (24°; 724 мм) (теоретически требовалось 372 мл). Катализатор отфильтрован, спирт отогнан и продукт перегнан в вакууме.

Получено 2,6 г 3-метил-5-(3-метокси-4-оксифенил) пентана (IV); $T_{\text{кип.}} 115-116^\circ$ (2,5 мм); $n_D^{20} 1,5090$; $d_4^{20} 0,9965$.

Найдено MR 62,32; вычислено MR 62,10; найдено %: С 75,40; 75,12; Н 9,82; 9,88. $C_{13}H_{20}O_2$, вычислено %: С 75,00; Н 9,61%.

Метилирование монозамещенного непредельного гваякола (III)

5 г вещества растворено в 25 мл 10 %-ного едкого натра и добавлено 6 мл диметилсульфата. Смесь встряхивалась в течение получаса. Затем добавлялся раствор едкого натра до щелочной реакции, и жидкость нагревалась до кипения. Продукт извлечен эфиром, высушен и перегнан в вакууме. Получено 4 г вещ. (V). $T_{\text{кип.}} 113-115^\circ$ (1 мм); $n_D^{20} 1,5252$; $d_4^{20} 1,025$; MR 67,16.

Вычислено 66,48; найдено %: С 76,63; 76,48; Н 9,33; 9,45; $C_{14}H_{20}O_2$. Вычислено %: С 76,36; Н 9,09.

Окисление метилированного продукта (V)

3 г вещества (V) было внесено в раствор 2 г поташа в 100 мл воды; к полученной смеси при размешивании и охлаждении было добавлено



постепенно 7 г измельченного перманганата калия. Двухкислородная дивинилная отфильтрована и несколько раз промыта горячей водой; от объединенного раствора в количестве 200 мл отогнано 12 мл воды вместе с летучими нейтральными продуктами. Дистиллят при прибавлении водного раствора йода и едкого натра дает обильный осадок йодоформа (метил-этил-кетон).

После отгонки нейтральных продуктов остаток выпарен до малого объема, подкислен соляной кислотой. Выпали кристаллы 3,4-диметоксибензойной кислоты с $T_{пл.}$ 178—180° (из воды). Проба смешения с 3,4-диметоксибензойной кислотой депрессии не дает.

Выводы

1. При конденсации гваякола с метилэтилвинилкарбинолом в присутствии фосфорной кислоты образуется 3-метил-5 (3-метокси, 4-оксифенил) пентен-3 (З).

2. Гидрированием монозамещенный непредельный гваякол (III) в присутствии Pd/CaCO₃ превращается в 3-метил-5-(3-метокси-4-оксифенил) пентан (IV).

3. При метилировании непредельного монозамещенного гваякола с помощью диметилсульфата образуется 3-метил-3 (3,4-диметоксифенил) пентен-3 (V), окислением которого перманганатом калия получены 3,4-диметоксибензойная кислота и метил-этил-кетон.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Кахниашвили, Т. Ломя, Л. Мургулия — ЖОХ, 117 (1955).
2. А. И. Кахниашвили, Д. С. Парджикя — Труды Тбилисского государственного университета, т. 80. 117 (1961)
3. А. Кахниашвили, Д. Бугианишвили и др. — Труды ТГУ, т. 104, 280 (1964).

Кафедра органической химии
(Поступило в редакцию 17.1.1966)

კ. კახნიაშვილი, დ. ფარჯიკია

მეთილეთილვინილკარბინოლის კონდენსაცია გვაიაკოლთან ფოსფორმჟავას თანდასწრებით

რეზიუმე

იმის დასადგენად თუ რა გავლენას მოახდენდა სხვადასხვა რადიკალი გვაიაკოლის კონდენსაციის რეაქციაზე უჯერ სპირტებთან ფოსფორმჟავას თანდასწრებით, ჩვენ შევისწავლეთ მეთილეთილვინილკარბინოლის კონდენსაცია გვაიაკოლთან ფოსფორმჟავას თანდასწრებით.

დიმეთილენილკარბინოლის კონდენსაციის ანალოგიურად, მეთილეთილენილკარბინოლის კონდენსაცია გვაიაკოლთან მიმდინარეობს გამოსავალი მესამადი სპირტის იზომერიზაციით პირველადში და შემდგომი ალკილირებით მიიღება მონოხანაცვლებული უჯერი გვაიაკოლი.

მიღებული ნაერთის აგებულება დადგენილია ჰიდრირებით, მეთილირებით და მეთილირებული პროექტის დაქანგვით.

მონოხანაცვლებული უჯერი გვაიაკოლის ჰიდრირებით მიღებულია შესაბამისი ნაჯერი პროდუქტი. უჯერი მონოხანაცვლებული გვაიაკოლის მეთილირებით მიიღება შესაბამისი დიმეთილის ეთერი, რომლის დაქანგვითაც გამოყოფილია მეთილ-ეთილკეტონი და 3,4-დიმეთოქსიბენზოის მჟავა.

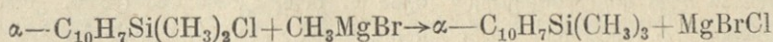
ა. ნოლაიძე, ა.

რ. ტყეშელაშვილი, ი. ხითარაძე

ნაფტალინის რიგის ზოგადი ალკილსილანის სინთეზი

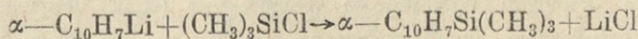
ნაფტალინის რიგის ზოგადი ალკილსილანებიდან სინთეზირებული და შესწავლილია შემდეგი ტიპის ნაერთები: $R=Si(R_1)_3$, სადაც R არის $\alpha-C_{10}H_7$, ხოლო $R_1=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$, რომლებიც მიღებულია ნაფტალინის სხვადასხვა წარმოებულადან მაგნიუმორგანული და ლითიუმორგანული სინთეზით.

ა. დ. პეტროვისა და ტ. ი. ჩერნიშოვას [1] მიერ მაგნიუმორგანული სინთეზის გზით მიღებული იყო $\alpha-C_{10}H_7Si(CH_3)_3$ და შემდეგი მისი ჰომოლოგები ასეთი სქემით:



იგივე ნაერთები მიღებული იყო α -ნაფტილიტრიეთოქსისილანიდანაც [2]. სანინის [3] მიხედვით $\alpha-C_{10}H_7SiCl_3$ -ში ქლორები რომ შეიცვალოს რადიკალებით, საჭიროა $80-100^\circ$ ტემპერატურა და რაც უფრო იზრდება რადიკალის მოლეკულური წონა, მით უფრო ძნელდება Cl -ების ჩანაცვლება რადიკალით. ასეთი გზით სანინმა მიიღო $\alpha-C_{10}H_7Si(CH_3)_3$ და $\alpha-C_{10}H_7Si(C_2H_5)_3$.

ამ ბოლო ხანებში შესაძლებელი გახდა მსგავსი ნაერთების მიღება ლითიუმორგანული სინთეზის გზით [4].

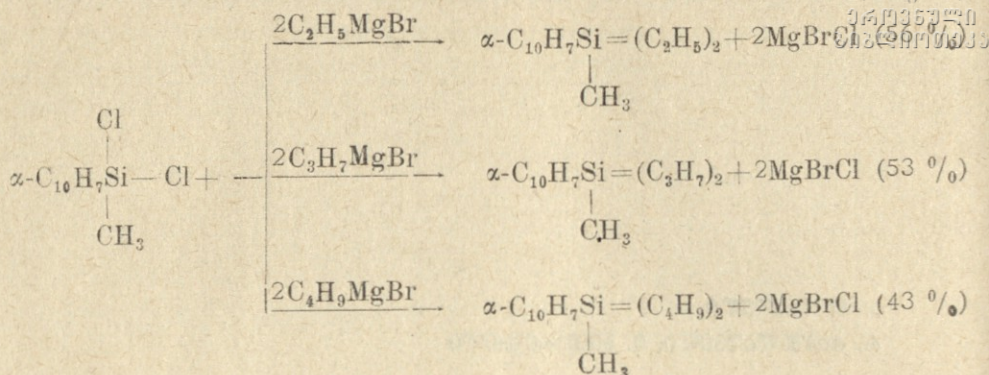


ეს მეთოდი მიზანშეწონილია უფრო მაღალი ჰომოლოგების სინთეზის შემთხვევაში.

ა. დ. პეტროვისა და ს. ი. სადიხაძეს (5) მიერ ნაფტილითიუმზე ან ტოლილითიუმზე სხვადასხვა ალკილ (არილ) ქლორსილანების მოქმედებით მიღებულია ტოლილისა და პროპილის რადიკალის შემცველი ნაფტილსილანები.



ლიტერატურაში არ არის აღწერილი $\alpha-C_{10}H_7Si=(R_1)_2$ ტიპის ნაერთები, სადაც $R_1=C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9$ -ს და ა. შ. აღნიშნული ნაერთები ჩვენ მიერ სინთეზირებულ იქნა მაგნიუმორგანული ნაერთების მეშვეობით ქვემოთ ნაჩვენები სქემის მიხედვით:



სინთეზირებული ნაფტილსილანები გამჭვირვალე, ადვილად მოძრავი სითხეებია, რომლებიც კარგად იხსნება ორგანულ გამსხნელებში.

α -ნაფტილმეთილდიქლორსილანზე 1 გრამ-მოლი $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -ის მოქმედებით კი მიღებულია α -ნაფტილმეთილეთილქლორსილანი ($\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}$) 45%-ის გამოსავლით, რომელიც წარმოადგენს უფერო, მოძრავ სითხეს, რომელიც ჰაერზე ბოლავს HCl -ის გამოყოფით.

მძსპერიმენტული ნაწილი

1. α -ნაფტილმეთილდიქლორსილანის სინთეზი. α -ნაფტილმეთილდიქლორსილანი ჩვენ მიერ მიღებულ იქნა მ. შოსტაკოვსკისა და ხ. კონდრატიევის (6) მეთოდით როგორც მაგნიუმორგანული, ისე ლითიუმორგანული გზით. მისი დულ. ტემპერატურაა $122\text{--}123^\circ$ (1 მმ):

d_4^{20} 1,2350; n_D^{20} 1,6025, ლიტერატურული მონაცემებით დულ. ტემპ. $122\text{--}125^\circ$ (1,5 მმ); d_4^{20} 1,2337; n_D^{20} 1,6026.

2. α -ნაფტილმეთილდიეთილსილანის სინთეზი. კოლბში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი, საწვეთი ძაბრი და მექანიკური სარეველი, მოვთავსეთ 23 გ (0,09 მოლი) α -ნაფტილმეთილდიქლორსილანი ($\text{Cl}^0_0 = 29,5$), განზავებული აბსოლუტურ დიეთილის ეთერში და საწვეთი ძაბრიდან წვეთობით მულმივი მორევის პირობებში დავუმატეთ (0,27 მოლი) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ -ის ეთერხსნარი; (რომელიც მომზადებულია 6 გ Mg -ისა და 26 გ ეთილბრომიდისაგან). სარეაქციო ნარევის ორ საათს ვაცხელებდით ეთერის დუღილის ტემპერატურამდე და ეთერის გადაღენის შემდეგ კი $80\text{--}90^\circ$ -იან წყლიან აბაზანაზე 2—3 საათის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევი ეთერით განზავების შემდეგ დავშალეთ 3%-იანი გოგირდმჟავათი, გამოვწვლილეთ ეთერით, ეთერხსნარი გავრეცხეთ წყლით და 4%-იანი სოდით.

ეთერის მოშორების შემდეგ რეაქციის ძირითადი პროდუქტი α -ნაფტილმეთილდიეთილსილანი გამოიხადა $130\text{--}135^\circ$ (1 მმ), რომლის გამოსავალი 12,5 გ (56%) შეადგენს.

$[d]_D^{20}$ 0,9932; n_D^{20} 1,5735; MR_D 75,56. გამოთვლილია 76,98;

ნაპოენია %: C 78,1, 78,45; H 8,92; 8,72; Si 11,87; 11,9;

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Si}$. გამოთვლილია %: C 78,9; H 8,77; Si 12,23.

3. **α-ნაფტალმეთილდიპროპილსილანის სინთეზი.** ანალოგიურ პირობებში α -ნაფტილმეთილდიქლორსილანისა და C_3H_7MgBr -ისაგან (მომზადებულია Mg -ისა და ბრომპროპილისაგან) მიღებულია 53%-ის გამოსავალი α -ნაფტილმეთილდიპროპილსილანი, იმ განსხვავებით, რომ ეთერის გადაღენის შემდეგ სარეაქციო ნარევი ცხელდება $125-130^\circ$ ტემპერატურაზე.

დულ. ტემპ. 155° (2 მმ); d_{20}^4 0,9673; n_D^{20} 1,5520; MR_D 84,54 გამოთვლილია 86, 46%.

ნაპოვნია %: C 79, 68; 79, 30; H 9,37; 9,40; Si 10,93; 10,70.

$C_{17}H_{24}Si$. გამოთვლილია %: C 78,75; H 9,25; Si 10,01.

4. **α-ნაფტილმეთილდიბუტილსილანის სინთეზი.** α -ნაფტილმეთილდიქლორსილანისა და C_4H_9MgBr -ისაგან (მომზადებულია Mg -ისა და ბრომბუტილისაგან) $145-150^\circ$ ტემპერატურის დაცვით მიღებულია α -ნაფტილმეთილდიბუტილსილანი 43% გამოსავლით.

დულ. ტემპ. 175° (2 მმ); d_{20}^4 0,9468; n_D^{20} 1,5482;

MR_D 94,96. გამოთვლილია 95,58.

ნაპოვნია %: C 80, 30; 79, 92; H 9,65; Si 9,80; 9,55;

$C_{19}H_{28}Si$. გამოთვლილია %: C 79,70; H 9,10 Si 9,30.

5. **α-ნაფტილმეთილეთილქლორსილანის სინთეზი.** კოლბში, რომელსაც მორგებული აქვს უკუშაბივი, საწვეთი ძაბრი და მექანიკური სარეველი, მოვთავსებთ აბსოლუტურ ეთერში განზავებული 10 გ (0,04 მოლი) ნაფტილმეთილდიქლორსილანი და საწვეთი ძაბრიდან წვეთობით დავუმატებთ 9,04 მოლი C_2H_5MgBr (რომელიც მომზადებული იყო 0,92 გ Mg და 4,5 გ ეთილბრომიდისაგან). მაგნიორგანული ნაერთის დამატების პროცესში შეიმჩნეოდა სითბოს დიდი რაოდენობით გამოყოფა. სარეაქციო ნარევი 5 საათის განმავლობაში ცხელდებოდა $35-40^\circ$ -ის პირობებში. რეაქციის ძირითადი პროდუქტია α -ნაფტილმეთილეთილქლორსილანი 45% გამოსავლით.

დულ. ტემპ. $115-117^\circ$; d_{20}^4 1,1805; n_D^{20} 1,5942;

ნაპოვნია %: Cl 16,00; 16,35 Si 11,50; 10,75.

$C_{13}H_{15}SiCl$. გამოთვლილია %: Cl 15,13; Si 11,93.

ქლორი განვსაზღვრეთ ტიტრაციით, ხოლო სილიციუმი—დაწვის მეთოდით, რომლის დროსაც სინჯის დამუშავება მოვახდინეთ მბოლავი გოგირდ-მჟავათი და ნაშთი დავწვით მუდმივ წონამდე.

დასკვნები

1. ჩვენ მიერ პირველად მიღებული და შესწავლილი ლიტერატურაში უცნობი ნაფტალინის რიგის ალკილსილანები: α -ნაფტილმეთილდიეთილსილანი, α -ნაფტილმეთილდიპროპილსილანი, α -ნაფტილმეთილდიბუტილსილანი და α -ნაფტილმეთილეთილქლორსილანი.

2. რეაქციის მსვლელობამ უჩვენა, რომ, რაც უფრო იზრდება ალკილის

რადიკალის მოლეკულური წონა, მით უფრო ძნელდება ქლორების რადიკალით, რაც იწვევს ალკილსილანების პროცენტული გამოსავლის კანონზომიერ შემცირებას.

ლიტერატურა

1. А. Д. Петров, Т. И. Чернышева—Изв. АН СССР, ОХН, 820 (1951).
2. А. Д. Петров, В. С. Чугунов—ДАН, 73, № 2 (1950), 77, № 5 (1955).
3. П. С. Санин—ЖОХ, 27, 1286 (1957).
4. М. Ф. Шостаковский, Х. И. Кондратьев—ЖОХ, 1955.
5. А. Д. Петров, С. И. Садыхзаде—ДАН, 1952, т. 85, в. 2, 345.
6. М. Ф. Шостаковский, Х. И. Кондратьев—Изв. АН СССР, 8, 1956.

ორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 23. I. 1966 წ.).

А. И. НОГАИДЕЛИ,
Р. Ш. ТКЕШЕЛАШВИЛИ, И. С. ХИТАРИШВИЛИ

СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛСИЛАНОВ НАФТАЛИНОВОГО РЯДА

Резюме

Нами впервые синтезированы следующие алкилсиланы нафталинового ряда: α -нафтилметилдиэтилсилан, α -нафтилметилдипропилсилан, α -нафтилметилдIBUTИЛСИЛАН и α -нафтилметилэтилхлорсилан.

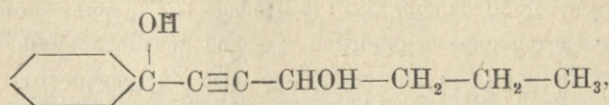
Установлено, что с увеличением молекулярного веса алкильного радикала осложняется замещение хлора радикалами, что закономерно вызывает уменьшение выхода нафтилалкилсиланов.

ა. ნოღაიღილი,
 ლ. ნაღარაიზგილი, ე. თაგღორაძე

**6- (1-ოქსიცელოჰექსილ)-ჰექსინ-5-ოლ-4 ის. მისი ძმარქვეს რთული
 ეთარის სინთუზი ლა კავალიზური ჰიდრირება**

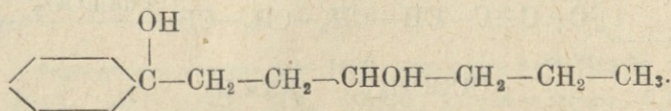
უჯერი რთული ეთერებიდან საკმაოღაღა შესწავლილი აცეტილენის რი-
 გის ო-გლიკოლების რთული ეთერები [1], თუმცა ამ მხრივ ასეთი გლიკოლე-
 ბის მერად-მესამადი აგებულების მქონე ნაერთები ნაკლებადღა შესწავლილი,
 რისთვისაც ვადავწყვიტეთ მიგველო შესაბამისი გლიკოლი ლა შეგვესწავლა
 აგრეთვე მისი კატალიზური ჰიდრირება.

კვლევის ობიექტად ავირჩიეთ 6- (1- ოქსიცელოჰექსილ)-ჰექსინ-5-ოლ-4



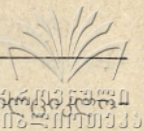
რომელიც სინთეზირებულ იქნა მავნიუმბრომციკლოჰექსილალკოჰოლატის მოქ-
 მედებით ერბოს აღდეჰიდზე. აღნიშნული გლიკოლი წარმოადგენს ძნელად
 მოძრავ, ოღნავ მოყვითალო ზეთს 130—132° დუღილის ტემპერატურით 2 მმ
 წნევაზე, რომლის ვამოსავალი 56 %-ს შეადგენს.

ხსენებულ გლიკოლის ჰიდრირებამ პლატინის შავის თანდასწრებით,
 დაადსტურა უკვე არსებული მონაცემები მსგავსი ნაერთების ჰიდრირების შე-
 სახებ [2], რომ ჰიდრირება მიმდინარეობს რეაქციის სიჩქარის თანდათანობითი
 შენელებით, იგი იერთებს 4 ატომ წყალბადს ლა ვადადის ნაჯერ გლიკოლში,
 რომლის აგებულებაა

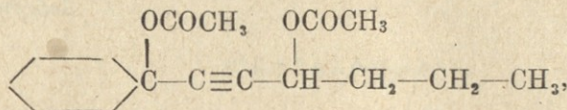


ნაჯერი გლიკოლი უფერო, შედარებით მოძრავი სითხეა, 128—130° დუ-
 ლილის ტემპერატურით 2 მმ წნევაზე. დაყოვნებით ნაერთი ვამოკრისტალდა.
 კრისტალები ლღვება 125—127°-ზე. ცდის დროს შეგნიშნეთ, რომ ჰიდრირე-
 ბის პროდუქტი ვამოიხადა 144—145°-ზე 4 მმ წნევისას ლა იგი დაყოვნებით
 არ ვამოკრისტალდა; აღბათ ვამონახადში ამ დროს სტერეოიზომერიდან თხე-
 ვადი იზომერი სჭარბობს, რაც ხელს უშლის ნაერთის ვამოკრისტალებას. ანა-
 ლიზი კი საესებით ემთხვევა ნაჯერი გლიკოლის ფორმულას.

აცეტილენური გლიკოლის ეთერიფიკაცია ჩავატარეთ ძმარქვეს ანჰიდ-
 რიდის მონაწილეობით ლა აღმოჩნდა, რომ აღნიშნული გლიკოლი 165—170°-ზე



გაცხელებით (ზეთის აბაზანაზე) იძლევა სრულ დიეთერს—6-(აცეტილ-3-ჰექსილ)-ჰექსინ-5-აცეტილ-4:



რომელიც მოყვითალო ფერის სითხეა, 125—127° დულილის ტემპერატურით 4 მმ წნევაზე და რომლის გამოსავალი 70% აღწევს.

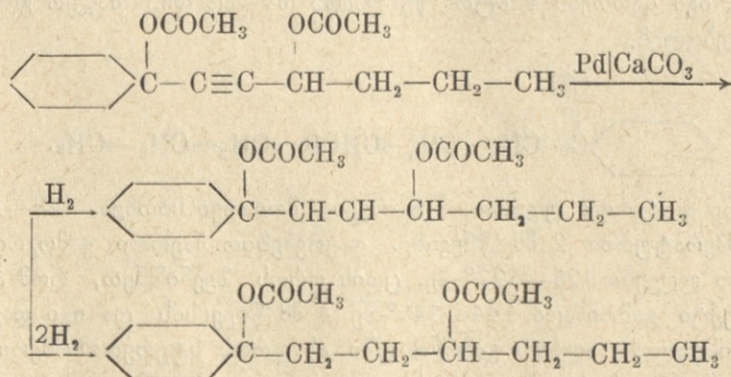
ხსენებული აცეტილენური ეთერის ჰიდროგენიზაცია შევისწავლეთ Pd/CaCO₃-ისა და კოლოიდური პალადიუმის (დამზადებული ხორბლის სახამებელზე) თანდასწრებით. Pd/CaCO₃ ადვილად აჰიდრირებს ეთერს ორმაგ კავშირებამდე 27 წუთში და ორი ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ რეაქცია გრძელდება შედარებით შესუსტებული ინტენსივობით; ამიტომ ჰიდრირების რეაქციის ხელოვნური შეწყვეტის შემდეგ აღმოჩნდა, რომ ეთილენური კავშირი აცეტილენური კავშირის მონაწილეობის შემთხვევაში არ ჰიდრირდება და ამიტომ 2 ატომი წყალბადის მიერთების პროდუქტი, როგორც ეს მოსალოდნელი იყო, აღმოჩნდა ეთილენური რთული ეთერი, 140—122° დულილის ტემპერატურით 44 მმ წნევაზე.

4 ატომი წყალბადის მიერთებას დასჭირდა 57 წუთი, რის შემდეგ ჰიდრირება მაინც გრძელდებოდა აცეტილის ჯგუფის ელიმინირების ხარჯზე, რისთვისაც ჰიდრირების პროცესი ხელოვნურად იქნა შეწყვეტილი.

ნაჯერი ეთერი დულს 117—119°-ზე 4 მმ წნევის დროს.

ხორბლის სახამებელზე მომზადებული კოლოიდური პალადიუმის მონაწილეობით ჰიდრირების დროს, რეაქცია უფრო ნელა მიმდინარეობს (80 წუთი), აგრეთვე ჰიდრირების სიჩქარის თანდათანობითი შენელებით და 4 ატომი წყალბადის მიერთებისა და ჰიდრირების პროცესის ხელოვნურად შეწყვეტის შედეგად მიიღება ნაჯერი რთული ეთერი ზემოაღნიშნული კონსტანტებით.

ამრიგად, ხსენებული აცეტილენური ეთერის ჰიდრირება Pd/CaCO₃-ის მონაწილეობით მიმდინარეობს ასეთი სქემის მიხედვით:



მესპერიმენტული ნაწილი

1. 6-(1-ოქსიციკლოჰექსილ)-ჰექსინ-5-ოლ-4-ის სინთეზი

20,5 გ მაგნიუმისა და 68 გ ეთილბრომიდისაგან მომზადებულ მაგნიუმ-ორგანულ ნაერთს ცივი წყლით ვაცივების პირობებში წვეთ-წვეთობით დავუმატეთ ეთერში განზავებული 52 გ ციკლოჰექსილაცეტილენილკარბინოლი. სარეაქციო ნარევეს, რომელიც ცივდება წყლით, დავუმატეთ მშრალ ეთერში განზავებული 34 გ ახლად გამოხდილი ერბოს ალდეჰიდი. 12 საათის დაყოვნების შემდეგ სარეაქციო ნარევი დაიშალა ჯერ 15 %-ანი ამონიუმის სულფატით, ხოლო შემდეგ—5 %-ანი გოგირდმჟავათი. ნივთიერების ეთერით რამდენჯერმე ექსტრაგირების, გლაუბერის მარილით ეთერთხსნარის გაშრობისა და ეთერის მოცილების შემდეგ დარჩენილი ძნელად მოძრავი ზეთი 2 მმ წნევაზე გამოიხადა 130—132°-ზე, რომლის გამოსავალი 56—60 %-ს აღწევდა.

ძნელად მოძრავი სითხის ანალიზი 130—132° დულ. ტემპ. 2 მმ წნევაზე

d_{20}^{20} 1,0103; n_D^{20} 1,4920; MR_D 56,26; გამოთვლილია 56,47.

ნაპოვნია %: C 73,47; H 10,2; OH 19,50; $C_{12}H_{20}O_2$.

გამოთვლილია %: C 72,98; H 10,7; OH 17,34.

2. 6-(1-ოქსიციკლოჰექსილ)-ჰექსინ-5-ოლ-4-ის ძმარმჟავა რთული ეთერის სინთეზი

15 გ აცეტილენური გლიკოლი მოვათავსეთ მრგვალძირა კოლბში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა უკუმაცივარი. მას დავუმატეთ ახლად გამოხდილი 78 გ ძმარმჟავა ანჰიდრიდი და 1 გ უწყლო ნატრიუმის აცეტატი. სარეაქციო ნარევეს 5—6 საათის განმავლობაში ვაცხელებდით ზეთის აბაზანაზე 165—170° საზღვრებში. რეაქციის დამთავრების შემდეგ წყლით განზავებული ნარევი გავანეიტრალეთ სოლით, ნივთიერება გამოვწვლილეთ ეთერით და გავაშრეთ გლაუბერის მარილზე. ეთერის მოცილების შემდეგ დარჩენილი ზეთი ძირითადად გამოიხადა 125—127°-ზე 4 მმ წნევისას, რომლის გამოსავალი 70 % აღწევდა.

ნივთიერების ანალიზი 125—127° დულ. ტემპ. 4 მმ წნევაზე

d_{20}^{20} 1,0156; n_D^{20} 1,4650; MR_D 76,20; გამოთვლილია 75,2.

ნაპოვნია %: C 68,49; H 8,75; $2CH_3CO$ 30,6.

$C_{18}H_{24}O_4$. გამოთვლილია %: C 68,5; H 8,5; $2 CH_3CO$ 30,7.

აქტიურ წყალბაღზე რეაქცია უარყოფით შედეგს იძლევა.

6-(1-ოქსიციკლოჰექსილ)-ჰექსინ-5-ოლ-4-ის კატალიზური ჰიდრირება P_2 შავის მონაწილეობით

2,004 გლიკოლი (0,01 გ-მოლი), 50 მლ C_2H_5OH , 0,97 გ, პლატინის შავი, 740 მმ, 18°, 2 H_2 , 525 მლ. ყოველ 6 წუთში შეიერთა წყალბადი (მოლით): 185, 140, 110, 92, 75, 31 და ა. შ. სულ 72 წუთში შეიერთა 530 მლ.



ჰიდრირების პროდუქტის სათანადო გადამუშავების შემდეგ დაჩქარებული ზეთისებრი სითხე 4 მმ წნევის პირობებში გამოიხადა 128—130°-ზე (n_D^{20} 1,4830), რომელიც რამდენიმე დღეში დაკრისტალდა. კრისტალები გადნა 125—127°-ზე.

კრისტალების ანალიზი 125—127° დნობის ტემპერატურით

ნაპოვნია %: C 71,97; H 12,20; OH 16,8;

$C_{12}H_{24}O_2$. გამოთვლილია %: C 72,0; H 12,0; OH 17,0.

6- (1-აცეტილციკლოჰექსილ)-ჰექსინ-5-აცეტილ-4-ის ჰიდრირება
Pd/CaCO₃-სა და კოლოიდური პალადიუმის მონაწილეობით

1. ჰიდრირება Pd/CaCO₃ მონაწილეობით

ა) ორმაგ კავშირამდე. კატალიზატორის აქტივობა შემოწმებულ იქნა ტეტრაჰეტილბუთინდიოლზე, რომლის 0,01 გ-მოლი 0,5 გ კატალიზატორმა ორმაგ კავშირამდე დააჰიდრიდა 27 წუთში.

2,821 გ საკვლევი ნივთიერება (0,01 გ-მოლი), 50 მლ C_2H_5OH , 0,5 გ კატალიზატორი, 726 მმ, 20°. H_2 257 მლ. ყოველ 3 წუთში შეიერთა წყალბადი (მლ-ით): 69,55, 40,35, 39,21 და ა. შ. სულ 270 შეიერთა 23 წუთში.

ჰიდრირების პროცესი ხელოვნურად იქნა შეწყვეტილი, რადგან ჰიდრირება კვლავ გრძელდებოდა ერთის ჯგუფის აღდგენის ხარჯზე.

ჰიდრირების პროდუქტის გადამუშავებით და გამობლით მიღებულ იქნა ნივთიერება 120—122° დუღილის ტემპერატურით 4 მმ წნევაზე.

ნივთიერების ანალიზი 120—122° დუღილის ტემპერატურით 4 მმ წნევაზე

d_{20}^{20} 0,9928; n_D^{20} 1,4610; MR_D 77,53; გამოთვლილია 76,73.

ნაპოვნია %: C 67,96; H 9,06; 2 CH_3CO ; 30,6; $C_{16}H_{24}O_4$.

გამოთვლილია %: C 68,08; H 9,22; 2 CH_3CO 30,46.

აქტიურ წყალბადზე რეაქციას არ იძლევა.

ბ) ჰიდრირება ცალმაგ კავშირამდე. ჰიდრირება ჩატარებულ იქნა იმ განსხვავებით, რომ კატალიზატორის რაოდენობა გავზარდეთ ორჯერ, რის შედეგადაც ჰიდრირების სიჩქარე მკვეთრად გაიზარდა პირველ 9 წუთში (დაახლოებით ორჯერ), თუმცა ცალმაგ კავშირამდე თეორიულად გაანგარიშებული 532 მლ წყალბადის მიერთებას დასჭირდა 57 წუთი.

დაჰიდრირებული პროდუქტი, რომელიც გამოხდამდე გავანეიტრალეთ ძმარმჟავას მონაწილეობის გამო, 4 მმ წნევაზე დუღს 117—119°-ზე. იგი ოდნავ მომწვანო ფერის ზეთია.

ნივთიერების ანალიზი, რომელიც დუღს 117—119°-ზე და 4 მმ წნევაზე

d_{20}^{20} 0,9798; n_D^{20} 1,4590; MR_D 78,06; გამოთვლილია 77,19.

ნაპოვნია %: C 67,50, H 9,51, 2 CH_3CO 30, 2.

$C_{16}H_{28}O_4$. გამოთვლილია %: C 67,60; H 9,5; 2 CH_3CO 29,67.

აქტიურ წყალბადზე რეაქციას არ იძლევა.

2. აცეტილენური რთული ეთერის ჰიდრირება ხორბლის სახამებელზე
 მომზადებული კოლოიდური პალადიუმით

2,813 გ ეთერი (0,01 გ-მოლი), 50 მლ C_2H_5OH , 0,6 მლ კატალიზატორი (1 მლ შეიცავდა 2,5 მგ პალადიუმს), 725 მმ, 20°, 2 H_2 520 მლ. ყოველ 5 წუთში შეიერთა წყალბადი (მლ-ით): 82,75, 60, 45, 40 და ა. შ.

სულ 80 წუთში შეიერთა 545 მლ.

აღნიშნული მოვლენა იმის მაჩვენებელია, რომ ჰიდრირების დროს 2 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ რეაქციის სიჩქარეში შესამჩნევი გარდატეხა არ იგრძნობა და აგრეთვე ჰიდრირება გრძელდება 4 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგაც, რაც საერთოდ დამახასიათებელია მსგავსი რთული ეთერებისათვის.

ჰიდრირების პროდუქტი სათანადო გადამუშავების შემდეგ იხდება 117—119°-ზე 4 მმ წნევის დროს და აქვს ნაჯერი ეთერისათვის დამახასიათებელი ზემოთ აღნიშნული კონსტანტები.

დასკვნები

წარმოებული კვლევა-ძიების შედეგად პირველადაა აღწერილი აცეტილენური მეორად-მესამადი ავებულების მქონე გლიკოლი 6-(1-ოქსიცელოპექსილ)-ჰექსინ-5-ოლ-4, რომელიც P_4 -ის სევადის მონაწილეობით ჰიდრირდება მარტივ კავშირამდე, სადაც ამჟღავნებს მსგავსი ნაერთების ჰიდრირების ხასიათის თავისებურებებს. ნაჯერი გლიკოლი 6-(1-ოქსიცელოპექსილ)-ჰექსანოლ-4 პირველადაა აღწერილი ჩვენ მიერ.

აცეტილენური გლიკოლის ეთერიფიკაციის შედეგად სინთეზირებული და აღწერილია ძმარმჟავა რთული ეთერი 6-(1-აცეტილ-ციკლოპექსილ)-ჰექსინ-5-აცეტილ-4, რომელიც $Pd/CaCO_3$ -ის მონაწილეობით 2 ატომი წყალბადის მიერთების შედეგად იძლევა ეთილენურ რთულ ეთერს 6-(1-აცეტილ-ციკლოპექსილ)-ჰექსენ-5-აცეტილ-4, ხოლო 4 ატომი წყალბადის მიერთებით—6-(1-აცეტილციკლოპექსილ)-4-აცეტილ-ჰექსანს, რომლებიც პირველადაა აღწერილი ჩვენ მიერ. რთული ეთერის ბოლომდე ჰიდრირების პროცესში შემჩნეულია ეთერის ჯგუფის ელიმინირება, რისთვისაც ჰიდრირების პროცესის ხელოვნურად შეწყვეტა გვიხდებოდა.

აღნიშნული აცეტილენური რთული ეთერი მარტივ კავშირამდე ჰიდრირდება აგრეთვე კოლოიდური პალადიუმის მონაწილეობით და ამჟღავნებს იმ თავისებურებებს, რაც დამახასიათებელია მსგავსი ეთერებისათვის.

ლიტერატურა

1. Ю. С. Залькин, П. С. Батаев, ЖОХ, 17, 1858 (1947); Ю. С. Залькин, И. Бессонова, ЖРХО, 53, 286 (1921); Ю. С. Залькин и И. М. Гвердцители, ЖОХ, 9,855 (1939); А. И. Ногаидели и К. Я. Дзагნიдзе, ЖОХ, II, 136 (1941).

2. Ю. С. Залькин—ЖРХО, 52, 191 (1920).

3. А. И. Ногаидели и Ш. В. Пичхадзе—ЖОХ, 29, 1574 (1959).

ორგანული ქიმიის კათედრა
 (შემოვიდა რედაქციაში 25. I. 1966 წ.).



А. И. НОГАИДЕЛИ,
Л. Ю. НАДАРЕИШВИЛИ, Э. Ч. ТЕВДОРАДЗЕ

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ
6-(1-ОКСИЦИКЛОГЕКСИЛ)-ГЕКСИН-5-ОЛА-4
И ЕГО УКСУСНОГО ЭФИРА

Резюме

Нами впервые описан апетиленовый гликоль вторичнотретичного строения—6-(1-оксициклогексил)-гексин-5-ол-4 и продукт его гидрирования—6-(1-оксициклогексил)-гексанол-4.

Синтезированный нами сложный уксусный эфир 6-(1-ацетил-циклогексил)-гексин-5-ацетил-4 присоединением двух атомов водорода, в присутствии Pd/CaCO₃, образует этиленовый эфир 6-(1-ацетилциклогексил)-гексен-5-ацетила-4, а присоединением же 4-х атомов водорода—предельный эфир 6-(1-ацетил-циклогексил)-4-ацетилгексан.

ა. ნოლაძელი, ჯ. მანუჩაძე

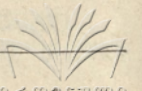
ბენზოლის ალკილირება ეთილის სპირტითა და ეთილის ეთერით აირად ფაზაში გააქტივებული გუმბრინის მონანილაობით

ა. ვ. ფროსტისა და სხვათა მიერ დადგენილია აქტიური თიხების მონანილაობით ნორმალური ალკენების ალკანებსა და იზოალკანებში გარდაქმნის შესაძლებლობანი [1], ორმაგი ბმის გადაჯგუფება ბოლოდან ცენტრისაკენ და ზოგჯერ იზოალკენების წარმოქმნითაც კი. ქ. არეშიძის მიერ თანამშრომლებთან ერთად შესწავლილია ალკენების ქცევა გააქტივებულ გუმბრინზე წარმოქმნის მომენტში (სპირტებიდან დეჰიდრატაციით) და დადგენილია პერიფერიიდან ორმაგი ბმის მოლეკულის გადანაცვლება ცენტრისაკენ, აგრეთვე ნორმალური ალკენების დატოტვრულჯაჭვიან ნაერთებში გარდაქმნა [2].

გ. ნატანსონმა და მ. კავანმა ბენზოლის ალკილირებისათვის გამოიყენეს როგორც ბუნებრივი, ისე სინთეზური ალუმოსილიკატები და მივიდნენ იმ დასკვნამდე, რომ ბუნებრივი აქტიური თიხები, რომლებიც ნავთობის ნახშირწყალბადების კრეკინგს ადვილად ახდენს, არ გამოდგება ბენზოლის ალკილირებისათვის $200-450^{\circ}$ ტემპერატურის საზღვრებში [3]. აღნიშნული მიზნებისათვის გამოსადეგი დარჩა მხოლოდ სინთეზური ალუმოსილიკატები, რომლებიც ბენზოლის ალკილირებას ახდენს ოლეფინებით, სპირტითა და ჰალოგენალკილებით 400° ტემპერატურის პირობებში.

1946 წელს მამედალიევმა ჩაატარა ცდები გააქტივებული გუმბრინის მონანილაობით და აღმოჩნდა, რომ 350° ტემპერატურასა და 70 ატმ. წნევაზე აირად ფაზაში ბენზოლზე პიროლიზის პროპან-პროპილენური ფრაქციის მოქმედების შედეგად მიიღება ალკილატი 60%-ის გამოსავლით, რომელშიც მთავარი მასა არის კუმოლი [4]. ამგვარად, შედარებით მკაცრ პირობებში აღმოჩენილ იქნა აქტიური გუმბრინის მაალკილირებელი თვისება. შემდგომში ამ მიმართულებით კვლევა-ძიება საგრძნობლად შენედა, თუ არ მივიღებთ მხედველობაში ზოგიერთ ნაშრომს, სადაც აქტიური თიხები და მათ შორის გუმბრინიც გამოუყენებელია ფენოლებისა და კრებოლების მაალკილირებელ საშუალებად [5].

ტუროვა-პოლიაკისა და სხვათა მიერ სინთეზური ალუმოსილიკატების გამოყენების შედეგად აღმოჩნდა, რომ ეთილის სპირტით აირად ფაზაში ალკილირება იძლევა 28 %-მდე ეთილბენზოლს და მასთან პირველადი სპირტებით ალკილირება უკეთ ხდება მაღალ ტემპერატურაზე (450°), მაშინ როდესაც იზოპროპილის სპირტისათვის უკეთესი გამოსავალი 325° ტემპერატურაზეა [6]. ალკილირების პროცესის ინტენსივობა იზრდება სპირტების გამოყენების შექთხვე-



ვაში პირველადებიდან მესამედებისაკენ როგორც ალუმოსილიკატურმა კატალიზატორების, ისე ქლორიდის მონაწილეობითაც, რაც მრავალ მაგალითზე დადგენილი ი. პ. ცუკერვალიკისა და მისი თანამშრომლების მიერ [7]; აგრეთვე ნაჩვენებია, რომ ნორმალური სპირტებით ბენზოლის ან მისი ალკილ- და ოქსი-წარმოებულების ალკილირების დროს უპირატესად იზოსტრუქტურის ალკილწარმოებულები წარმოიქმნება.

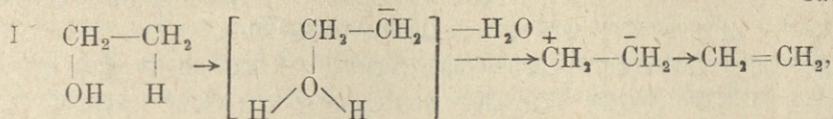
ამგვარად, ბენზოლის ალკილირების პროცესი სპირტებით, გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით და აგრეთვე ბენზოლის ალკილირების შესაძლებლობანი მარტივი ეთერებით როგორც ქლორიანი ალუმინის, ისე გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით, კვლავ შესწავლასა და დაზუსტებას მოითხოვს, რისთვისაც სპირტებით ბენზოლის ალკილირების დროს კატალიზატორებად გამოვიყენეთ გააქტივებული გუმბრინი, ხოლო ეთერთი ალკილირების შემთხვევაში ალუმინის ქლორიდი [8] და გააქტივებული გუმბრინი.

კვლევა-ძიება ჩატარდა აირად ფაზაში და აღმოჩნდა, რომ 450°-ზე ჰაერის ნაკადით ღუმელში გამომწვარ არააქტიურ გუმბრინზე ბენზოლისა და ეთილის სპირტის ნარევის გატარების შედეგად, როდესაც მათი მოლური შეფარდება ტოლია 4:1, ეთილბენზოლის უკეთესი გამოსავალი (6,81 %) მიიღება 310° ტემპერატურის პირობებში და სპირტის შეფარდების გადიდება (4:3) ამცირებს ეთილბენზოლის გამოსავალს. ამ რეაქციის დროს ჰომოლოგები არ წარმოიქმნება.

გააქტივებული გუმბრინის (მარილმჟავათი) მონაწილეობით ეთილბენზოლის გამოსავალი (სპირტზე გადაწვარის შემთხვევაში) უკეთეს შედეგს იძლევა 320° ტემპერატურაზე, ბენზოლისა და სპირტის შეფარდებით 4:1, რა დროსაც ალკილატის უკეთესი გამოსავალი 17 % უდრის. აქაც დადგენილია სპირტის რაოდენობის გაზრდის უარყოფითი გავლენა ეთილბენზოლის გამოსავალზე. საგულისხმოა ის, რომ ალკილატში ერთადერთი პროდუქტი ეთილბენზოლია, მაგრამ როდესაც მორეაგირე ნივთიერებათა შეფარდება იყო 4:3, შევნიშნეთ უმნიშვნელო რაოდენობით პ-დიეთილბენზოლის წარმოქმნა ($\text{H}_D^{20} 1,4990$).

ცდის დროს გამოყოფილი წყლის რაოდენობა ეფარდება აღებული სპირტის დეჰიდრატაციის შედეგად მიღებული წყლის რაოდენობას და აგრეთვე რეაქციაში შეუსვლელი ბენზოლი სპირტს არ შეიცავს. იმის დასადგენად, რომ კატალიზის პირობებში სპირტი მთლიანად განიცდის დეჰიდრატაციას ეთილენის წარმოქმნით, ჩატარებულ იქნა ცდა (სპირტის გატარებით გააქტივებულ გუმბრინზე 320° ტემპერატურაზე), რამაც გვიჩვენა, რომ ამ დროს ეთილის სპირტი საკვებით დეჰიდრატირდება ეთილენის (97 %) წარმოქმნით. ამრიგად, ეჭვს არ იწვევს მოსაზრება, რომ გარკვეული სტრუქტურის სპირტები ალკილირებას ახდენს დეჰიდრატაციის შედეგად წარმოქმნილი ეთილენური ნახშირწყალბადების ხარჯზე.

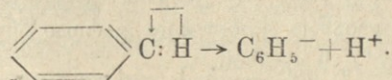
აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ როდესაც თვით ეთილენით ვაწარმოებთ ბენზოლის ალკილირება გააქტივებულ გუმბრინზე გატარებით (ჩვენ მიერ ნაჩვენებ პირობებში), ეთილბენზოლის გამოსავალი ეთილის სპირტთან შედარებით 20-ჯერ შემცირდა (0,75 %), რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ეთილენი მხოლოდ წარმოქმნის მომენტში ინარჩუნებს აქტივობას, მანამ, სანამ დეჰიდრატაციის შედეგად წარმოქმნილი ბიპოლარული იონი არ წარმოქმნის მტკიცე π კავშირს, არააქტიურ ეთილენში გადასვლით, ასეთი სქემის მიხედვით:



რაც აპირობებს ალკილირების პროცესის ინტენსიურ ხასიათს.

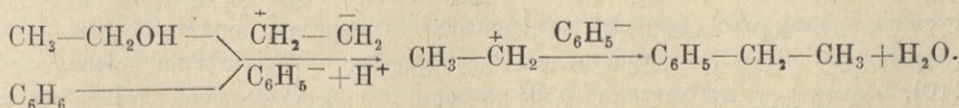
ამრიგად, გ. ნატანსონისა და მ. კაგანის მოსაზრების საწინააღმდეგოდ დამტკიცდა აქტიური თიხებით ბენზოლის ალკილირების შესაძლებლობა და უპირატესობა, რაც იმაში მდგომარეობს, რომ ალკილირების შედეგად, სხვა კატალიზატორებისაგან (მათ შორის სინთეზური ალუმოსილიკატებისაგან) განსხვავებით ძირითადად მიიღება ინდივიდუალური პროდუქტები და აღწერილი ცდების პირობებში პოლიალკილნაწარმები იშვიათად წარმოიქმნება.

თავის მხრივ, კატალიზატორებისა და სხვა ფაქტორების ზეგავლენით წარმოებს ბენზოლის C-H ბმის აქტივაცია გაწყვილებული ელექტრონების ნახშირბადისაკენ მიზიდვით, რის გამოც ბენზოლი პროტონის გამოყოფის ხარჯზე გარდაიქმნება ანიონად ასეთი სქემის მიხედვით:

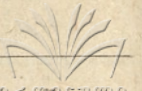


სპირტისა და ბენზოლის ნაჩვენები გარდაქმნა ერთდროულად მიმდინარეობს და ამიტომ წარმოქმნილ სხვადასხვა ტიპის იონები ერთიმეორესთან რეაგირობს, თუმცა უნდა ვიფიქროთ, რომ პირველ რიგში ბენზოლიდან გამოყოფილი პროტონი უერთდება ეთილენის აქტიურ ფორმას ალკილიონის წარმოქმნით, რადგან წინააღმდეგ შემთხვევაში მოსალოდნელი იქნებოდა თანამდე პროდუქტების (პოლიმერის) წარმოქმნა. აგრეთვე ფენილანიონისა და პროტონს შორის შეიძლება რეაქცია შებრუნებულყო ბენზოლის წარმოქმნით. გარდა ამისა ალკილირების პროდუქტებში არ შეგვიინიშნავს დიფენილისა და სხვა პროდუქტების თანამდე წარმოქმნა, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ბენზოლის ალკილირების დროს ნაჩვენებ პირობებში თითქმის გამორიცხულია რადიკალური გარდაქმნის სქემა $\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ ან $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ წარმოქმნით. ამრიგად, ეთილის სპირტით ბენზოლის ალკილირების შეჯამებული სქემა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგნაირად:

II



აღნიშნულ სქემაში სპირტის დეჰიდრატაციის პროცესში ბენზოლიდან გამოყოფილი პროტონის მონაწილეობა გამორიცხულია და ეს სქემა მართებულია მხოლოდ ისეთი სპირტებისათვის, რომლებსაც დეჰიდრატაციის უნარი აქვს. მაგალითად, დიფენილკარბინოლში ფენილის რადიკალები ნაერთის დისოციაციის ხარისხს საგრძნობლად ზრდის. ამიტომ მეტ-ნაკლებად დისოცირებულ მდგომარეობაში მყოფ ჰიდროქსილს დიდი სწრაფვა ექნება ბენზოლიდან გამო-



ყოფილი პროტონის მიერთების, რაც განაპირობებს ამ უკანასკნელის მონაწილეობას კარბინოლის დეჰიდრატაციის პროცესში.

ჩვენ მიერ ჩატარებული ცდები გვარწმუნებს იმ მეცნიერთა მოსაზრებათა სისწორეში, რომლებიც განსაზღვრული აგებულების სპირტებით ალკილირების პროცესში უპირატესობას ეთილენის (ეთილის სპირტის შემთხვევაში) შუალედურ წარმოქმნას ანიჭებენ (9) და იგი მიაჩნიათ ჰემმარიტ მაალკილირებელ საშუალებად [7].

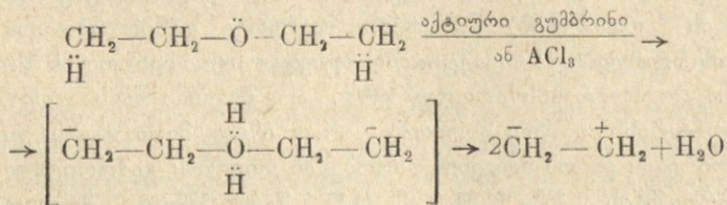
აღნიშნული მოსაზრება მტკიცდება აგრეთვე ეთილის ეთერით ბენზოლის ალკილირების დროს გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით.

ჩვენ მიერ [8] დადგენილ იქნა, რომ ბენზოლი ეთილის ეთერით ალკილირებისას $AlCl_3$ -ის მონაწილეობით იძლევა 74 % რაოდენობით ალკილატს.

გააქტივებული გუმბრინის გამოყენების შემთხვევაში (320° ტემპერატურის პირობებში) ალკილატის საერთო გამოსავალი 23 %-ია, რომელშიც მონოეთილბენზოლის რაოდენობაა 35 %, დიეთილბენზოლია 12 %, ტრიეთილბენზოლი—13,3 %, ხოლო უმაღლესი ალკილატები 7 %-ს აღწევს.

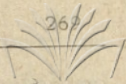
აქტიურ გუმბრინზე მხოლოდ ეთერის გატარებისას, ალკილირების ცდის პირობებში ეთერი მთლიანად ეთილენად გარდაიქმნება, რომლის შეცულობა გამოყოფილ გაზში 96 %-ს უდრის.

ამრიგად, ირკვევა, რომ ეთერით ალკილირების დროს ბენზოლიდან გამოყოფილი პროტონი ეთერის დეჰიდრატაციაში (ეთილენის წარმოქმნით) მონაწილეობას არ ღებულობს, რისთვისაც ვვარაუდობთ, რომ ეთერის ეთილენად გარდაქმნა მიმდინარეობს შიგამოლეკულურად და ფაზობრივად ასეთ სქემის მიხედვით:



ეთილენის აქტიური ფორმა განაგრძობს ზემოთმოყვანილი სქემის მიხედვით (II) რეაგირებას. ეთერებით ალკილირების დროსაც (ისე როგორც სპირტებით ალკილირების შემთხვევაში) დიდი მნიშვნელობა აქვს ეთერის აგებულებას. მაგალითად, ეთერის სრული ან არასრული შინაგანი დეჰიდრატაციის შეუძლებლობის შემთხვევაში უკვე სხვა ფაქტორები შეასრულებს ალკილირების დროს გადამწყვეტ როლს და ალკილირება განსხვავებული მექანიზმით წარმართება [10], სადაც უკვე ბენზოლიდან გამოყოფილი პროტონი მიიღებს მონაწილეობას დეჰიდრატაციაში.

ქლორიანი ეთილით ბენზოლის ალკილირების შემთხვევაში 320° -ზე ეთილბენზოლის გამოსავალი 20 %-ს აღწევს და სხვა ალკილწარმოებულები არ წარმოიქმნება. კატალიზის შედეგად გამოყოფილ გაზში 99 % ეთილენია. მხოლოდ პროპილქლორიდის გატარებისას კატალიზატორზე იმავე პირობებში იგი მთლიანად (99 %) პროპილენად გარდაიქმნება, რაც აგრეთვე მიუთითებს აქ-



ტიური ეთილენური ფორმის შუალედური წარმოქმნის აუცილებლობა შეიძლება გენალკილებიდან ალკილირების დროს.

ის ფაქტი, რომ HCl-ის მონაწილეობა ხელს უწყობს ოლეფინებით ბენზოლის ალკილირების პროცესს [9], არ შეიძლება მივიჩნიოთ იმის დამადასტურებლად, რომ თითქოს ამ დროს ოლეფინიდან წარმოიქმნება პალოგენალკილი, რომელიც ახდენს ბენზოლის ალკილირებას, რადგან მრავალი ფაქტით დადგენილია, რომ HCl-ის გარეშეც წარმოებს ოლეფინებით ბენზოლის ალკილირება, როგორც ალუმინქლორიდის, ისე ჩვენს შემთხვევაში აქტიური გუმბრინის მონაწილეობითაც. შეიძლება დავუშვათ, რომ HCl-ის მონაწილეობა ხელს უწყობს ბენზოლისა და ოლეფინის აქტიურ ფორმაში გადაყვანას, პროტონის კონცენტრაციის ზრდას. თუ ასეთ პირობებში პალოგენალკილი წარმოიქმნებოდა, იგი მყისვე უნდა დაშლილიყო აქტიური ეთილენისა და HX-ის წარმოქმნით, რაც რეაქციის შენიშნულ ინტენსივობას გამოიწვევდა. აქ მართლაც შეიძლებოდა გვეთქვა HCl-ის, როგორც კატალიზატორის ხასიათზე აღნიშნული რეაქციის დროს, რადგან მას შეუძლია ეთილენთან ჯაჭვური პროცესი აწარმოოს. ამრიგად, ოლეფინით ბენზოლის ალკილირების დროს პალოგენალკილის შუალედური წარმოქმნა HCl-ის მონაწილეობით და მისი გადამწყვეტი მნიშვნელობა აღნიშნულ პროცესში ეწინააღმდეგება ექსპერიმენტულ მონაცემებს. ექსპერიმენტით მიღებული შედეგები ეწინააღმდეგება ნენიცესკუს მოსაზრებას—კატალიზატორთან წყლის კომპლექსური ნაერთის წარმოქმნის შესახებ [11], აგრეთვე ცუკერვანიკის მოსაზრებას—სადაც სპირტების ალკილირების შემთხვევაში მაალკილირებელ აგენტს შერეული ალკოჰოლატები წარმოადგენს [7]. მხენისა და სოვას [12], ნ. ლებედვის [9] მოსაზრებანი, რომ თითქოს ალკილირების დროს წარმოებს ჯერ ოლეფინის შუალედური წარმოქმნა, ხოლო შემდეგ ამ უკანასკნელის ჰიდროპალოგენირება (ზოგჯერ იზოაგებულების პალოგენალკილების წარმოქმნით), რომელსაც უკავშირებენ ნორმალური და იზოალკილბენზოლების წარმოქმნას, ვერ ასახავენ რეაქციის მექანიზმს. რა თქმა უნდა, ალკილირების დროს დიდი მნიშვნელობა ენიჭება რეაქციის პირობებსა და კატალიზატორის ბუნებას [13], რასაც შეუძლია რეაქციის მიმართულების ნაწილობრივი შეცვლა.

მსკვირვებულნი ნაწილი

I. ბენზოლის ალკილირებას ეთილის სპირტით ვახდენდით ჩვეულებრივ დანადგარზე, რომელიც მიღებულია აირად ფაზაში კატალიზური რეაქციებისათვის გამდინარე სისტემით. გააქტივებული გუმბრინიდან [2] მოვამზადეთ 0,5 სმ დიამეტრის მქონე სფეროსმაგვარი ბურთულები, რომელიც თერმოსტატში გასრობის შემდეგ (110—120°-ზე) შეგვექონდა 70 სმ³ მოცულობის მქონე ლუმელში მოთავსებულ სარეაქციო მილში. რეაქტორში ჰაერის ზომიერი ნაკადის გატარებასთან ერთად ლუმელს ვაცხელებდით 450°-ზე 2—2,5 საათის განმავლობაში, ხოლო შემდეგ ლუმელი ცივდებოდა ცდის ტემპერატურამდე და მილიდან ხდებოდა ჰაერის გამოძევება მშრალი აზოტით ან CO₂-ით. ამის შემდეგ სათანადოდ მორეგებული საწვეთი ძაბრიდან წვეთობით, საჭირო სიჩქარით, ტარდებოდა გამოსავალ კომპონენტთა კარგად შერეული ნარევი. ცდის დამთავრების შემდეგ მილში დარჩენილი ნივთიერებები აზოტის ნაკადით



იღენებოდა. მიმღებში, ხოლო კატალიზატორის რეგენერაციას ვახდენდით მისი ქანგბადით 450° -ზე 2—2,5 საათის განმავლობაში. მიღებულ კატალიზატს ვყოფდით წყლისაგან, ვაშრობდით ნატრიუმის სულფატით და ვახდენდით მის ფრაქციონირებას. კატალიზატორზე სარეაქციო ნარევის გატარების მოცულობითი სიჩქარე ყველა შემთხვევაში უდრიდა 0,03-ს. ალკილირების ძირითადი პროდუქტი ეთილბენზოლია.

ეთილის სპირტით ბენზოლით ალკილირების შედეგები მოყვანილია 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

№ № რიგზე	ულის ტემპერატურა	შეფარდება ბენზოლი: სპირტი გრ-ით	კატალიზატის ფრაქციონირება გრ-ით			ძირითადი პროდუქტის (130° — 140°) n_D^{20}	ძირითადი პროდუქტის d_4^{20}	გამოსავალი პროცენტებით
			83° -მდე	130° -მდე	130° — 140° -მდე			
1	310°	78: 11,5	62	1	1,6	1,4950	0,8630	6,00
2		39: 11,5	33	0,4	1,2	1,4945	0,8640	4,42
3		39: 17,3	38	1,3	1,1	1,4953	0,8670	2,80
4		39: 23	32	0,2	1,2	1,4957	0,8660	2,26
1	320°	78: 11,5	60	2	4,5	1,4950	0,8660	17,00
2		39: 11,5	42	0,5	3	1,4940	0,8650	11,32
3		39: 17,2	32	0,5	2,6	1,4960	0,8670	6,60
4		39: 23	29	0,6	2,3	1,4970	0,8640	4,32
1	330°	78: 11,5	69	0,7	2,1	1,4960	0,8680	7,84
2		39: 11,5	31	0,6	1,5	1,4950	0,8680	5,66
3		39: 17,2	24	0,8	1,8	1,4940	0,8670	4,54
4		39: 23	30	0,5	2,3	1,4952	0,8660	4,34

როგორც 1-ელი ცხრილიდან ჩანს მოცემულ სამივე ტემპერატურაზე ბენზოლის რაოდენობის გადიდება და შესაბამისად სპირტის რაოდენობის შემცირება საგრძნობლად ზრდის ეთილბენზოლის გამოსავალს, რაც განსაკუთრებით შეიმჩევა 320° -ზე. 320° -ზე რეგენერირებულ კატალიზატორზე 0,03 მოცულობით სიჩქარით 10 გ ეთილის სპირტის გატარების დროს გამოყოფილი გაზი შეიცავს 96,3 პროცენტ ეთილენს.

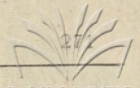
II. ბენზოლის ალკილირება ეთილენით ჩატარებულ იქნა 320° -ზე. 150 გ ბენზოლისა და 12 ლ ეთილენის კატალიზატორზე გატარებისას მიღებულ იქნა კატალიზატი, რომელიც ბენზოლის მოცილების შემდეგ გამოიხადა 132 — 136° -ის საზღვრებში (0,4 მლ).

III. ბენზოლის ალკილირება ეთილის ეთერით. 39 გ ბენზოლისა და 37 გ ეთერის ნარევი კატალიზატორზე გატარებით იძლევა 15 გ ალკილატს. გამოხდის შედეგად მიღებულ იქნა ფრაქციები:

130° -მდე 3 გ; 130 — 140° -მდე 5 გ; 160 — 180° -მდე 0,6 გ; 180 — 185° -მდე 1,8 გ; 180 — 210° -მდე 0,8 გ; 210 — 225° -მდე 2,0 გ.

განმეორებითი გამოხდის შედეგად შესწავლილია შემდეგი ფრაქციები:

1. ფრაქცია 135 — 136° ეთილბენზოლის დამახასიათებელი სუნით; იგი გამჭვირვალე უფერო სითხეა: n_D^{20} 1,4945; d_4^{20} 0,8680.



2. ფრაქცია 182—184° გამჭვირვალე სითხეა: n_D^{20} 1,4989; d_4^{20} 0,8748

რაც პარა-დიეთილბენზოლს პასუხობს.

3. ფრაქცია 211—218° დულ. ტემპ.-ით მოყვითალო დამახასიათებელი სუნის მქონე სითხეა, n_D^{20} 1.50520; d_4^{20} 0,8750, რომელიც ტრიეთილბენზოლების ნარევის უნდა წარმოადგენდეს.

IV. ბენზოლის ალკილირება ქლორიანი ეთილით ჩატარებულ იქნა წინათ აღწერილ პირობებში 39 გ ბენზოლისა და 8 გ ეთილქლორიდის ნარევის გატარებით 320°-ზე. გამოყოფილი HCl-ის შთანქმეხა ხდებოდა ლუმელსა და გაზომეტრს შორის სისტემაში ჩართული ნატრიუმის ტუტიანი გამრეცხით. ბენზოლის მოცილების შემდეგ მიღებული ალკილატი 2-ჯერ გამოხდის შედეგად იძლევა 2,6 გ (1,89 % ეთილბლორიდზე გადაანგარიშებით) გამჭვირვალე სითხეს 135—136° დულ. ტემპ.-ით. n_D^{20} 1,4952; d_4^{20} 0,8660, რაც ეთილბენზოლს პასუხობს.

გაზის ანალიზი ტარდებოდა BTU-2 ტიპის გაზანალიზატორზე. ანალიზის შედეგები მოცემულია მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

№ რიგზე	კატალიზატორზე გატარებული ნივთიერებები C 320°-ზე	გამოყოფილ გაზში შემავალი კომპონენტები პროცენტებით			
		C _n H _{2n}	CO ₂	H ₂	C _n H _{2n} +2
1	ბენზოლი: სპირტი	97,3	0,5	0,3	0,4
2	სპირტი	97	0,3	0,4	0,2
3	ბენზოლი : ეთერი	96,1	0,6	0,2	0,1
4	ეთერი	95,7	0,6	1,13	0,4
5	ბენზოლი: ქლორეთილი	99,1	—	0,18	0,55
6	პროპილქლორილი	93,3	—	0,2	0,3

დასკვნები

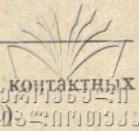
კვლევა-ძიების შედეგად დადგენილია ბენზოლის ალკილირების შესაძლებლობა ეთილის სპირტით, ეთილის ეთერით, ეთილენით და ეთილქლორიდით აირად ფაზაში გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით.

აღმოჩნდა, რომ სპირტისა და ჰალოგენალკილის შემთხვევაში ბენზოლის ალკილირების შედეგად უპირატესად მონოალკილნაწარმები წარმოიქმნება, ხოლო ეთერის შემთხვევაში ხდება მონო- დი- და ტრიალკილწარმოებულთა ნარევის წარმოქმნა, რომელშიც აგრეთვე ძირითადი პროდუქტი მონოალკილბენზოლია.

ყველა შემთხვევაში ალკილირების მთავარ აგენტად შეიძლება მივიჩნიოთ შიგამოლეკულური დეჰიდრატაციისა და დეჰიდროჰალოგენების შედეგად წარმოქმნილი აქტიური ეთილენი, რის საფუძველზეც მოწოდებულია ბენზოლის ალკილირების სქემები.

ლიტერატურა

1. А. В. Фрост—ДАН, 37,255 (1942); А. А. Миховская и А. В. Фрост—ДАН, 37, 255 (1942); Д. М. Рудковский, Е. К. Серебрякова и А. В. Фрост—ДАН, 4, 359 (1936); А. Ф. Николаева и А. В. Фрост—ЖОХ, 13, 733 (1943); М. Д. Турова-Поляк и О. Б. Латиг—ЖПХ, 20, 251 (1947).



2. Х. И. Арешидзе—Исследование природы нефти Грузии и превращений углеводородов в присутствии гумбина, Изд. АН ГССР (1960).
3. Г. Л. Натансон и М. Я. Коган—ЖФХ, 17, 381 (1943).
4. Ю. Г. Мамедалиев—Изв. АН. ГССР, ОХ, 458 (1946).
5. И. Н. Самсонова—ЖОХ, 27, 2697 (1957); И. Н. Самсонова и И. Хостинцева—ЖОХ, 27, 3189 (1957).
6. М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Руденко—ЖОХ, 30, 94 (1960).
7. М. Б. Турова-Поляк, Г. И. Левин, М. Е. Куимова, Л. М. Волкова—ДАН СССР, 89, 495 (1953); М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Денисова и Г. Трешева—ЖОХ, 34, 1558 (1954); М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Данилова и Н. В. Куклина—ЖОХ 26, 1936 (1956); И. П. Цукерванник и Н. Г. Сидорова—ЖОХ, 8, 1899 (1938).
8. А. Ногандели, Н. Схиртладзе—ЖОХ, 33, 1414 (1963).
9. Н. Н. Лебедев—ЖОХ, 24, 1782 (1954).
10. И. П. Цукерванник—ЖОХ, 20, 310 (1950).
11. K. D. Nenifzescu—J. ang. Chem., 52, 231 (1939).
12. McKenna, Sowa—J. Am. chem. Soc., 59, 470 (1937), 59, 1904 (1937).
13. Pines, Schmerling—J. Org. Chem., 5, 253 (1940). Heise, Ber. 27, 768 (1891); Коновалов—ЖРФХО, 27, 457 (1895); И. П. Цукерванник и др.—ЖОХ 7, 632 (1937); Bowden—J. Am. Chem. Soc., 60, 645 (1938).

ორგანული ქიმიის კათედრა

(შემოვიღა რედაქციაში 29. I. 1966 წ.).

А. И. НОГАДЕЛИ, Д. П. МАИСУРАДЗЕ

АЛКИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА ЭТИЛОВЫМ СПИРТОМ И ЭТИЛОВЫМ ЭФИРОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ В ПРИСУТСТВИИ АКТИВИРОВАННОГО ГУМБИНА

Резюме

В результате исследования установлена возможность алкилирования бензола этиловым спиртом, этиловым эфиром, этиленом и этилхлоридом в присутствии активированного гумбина. При этом оказалось, что в случае спирта и галогеналкила преимущественно образуется моноалкилбензол, а в случае эфира—смесь моно-, ди- и триалкилпроизводных бензолов, в которых, однако, преобладает моноалкилпроизводное.

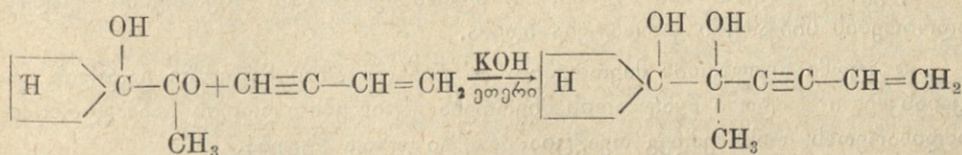
Нам кажется, что во всех случаях главным агентом алкилирования был активный этилен, образовавшийся внутримолекулярной дегидратацией и дегидрогалогенированием спирта и галогеналкила, на основании которого нами предложены схемы алкилирования бензола.

ა. ნოლაძელი, ნ. კთვილიაშვილი

**5- (1-ოქსიცეკლოპენტილ)- 5-მეთილ-პენტენ-3-ენ-1-ოლ-5-ის
 სინთეზი და გარდაქმნები**

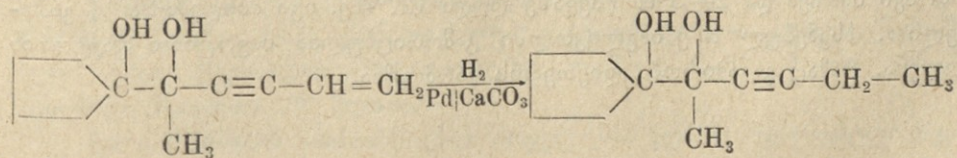
წინა შრომებში აღწერილი იყო როგორც ნორმალური [1], ისე იზო- [2] და ციკლური [3] რადიკალების შემცველი ოქსიკეტონების კონდენსაცია ვინილაცეტილენთან ფხვიერი KOH-ის მონაწილეობითა შენიშნული იყო, რომ ოქსიკეტონის აგებულება რეაქციის ნორმალურ მსვლელობაზე გავლენას ვერ ახდენს [4]. სინთეზირებული α ენინგლიკოლების Pd/CaCO₃ თანდასწრებით ჰიდრირებისას შევნიშნეთ ზოგიერთი კანონზომიერება.

წინამდებარე შრომაში ჰიდრირების პროცესზე რადიკალის გავლენის შესწავლის მიზნით ჩვენ მიერ სინთეზირებულ იქნა α -ენინ-გლიკოლების კიდევ ერთი წარმომადგენელი. 1-ოქსიცეკლოპენტილ—აცეტილკარბინოლზე ვინილაცეტილენის მოქმედებით (ცნობილ პირობებში) მივიღეთ 5- (1-ოქსიცეკლოპენტილ)-5-მეთილ-პენტენ-3-ენ-1-ოლ-5 ასეთი სქემის მიხედვით:



იგი ძნელად მოძრავი სითხეა დამახასიათებელი სუნით, რომელიც იხდება 109—112° 1 მმ წნევაზე. მისი გამოსავალია 47 0/0. α ენინგლიკოლების ჰომოლოგიური რიგის სხვა წევრების ჰიდრირებისას შენიშნული კანონზომიერებანი გვაფიქრებინებს, რომ ორი ჰიდროქსილის მეზობლად ყოფნა α მდგომარეობაში Pd/CaCO₃ მონაწილეობისას რეაქციას წარმართავს განაპირა ორმაგ ბმასთან. არ არის გამორიცხული ეთილენური α გლიკოლის წარმოქმნა, თუმცა ეს უკანასკნელი იმდენად სუსტად შეიმჩნევა, რომ მისი კვალის არსებობის დადგენა მხოლოდ სპექტრალური ანალიზითაა შესაძლებელი.

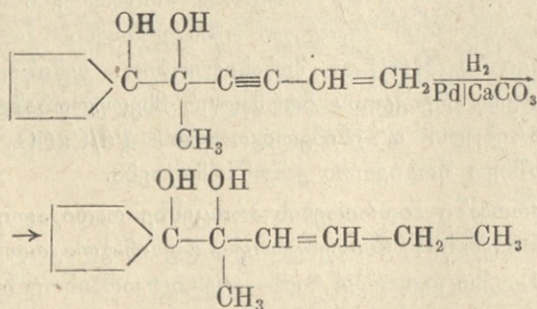
5- (1-ოქსიცეკლოპენტილ)- 5-მეთილ - პენტენ-3-ენ-1-ოლ-5 ჰიდრირება Pd/CaCO₃-ის მონაწილეობით წარმართა ჰომოლოგიური რიგის სხვა წევრების ანალოგიურად; 2 ატომი წყალბადის მიერთება ხდება ასეთი სქემის მიხედვით:



მიღებული ნივთიერება მოყვითალო ფერის ძნელად მოძრავი აცეტილენური α გლიკოლი 5-(1-ოქსიცეკლოპენტოლი)-5-მეთილ-პენტანოლ-5 იხდება 152° -ზე (4—5 მმ).

ჰიდრირების პროდუქტი არ მონაწილეობს დიენურ სინთეზებში მალენის ანჰიდრიდთან. ბუხოვეციტ (5) აცეტილენურ ბმაზე იგი იძლევა დადებით რეაქციას. სპექტრალური ანალიზი, ზემოთ აღნიშნულის ანალოგიურად აცეტილენური α -გლიკოლის წარმოქმნას პასუხობს.

ხსენებული α ენინგლიკოლი 4 ატომი წყალბადის მიერთების შედეგად იძლევა მხოლოდ ეთილენურ α გლიკოლს, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ორი ატომი წყალბადის მიერთების შედეგად წარმოქმნილი აცეტილენური α გლიკოლში— $C\equiv C$ —ბმა შერჩევითად ჰიდრირდება და იგი გარდაიქმნება მთლიანად ეთილენურ ბმაში:



ეთილენური გლიკოლი 5-(1-ოქსიცეკლოპენტოლი)-5-მეთილ-პენტან-3-ოლ-5 1 მმ წნევაზე იხდება $98-99^{\circ}$ -ზე, 4 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ ჰიდრირების სიჩქარეში გარდატეხა ხდება.

6 ატომი წყალბადის მიერთებით α ენინგლიკოლი ნაჯერში გადადის და უკანასკნელი 2 ატომი წყალბადის მიერთება გაცილებით დროის განმავლობაში მიმდინარეობს, რის შემდეგ რეაქცია პრაქტიკულად წყდება.

ნაჯერი α გლიკოლი 5-(1-ოქსიცეკლოპენტოლი)-5-მეთილ-პენტანოლ-5 ზეთისებრი სითხეა, დამახასიათებელი სუნიით და 1 მმ წნევაზე დულს 90° -ზე. ჰიდრირება ჯერადი კავშირების აღდგენის შემდეგ წყდება. ჰიდროქსილის ჯგუფები გლიკოლში საკმაოდ მდგრადია და ჰიდრირება მათ არ ეხება,

α ენინგლიკოლები ეთერიფიცირდება ოთახის ტემპერატურაზე ხანგრძლივი დაყოვნებისას, ძმარმუავა ანჰიდრიდისა და ფოსფორმუავას თანდასწრებით. გლიკოლის აგებულებისაგან დამოკიდებულებით ზოგჯერ მონო- ან დიეთერი წარმოიქმნება.

ანალოგიურ პირობებში 5-(1-ოქსიცეკლოპენტოლი)-5-მეთილ-პენტან-3-ენ-1-ოლ-5 იძლევა მხოლოდ დიეთერს. რთული დიეთერი, [5-(1-აცეტილ ცეკლოპენტოლი)-5-მეთილ-პენტან-3-ენ-1-აცეტილ-5] გლიკოლთან შედარებით მოძრავი სითხეა და 2—3 მმ წნევაზე დულს 127° -ზე. იგი მიიღება 25% გამოსავლით. ხსენებულ α ენინგლიკოლში გამოირიცხულია სივრცითი ფაქტორის გავლენა, რამაც განაპირობა დიეთერის წარმოქმნა.

მძვპრინიშნულ ნაწილი

5-(1-ოქსიცეკლოპენტილ)-5-მეთილ-პენტინ-3-ენ-1-ოლ-7 სინთეზი

ენინგლიკოლის მისაღებად გამოვიყენეთ ოქსიკეტონი ოქსიცეკლოპენტილ-აცეტილკარბინოლი, რომლის კონსტანტები ემთხვევა ლიტერატურულ მონაცემებს. რეაქციისათვის ავიღეთ 100 გ KOH და 30 გ ოქსიკეტონი, სარეაქციო ნარევი რეაქციის დროს გავაცივეთ ყინულიანი წყლით და თან გავატარეთ ვინილაცეტილენის სწრაფი ნაკადი. რეაქციის დაწყებიდან 5 საათის შემდეგ სარეაქციო ნარევის სათანადოდ დამუშავების შემდეგ მიღებული ნივთიერება 1 მმ წნევაზე ძირითადად გამოიხადა 109—112°-ზე. გლიკოლი ყვითელი ფერის ძნელად მოძრავი სითხეა, რომელიც მიიღება 14 გ (თეორიულის 47%) რაოდენობით.

ანალიზი ნივთიერებისა 109—112° დუღილის ტემპერატურით 1 მმ წნევაზე

d_4^{20} 1,0513; n_D^{20} 1,5238; MR_D 52,38; გამოთვლილია 51,66. ნაპოვნია %: C 73,64, 73,73; H 9,23, 9,32; OH 19,1, 18; $C_{11}H_{16}O_2$. გამოთვლილია %: C 73,33; H 8,88; OH 18,75.

5-(1-აცეტილციკლოპენტილ)-5-მეთილ-5-აცეტილ-პენტინ-3-ენ-1-ის სინთეზი

უკუმაცივრით მორგებულ მრგვალძირა კოლბში მოთავსებულ ახლად გამოხდილ 6 გ α ენინგლიკოლს დავუმატეთ 24 გ ახლადგამოხდილი ძმარმჟავა ანჰიდრიდი და 1 მლ ფოსფორმჟავა. ოთახის ტემპერატურაზე (24—25°) 160 საათით დაყოვნების შემდეგ სარეაქციო ნარევი დავამუშავეთ ჩვეულებრივი გზით. მივიღეთ 2 გ (თეორიულის 25%) გამჭვირვალე, შედარებით მოძრავი სითხე, დამახასიათებელი სუნით.

ანალიზი სითხისა, რომელიც 2—3 მმ წნევაზე დუღს 127°-ზე

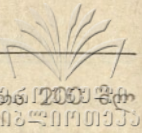
d_4^{20} 1,0615; n_D^{20} 1,4868; MR_D 71,526. გამოთვლილია 70,806; ნაპოვნია %: C 68,45, 68,47; H 8,14, 7,97; $C_{15}H_{20}O_4$. გამოთვლილია %: C 68,22; H 7,57.

5-(1-ოქსიცეკლოპენტილ)-5-მეთილ-პენტინ-3-ენ-1-ოლ-5-ის ჰიდრირება Pd/CaCO₃ მონაწილეობით

1. ჰიდრირება 2 ატომი წყალბადის მიერთებით

α ენინგლიკოლის ჰიდრირება ვაწარმოეთ 50 მლ ეთილის სპირტში; P 728 მმ, t 19°, 1,44 გ ენინგლიკოლი. კატალიზატორის აქტივობა შემოწმებულ იქნა ტეტრამეთილბუტინდიოლზე, რომლის 0,01 გ-მოლმა 525 მლ წყალბადი შეიერთა 180 წუთში.

0,5 გ Pd/CaCO₃ თანდასწრებით ყოველ სამ წუთში შეერთებული წყალ-



ბადის რაოდენობაა 30, 25, 35, 50, 50, 10; სულ 18 წუთში შეიერთა (გამოთვლილია 191,6 მლ).

ჰიდრირების პროდუქტი, რომელიც გამოყავით სათანადო გადამუშავების შედეგად, 4—5 მმ წნევაზე იხდება 152°-ზე. იგი გამჭვირვალე, ძნელად მოძრავი სითხეა.

ანალიზი სითხისა, რომელიც 4—5 მმ წნევაზე 152°-ზე დუღს

d_4^{20} 1,0151; n_D^{20} 1,4968; MR_D 52,38; გამოთვლილია 52,28. ნაპოვნია %: C 72,55, 72,66; H 9,31, 9,89; $C_{11}H_{18}O_2$. გამოთვლილია %: C 72,41; H 9, 89.

აღნიშნული ნაერთი მალეინის ანჰიდრიდთან დიენურ სინთეზში არ მონაწილეობს, ბუხოვეციით იგი იძლევა აცეტილენისათვის დამახასიათებელ რეაქციას. სპექტრალური ანალიზი წინათ შესწავლილი ენინგლიკოლის ჰიდრირების დროს მიღებული შედეგის ანალოგიურია. სპექტრალური ანალიზი ერთხელ კიდევ ადასტურებს α აცეტილენური გლიკოლის მიღებას.

2. ჰიდრირება 4 ატომი წყალბადის მიერთებით

50 მლ C_2H_5OH , P 731 მმ, t 20° 1,25 გ α ენინგლიკოლი.

0,5 გ Pd/CaCO₃-ის კატალიზატორობით ყოველ სამ წუთში შთანთქმული წყალბადის რაოდენობა: 39, 39, 25, 30, 40, 30, 25, 25, 30, 25, 25; სულ მიერთებულ იქნა 342 მლ 36 წუთში (გამოთვლილია 350 მლ).

გამხსნელის მოცილების შემდეგ ჰიდრირების პროდუქტი მთლიანად გამოიხდა 98—99°-ზე 1 მმ. გამოსახდელ კოლბში დარჩა უმნიშვნელო რაოდენობით შეფისული მასა.

ანალიზი სითხისა, რომელიც 1 მმ წნევაზე დუღს 98—99°-ზე

d_4^{20} 1,0154, n_D^{20} 1,4900; MR_D 52,38; გამოთვლილია 53,018.

ნაპოვნია %: C 72, 30, 72, 54; H 12,34, 12,0;

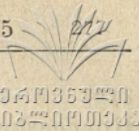
$C_{11}H_{20}O_2$. გამოთვლილია %: C 71, 73; H 10, 90.

ბუხოვეციით ნივთიერება აცეტილენისათვის დამახასიათებელ რეაქციას არ იძლევა.

3. ჰიდრირება 6 ატომი წყალბადის მიერთებით

1,4 გ α ენინგლიკოლი, 50 მლ C_2H_5OH , P 729 მმ, t 18°, 3 H₂ 580 მლ. 0,5 Pd/CaCO₃-ის კატალიზატორობით ყოველ სამ წუთში შთანთქმული წყალბადის რაოდენობა: 30, 40, 40, 35, 40, 30, 20, 10, 10, 10, 15, 10, 5, 7, 5, 5. დარჩენილი რაოდენობა შეიერთა 24 საათში, 580 მლ შთანთქმულ იქნა 24 საათში და 51 წუთში (გამოთვლილია 574 მლ).

ჰიდრირების პროდუქტს მოვაშორეთ კატალიზატორი და გამხსნელი, დარჩენილი სითხე გამოიხდა 1 მმ წნევაზე 90°-ზე. იგი ძნელად მოძრავი სითხეა.



ანალიზი ხითხისა, რომელიც 1 მმ წნევაზე დუღს 90°-ზე

d_4^{20} 1,0233; n_D^{20} 1,4881; MR_D 52, 31; გამოთვლილია 53,99. ნაპოვნია %: C 71,49, 71,19; H 11,47, 11,30; OH 18,24, 19,7; $C_{11}H_{20}O_2$. გამოანგარიშებულია %: C 70, 96; H 11,82; OH 18, 62.

დასკვნა

1. ჩვენ მიერ პირველადაა სინთეზირებული და აღწერილი α ენინგლიკოლი -5- (1-ოქსიციკლოპენტილ) -5-მეთილ-პენტინ-3-ენ-1-ოლ-5.

2. შესწავლილია აღნიშნულ ციკლოპენტოლის რადიკალის შემცველი ენინგლიკოლის საფეხურებრივი ჰიდრირება Pd/CaCO₃-ის მონაწილეობით. ჰომოლოგიური რიგის სხვა წევრების ჰიდრირებისას შენიშნული კანონზომიერებანი ამ შემთხვევაშიც ანალოგიურად მეორდება: 2 ატომი წყალბადის მიერთება მიმდინარეობს ვინილის ჯგუფთან და წარმოიქმნება აცეტილენური α გლიკოლი 5-(1-ოქსიციკლოპენტილ)-5-მეთილ-პენტინ-3-ოლ-5. ოთხი და 6 ატომი წყალბადის მიერთების შედეგად შესაბამისად მიიღება: 5-(1-ოქსიციკლოპენტილ)-5-მეთილ-პენტინ-3-ოლ-5 და 5-(1-ოქსიციკლოპენტილ)-5-მეთილ-პენტანოლ-5. პირველადაა აგრეთვე აღწერილი ხსენებული ჰიდრირების პროდუქტები. α ენინგლიკოლის ეთერიფიკაციის შედეგად პირველადაა აღწერილი ძმარმჟავა რთული ეთერი—5-(1-აცეტილციკლოპენტილი)-5-მეთილ-პენტინ-3-ენ-1-აცეტილ-5.

ლიტერატურა

1. А. И. Ногандели, Н. А. Ртвелиашвили—ЖОХ, 6, 1737 (1964).
2. ა. ნოღაიდელი, ე. რთველიაშვილი—თსუ შრომები, ტ. 104 (1964).
3. ა. ნოღაიდელი, ნ. რთველიაშვილი—თსუ შრომები, ტ. 104 (1964).
4. И. Н. Назаров, И. В. Торгов—Изв. АН СССР, 129 (1943).
5. С. В. Буховец—ЖОХ, 11, 1046 (1941).

ორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 7. 11. 1966 წ.).

А. И. НОГАИДЕЛИ, Н. А. РТВЕЛИАШВИЛИ

**СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ 5- (1-ОКСИЦИКЛОПЕНТИЛ)-
5-МЕТИЛПЕНТИН-3-ЕН-1-ОЛА-5**

Резюме

Нами впервые синтезирован и описан α -енин-гликоль-5-(1-оксициклопентил)-5-метилпентин-3-ен-1-ол-5.

Изучено ступенчатое гидрирование указанного α -енин-гликоля в присутствии Pd/CaCO₃. Установлено, что гликоль гидрируется ступенчато и присоединением первых двух атомов водорода к винильной группе обра-

16.03.53
202 01101335

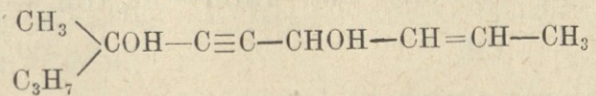
зует ацетиленовый α -гликоль-5-(1-оксициклопентил)-5-метилпентин-3-ол-5. Присоединением же 4 и 6 атомов водорода соответственно образуется 5-(оксициклопентил)-5-метилпентен-3-ол-5 и 5-(1-оксициклопентил-5)-5-метилпентанол-5. α -енингликоль в присутствии уксусного ангидрида образует сложный уксусный эфир 5-(1-ацетилциклопентил)-5-метилпентин-3-ен-1-ацетил 5, который также впервые описан нами.

ა. ნოდელიძე,
 ბ. ძაბანიძე, ე. ხონელიძე

4-მეთილ-დიკენ-5-ენ-8-დიოლი-4,7-ის სინთეზი და გარდაქმნები

წინა ნაშრომში [1] შევისწავლეთ 3-მეთილ-ნონინ-4-ენ-7-დიოლი-3,6-ის სინთეზისა და კატალიზური ჰიდრირების საკითხი, რამაც გვიჩვენა, რომ მისი ჰიდრირება პლატინის შავით ნელა მიმდინარეობს; 6 ატომი წყალბადის მიერთების შედეგად ნაჯერი გლიკოლის ნაცვლად სპირტი წარმოიქმნება, კალციუმის კარბონატზე დალექილი პალადიუმის მონაწილეობით ჰიდრირების შედეგად ხსენებული ენინგლიკოლი ენერგიულად იერთებს 4 ატომ წყალბადს და 6 ატომი წყალბადის მიერთებით იძლევა ნაჯერ სპირტს.

წინამდებარე შრომში განვიზრახეთ კიდევ ერთ მაგალითზე შეგვესწავლა ხსენებული ტიპის ნაერთთა სინთეზისა და ჰიდრირების პროცესი, რისთვისაც ზემოაღნიშნული ენინგლიკოლის ჰომოლოგი—4-მეთილ-დიკენ-5-ენ-8-დიოლი-4,7.



სინთეზირებულ იქნა მაგნიუმბრომმეთილპროპილეთინილალკოჰოლატის მოქმედებით კროტონის ალდეჰიდზე. ენინგლიკოლი [1] ზეთისებრი მოყვითალო გამჭვირვალე სითხეა 120—121° დუღილის ტემპერატურით 1—2 მმ წნევაზე, რომლის გამოსავალი 32,4% აღწევს.

ამრიგად, ამ შემთხვევაშიც დასტურდება ჩვენ მიერ წინათ გამოთქმული მოსაზრება—უჯერი ალდეჰიდის ვინილის ჯგუფში ჩანაცვლებული მეთილის რადიკალის უარყოფითი გავლენის შესახებ ენინგლიკოლის გამოსავალზე.

პლატინის შავის მონაწილეობის შემთხვევაში ჰიდრირების დროს განმეორდა წინათ შენიშნული მოვლენა—ენინგლიკოლი 6 ატომი წყალბადის მიერთების შედეგად ნაჯერ კარბინოლში გადადის, ე. ი. ხდება ერთ-ერთი ჰიდროქსილის ჯგუფის მოხლეჩა. ჰიდრირებული პროდუქტი (ნაჯერი კარბინოლი) 1—2 მმ წნევაზე იხდება 72—74°-ზე; იგი გამჭვირვალე უფერო სითხეა. მაღალ ფრაქციაში შემჩნეულია აცეტილენური ნაერთის არსებობა. 6 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ რეაქციის ხელოვნურად შეწყვეტის გარეშე ენინგლიკოლი იერთებს 4 მოლეკულა წყალბადს (1087 მლ) 6 საათსა და 30 წუთში, რის გამოც მიღებული ნაერთი მხოლოდ ნაჯერ კარბინოლს წარმოადგენს.

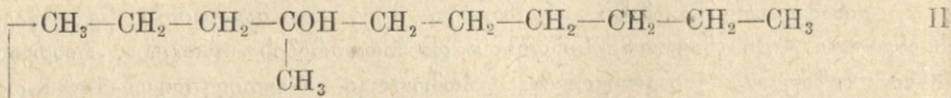
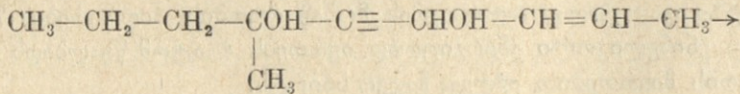
კალციუმის კარბონატზე დალექილი პალადიუმის მონაწილეობით ენინგლიკოლი [1] შედარებით ენერგიულად იერთებს 4 ატომ წყალბადს. შეიმჩნევა რადიკალის გართულების გავლენა ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარეზე [2]. გლიკოლი



საბოლოოდ იერთებს 6 ატომ წყალბადს და ნაჯერი გლიკოლის ნაცხით (ნაჯერი სპირტი მიიღება, 72—74° დულ. ტემპ. 1—2 მმ წნევაზე. ეს ნაცხი იმასვე მიგვითითებს, რომ მხოლოდ კატალიზატორის ბუნებით არ განისაზღვრება ჰიდრირების დროს ჰიდროქსილის მოხლეჩის შესაძლებლობა, არამედ ამ დროს თვით ნაერთის ბუნება და რადიკალების გავლენაც უნდა იქნას მხედველობაში მიღებული. ამრიგად, ენიგლიკოლის 2 ჰიდროქსილიდან ორთავე კატალიზატორის გამოყენების შემთხვევაში ერთი და იგივე ჰიდროქსილი შორდება ნაერთს და ერთი და იგივე ნივთიერება წარმოიქმნება.

მიუხედავად იმისა, რომ 6 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ ჰიდრირება ნელა წარიმართა და ამიტომ იგი შევწყვიტეთ ხელოვნურად, მაინც ნარევიდან ინტენტიფიცირებულ იქნა მხოლოდ ნაჯერი სპირტი და აგრეთვე მცირე რაოდენობით რეაქციაში შეუსვლელი აცეტილენური გლიკოლი, რომლის ხარჯზედაც ალბათ ხდებოდა სპირტის ჯგუფის ჰიდრირება და მოხლეჩა.

მიღებული მონაცემების საფუძველზე ენიგლიკოლის ჰიდრირების პროცესი შეიძლება გამოისახოს ასეთი სქემის მიხედვით:



მოსალოდნელი ორი იზომერული ნაჯერი სპირტიდან, როგორც წინათაც იყო შენიშნული, მიღებული ნაერთი 72—74° დულილის ტემპერატურით 1—2 მმ წნევაზე შეესაბამება (II) ფორმულას, რადგან (III) ფორმულაში ჰიდროქსილი სივრცითი ფაქტორის გავლენის შედარებით ნაკლებ ზონაში იმყოფება და მისი მოხლეჩა ადვილად უნდა მოხდეს.

მესპერიმენტული ნაწილი

4-მეთილ-დეკინ-5-ენ-8-დიოლი-4,7-ის სინთეზი

მაგნიუმორგანულ ნაერთს, რომელიც მიღებული იყო 17 გ მაგნიუმისა და 77 გ ეთილბრომისაგან, ოთახის ტემპერატურაზე მექანიკური არევის პირობებში წვეთობით დაუმატეთ 38 გ მეთილპროპილენთინილკარბინოლი, რომელიც განზავებული იყო ამდენივე მშრალ ეთერში. სარეაქციო ნარევი დავაყოფეთ დღე-ღამის განმავლობაში და მას—14—15°-ზე გაცივების პირობებში წვეთობით დაუმატეთ ტოლი რაოდენობა მშრალ ეთერში განზავებული ახლად გამოხდილი 23,7 გ კროტონის ალდეჰიდი, დანარჩენი პროცედურები ჩატარდა წინა შრომაში აღწერილი წესების დაცვით. მიღებული პროდუქტის შემცირებულ წნევაზე ორჯერ გამოხდის შედეგად 1—2 მმ წნევაზე საბოლოოდ მივი-

ღებ ნივთიერება 120—121° დუღილის ტემპერატურით. იგი სქელი მოყვითალო ფერის გამჭვირვალე მოძრავი სითხეა და მისი გამოსავალი 32—34 % აღწევს.

ანალიზი ნივთიერებისა, რომელიც 1—2 მმ წნევაზე დუღს 120—121°-ზე

d_{20}^{20} 0,9708, n_D^{20} 1,4803; MR_D 53,3; გამოთვლილია 53,58. ნაპოვნია %: C 71, 61; 71, 74; H 10, 22; 10, 15; M 182,5; OH 19,09; გამოთვლილია %: C 72,4; H 9, 88; M 182; OH 18,77.

ენინგლიკოლის 4-მეთილ-დეკინ-5-ენ-8-დიოლი-4,7-ის ჰიდრირება პლატინის შავის მონაწილეობით

ჰიდრირებისათვის აღებული იყო 2,184 გ ენინგლიკოლი, 50 მლ სპირტი, 1 გ პლატინის შავი. t 21°, P 721 მმ, 3H₂ 939 მლ ყოველ 3 წუთში ენინგლიკოლმა შეიერთა წყალბადი (მლ-ით): 235, 129, 101, 68, 62, 55, 50, 42, 41, 37 და ა. შ. სულ 3,30 წუთში შეიერთა 935 მლ წყალბადი.

შემდეგი ცდა ჩავატარეთ ჰიდრირების რეაქციის შეუწყვეტლად 6 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ და აღმოჩნდა, რომ ენინგლიკოლი სულ იერთებს 8 ატომ წყალბადს 6 საათსა და 30 წუთში. ჰიდრირების სიჩქარე ზემოაღნიშნულის ანალოგიურია და ჰიდრირების პროდუქტის გამოხდის შედეგად მიიღება მხოლოდ შესაბამისი იგივე ნაჯერი სპირტი 72—74° დულ. ტემპერატურით 1—2 მმ წნევაზე.

ანალიზი ნივთიერებისა, რომელიც 1—2 მმ წნევაზე დუღს 82—74°-ზე

d_{20}^{20} 0,0608, n_D^{20} 1,4380; MR_D 52,5; გამოთვლილია 54,2; ნაპოვნია %: C 76,55; H 14,0; OH 9,08; C₁₁H₂₄O. გამოთვლილია %: C 76,74; H 13,9; OH 9,9.

ენინგლიკოლის 4-მეთილ-დეკინ-5-ენ-8-დიოლი-4,7-ის ჰიდრირება Pd/CaCO₃-ის მონაწილეობით

ჰიდრირებისათვის აღებული იყო 2,0436 გ ენინგლიკოლი, 50 მლ C₂H₅OH 1,5 გ კატალიზატორი. t 20°, P 124 მმ, 3H₂ 872 მლ. ყოველ 3 წუთში ენინგლიკოლმა შეიერთა წყალბადი (მლ-ით): 275, 170, 65, 26, 20, 10 და ა. შ. სულ 19 საათში შეიერთა 1003 მლ წყალბადი. ნივთიერების გამოხდის შედეგად 1—2 მმ წნევაზე მიღებულ იქნა ფრაქცია 70—72° და 90—108° დუღილის ტემპერატურით (მცირე რაოდენობით), რომელთაგან უკანასკნელი ფრაქცია ბუხოვეციით იძლევა აცეტილენზე დამახასიათებელ რეაქციას და ენინგლიკოლის დამახასიათებელ თვისებას ამჟღავნებს. განმეორებით ჰიდრირებამ ანალოგიური შედეგი მოგვცა.



ანალიზი ნივთიერებისა 70—72° დუღილის ტემპერატურით 1—2 მმ წვევსა

d_{20}^{20} 0,8590; n_D^{20} 1,439; MR_D 52,54; გამოთვლილია 54,52; ნაპოვნია: C 76, 11; 76,31; H 14,02; 14,22; OH 12,8; $C_{11}H_{24}O_3$. გამოთვლილია %: C 76,74; H 13,9; OH 11,35.

დასკვნები

ჩატარებული გამოკვლევის შედეგად დადასტურებულია წინათ შემჩნეული ფაქტი, რომ γ -ჰუჯერ ალდეჰიდებში ვინილის ჯგუფში რადიკალის ჩანაცვლებით მაგნიუმორგანული ნაერთების მოქმედების დროს მცირდება შესაბამისი ენინგლიკოლის გამოსავალი.

პირველადაა სინთეზირებული და აღწერილი ენინგლიკოლი 4-მეთილ-დეკინ-5-ენ-8-დიოლი-4,7. აღნიშნული ენინგლიკოლი პლატინის შავის მონაწილეობით ენერგიულად, რეაქციის თანდათანობითი შენელებით იერთებს 6 ატომ წყალბადს და იგი ერთი ჰიდროქსილის დაკარგვის შედეგად ნაჯერ სპირტს—4-მეთილ-დეკანოლ-4-ს იძლევა, რომელიც ჩვენ მიერ აგრეთვე პირველადაა აღწერილი.

ენინგლიკოლი პალადიუმის კატალიზატორით ჰიდრირების შედეგად აგრეთვე იერთებს 6 ატომ წყალბადს და ამ დროს შეიმჩნევა რადიკალის გართულების გავლენა ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარეზე, მასთან ამ შემთხვევაშიც ჰიდრირების საბოლოო პროდუქტია ნაჯერი კარბინოლი—4-მეთილ-დეკანოლ-4.

ლიტერატურა

1. ა. ნოღაიდელი, ქ. ძაგნიძე—3-მეთილ-ნონან-4-ენ-7-დიოლი-11-6-ის სინთეზი და კატალიზური ჰიდრირება. 1962 წლის სამეცნიერო კვლევის ანგარიში.

2. А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагнидзе и Р. Ю. Папава—ЖОХ, 28, 116 (1958); А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагнидзе и Н. Уридия—ЖОХ, 25, 2225 (1955). А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагнидзе, Г. Пагава и Т. К. Кверенчхладзе—ЖОХ, 29, 123 (1959).

ორგანული ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რედაქციაში 8. II. 1966 წ.).

А. И. НОГАИДЕЛИ, К. Я. ДЗАГНИДЗЕ, Е. А. ХОНЕЛИДЗЕ

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЕ 4-МЕТИЛ-ДЕКИН-5-ЕН-8-ДИОЛА-4,7

Резюме

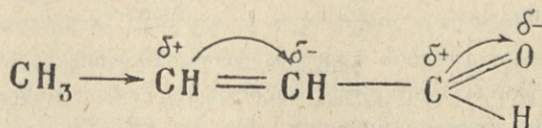
В результате исследования подтвержден ранее замеченный нами факт, что выход енингликолей, в зависимости от усложнения строения α -, β -непределных альдегидов, снижается.

Впервые нами описан енингликоль 4-метил-декин-5-ен-8-диол-4,7, который присоединением 6 атомов водорода в присутствии платиновой черни и отщеплением одного из двух гидроксидов образует 4-метил-деканол-4. Такое же явление наблюдается и при гидрировании в присутствии коллоидального палладия.

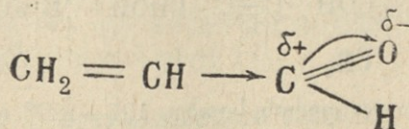
ა. ნოლაიძელი, ძ. ძაგნიძე

3-მეთილ-ნონინ-4-მ-7-დიოლი-3.6-ის სინთეზი და კაგალიზური ჰიდრირება

სისტემატური გამოკვლევების შედეგად ჩვენ მიერ ამ უკანასკნელ პერიოდში შესწავლილია α, β -უჯერ აღდებიდებზე უჯერი მაგნიუმორგანული ნაერთების მოქმედების საკითხი, რამაც გვიჩვენა, რომ აღნიშნული ტიპის აღდებიდებიდან შედარებით ენერგიულად რეაგირდება და უკეთესი გამოსავლით იძლევა ენინგლიკოლს ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრი აკროლეინი (61%-მდე), ხოლო კროტონის აღდებიდებთან მაგნიუმბრომდიმეთილითილა-კოპოლატი ძნელად შედის რეაქციაში, რის შედეგადაც ენინგლიკოლის გამო-სავალი 26% არ აღემატება [1]. ეს ალბათ იმიტომ არის გამოწვეული, რომ მეტილის რადიკალის ზეგავლენით რადიკალთან დაკავშირებული ორმაგი ბმის პოლარიზაციის შედეგად II ელექტრონების გადაწევის გამო კარბონილის ჯგუფის მიმართულებით, ამ უკანასკნელის მეზობლად მდებარე ნახშირბადაზე იზრდება ელექტრონული სიმკვრივე, რაც ამცირებს კარბონილის ნახშირწყალ-ბადის დადებითი მუხტის სიდიდესა და მის გავლენას კარბინოლის ჯგუფის პოლარიზაციაზე:



ამიტომ მეტალორგანული ნაერთი ძნელად უერთდება კარბონილის ჯგუფს, რაც თავისთავად ცხადია ამცირებს მისაღები პროდუქტის გამოსავალს. აკროლეინი, რომელსაც ორმაგი ბმის მაპოლარიზებელი ჩანაცვლებული ჯგუფი არ გააჩნია, უკეთესად რეაგირდება მეტალორგანულ ნაერთთან, ალბათ ვინილის რადიკალის გავლენით, რომელიც ხელს უწყობს კარბონილის ჯგუფის პოლარიზაციას ასეთი სქემის მიხედვით:



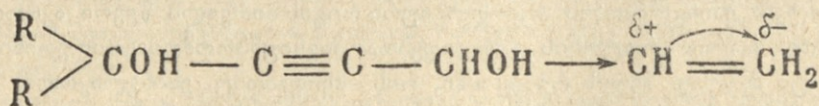
ვინილის რადიკალის შედარებითი სტაბილურობა გაპირობებულია ჩანაცვლებული ჯგუფის უქონლობით. მეორე მხრივ შევისწავლეთ ხსენებული ენინგლიკოლების ჰიდროგენიზაცია კოლოიდური პალადიუმისა და პლატინის შავის



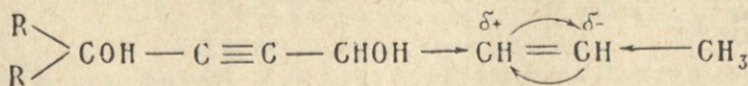
მონაწილეობით, რამაც გვიჩვენა, რომ მიღებული ენინგლიკოლის ტენ-1-ინ-4-დიოლი-3, 6-ის 0,01 გ მოლი კოლოიდური პალადიუმის მოხაჯებით 6 ატომ წყალბადს იერთებს 48 წუთში, ხოლო პლატინის შავის მონაწილეობით 6 ატომი წყალბადი ენინგლიკოლს უერთდება 60 წუთში.

სრულიად საწინააღმდეგო შედეგი მივიღეთ კროტონის ალდეჰიდიდან და მაგნიუმბრომიდითილეთილეთინილაკოლატისაგან მიღებული ენინგლიკოლის—7-მეთილ-ოქტენ-2-ინ-5-დიოლი-4,7-ის ჰიდრირების დროს. აღმოჩნდა, რომ აღნიშნული ენინგლიკოლის 0,01 გ მოლი მხოლოდ კოლოიდური პალადიუმის რაოდენობის ვადიდებით იერთებს 6 ატომ წყალბადს 4 საათის განმავლობაში, ხოლო პლატინის შავის იმავე რაოდენობა ნაჯერამდე აჰიდრირებს გლიკოლს 20 საათის განმავლობაში.

უნდა ვიფიქროთ, რომ ამ შემთხვევაშიც აკროლენიდან მიღებულ ენინგლიკოლის ვინილის ჯგუფთან დაკავშირებული რადიკალი მახოლარიზებულ გავლენას ახდენს მოლეკულაში ერთი ვინილის ჯგუფის მიმართულებით:

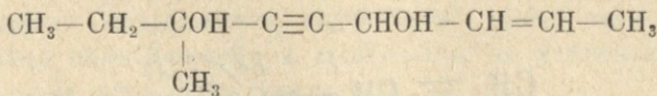


რაც აპირობებს ჰიდრირების რეაქციის ინტენსივობას; რაც შეეხება ისეთ ენინგლიკოლს, რომელშიც ვინილის ჯგუფთან დაკავშირებულია რადიკალი. ე. ბ. იგი ორჩანაცვლებულია, მაშინ მეზობელ ნახშირბადებთან მყარდება ელექტრონული სიმკვრივის ერთგვარი წონასწორობა ასეთი სქემის მიხედვით:



თუმცა აღნიშნული რადიკალების გავლენა პოლარიზაციის ხარისხზე შესაძლოა სხვადასხვა იყო და ამიტომ ცალკეულ ნახშირბადზე მოსალოდნელია ელექტრონული სიმკვრივის მეტ-ნაკლები სიდიდე. ასეთ სისტემებში ჰიდრირება ძნელად უნდა მიდიოდეს, რაც ექსპერიმენტით დასტურდება.

წინამდებარე ნაშრომში მიზნად დავისახეთ მიგველო და შეგვესწავლა კიდევ ერთი წარმომადგენელი ისეთი ენინგლიკოლებისა, რომლებიც ვინილის ჯგუფთან დაკავშირებულ რადიკალს შეიცავს, რისთვისაც მაგნიუმბრომიდითილეთილეთინილაკოლატისა და კროტონის ალდეჰიდის ურთიერთმოქმედების შედეგად მივიღეთ ენინგლიკოლი—3-მეთილ-ნონი-4-ენ-7-დიოლი-3,6

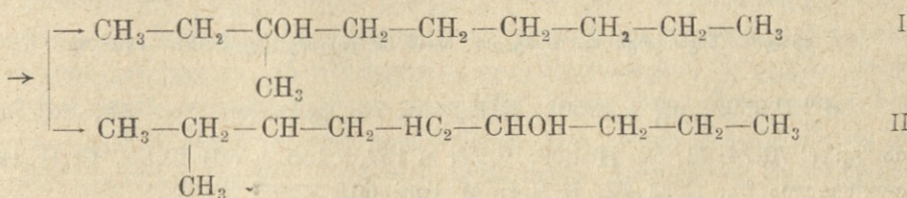
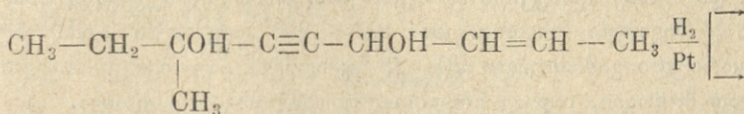


იგი ზეთისებრი მოყვითალო ფერის სითხეა 127—129° დუდილის ტემპერატურით 5—6 მმ წნევაზე. მისი გამოსავალი 30% არ აღემატება, რაც ეთანხმება ჩვენ მიერ მოწოდებულ ზემოაღნიშნულ რეაქციის სქემას.

მეორე მხრივ ჩვენ გვანტერესებდა ხსენებული ენინგლიკოლის ჰიდრირების ხასიათის შესწავლა პლატინის შავისა და კალციუმის კარბონატზე დალექილი

პალადიუმის მონაწილეობით. აღმოჩნდა, რომ პლატინის შავის მონაწილეობით ენინგლიკოლი ჰიდრირდება ნელა და ჰიდრირების დროს შეიმჩნევა ის კანონზომიერებანი, რომელიც შენიშნული იყო მსგავსი ენინგლიკოლის პირველი ჰომოლოგიის ჰიდრირების შემთხვევაში.

ხსენებული ენინგლიკოლის ჰიდრირების შედეგად იდენტიფიცირებულ იქნა ნაჯერი ერთატომიანი სპირტი, რაც წინა ჰომოლოგიის ჰიდრირების დროს არ შეგვიძინა. ამასთანავე, მიუხედავად იმისა, რომ ენინგლიკოლს არ შეუერთებია თეორიულად გაანგარიშებულ წყალბადზე მეტი, აცეტილენური ენინგლიკოლის მცირე ნაწილი რეაქციაში შეუსვლელი დარჩა, რომლის ხარჯზე მოხდა ერთ-ერთი ჰიდროქსილის ჯგუფის ელიმინირება ასეთი სქემის მიხედვით:



ჰიდროქსილის ჯგუფის მოხლეჩა ჰიდრირების დროს შენიშნეთ სხვა მაგალითზეც (2).

მიღებული ნაჯერი სპირტი უფრო გამჭვირვალე მოძრავი სითხეა 58—60° დუღილის ტემპერატურით 2—3 მმ წნევაზე. რადგან მეორადი ჰიდროქსილი შედარებით უფრო სივრცითი დაბრკოლების სფეროს გარეთ მდებარეობს, ამიტომ მოსალოდნელია სწორედ ეს ჰიდროქსილი აღსდგეს და მიღებული კარბინოლი 1 სტრუქტურას პასუხობდეს.

ჩვენ პირველად ვაწარმოეთ ხსენებული ტიპის ენინგლიკოლის ჰიდრირება კალციუმის კარბონატზე დალექილი პალადიუმით, რამაც გვიჩვენა, რომ ენინგლიკოლი ენერგიულად იერთებს 4 ატომ წყალბადს, რის შემდეგ ჰიდრირება ძალზე ნელა მიმდინარეობს და ენინგლიკოლი სულ 3 მოლეკულა წყალბადს იერთებს 11 საათის განმავლობაში. ხორბლის სახამებელზე დალექილ კოლოდიურ პალადიუმთან შედარებით აღნიშნული კატალიზატორი ენინგლიკოლს ნელა აჰიდრირდებს, მაგრამ კანონზომიერება, რომ 4 ატომი წყალბადი ენინგლიკოლს ენერგიულად უერთდება, ძალაში რჩება ამ შემთხვევაშიც.

6 ატომი წყალბადის მიერთების შედეგად მიღებული ნივთიერება 2—3 მმ წნევაზე იხდება 60—62°-ზე. იგი გამჭვირვალე, უფრო, შედარებით მოძრავი სითხეა და წარმოადგენს ნაჯერ სპირტს [1].

მესპერიმენტული ნაწილი

3-მეთილ-ნონინ-4-ენ-7-დიოლი-3,6-ის სინთეზი

მაგნიუმორგანულ ნაერთს, რომელიც მიღებული იყო 16,6 გ მაგნიუმისა და 75 გ ეთილბრომიდისაგან, ოთახის ტემპერატურაზე მექანიკური არევის



პირობებში წვეთობით დაჯუმატეთ 33 გ მეთილეთილეთინილკარბინის მონაწილეობით მელიც განზავებული იყო იმავე რაოდენობა მშრალ ეთერში. სარეაქციო ნარევი დაჯუჯვენეთ 24 საათის განმავლობაში, რომელსაც—12—13°-ზე წვეთობით დაჯუმატეთ ტოლი რაოდენობა მშრალ ეთერში განზავებული ახლად გამოხდილი კროტონის ალდეჰიდი. 15 საათით დაჯუჯვენების შემდეგ (ზოგჯერ მორევით) სარეაქციო ნარევი დაჯუმალეთ 26 % ანი ამონიუმის ქლორიდით; ეთერსნარის გამოყოფის შემდეგ წყალსნარიდან რამდენიმეჯერ ვაწარმოეთ ეთერით გამოწვლილვა. გაერთიანებული ეთერსნარი ნატრიუმის სულფატზე გაშრობის შემდეგ გამოვხადეთ ვაკუუმზე, რის შედეგად 5—6 მმ წნევაზე მივიღეთ შემდეგი ფრაქციები: 105—120°, 120—127° და 127—129°.

მეორე და მესამე ფრაქციის განმეორებით გამოხდის შედეგად, საბოლოოდ იმავე წნევაზე მივიღეთ ნივთიერება 127—129° დუღილის ტემპერატურით, რომლის თეორიული გამოსავალი 30—35 % აღწევს. ნივთიერება სქელი ზეთისებრი ძნელად მოძრავი, ოღნავ მოყვითალო გამჭვირვალე სითხეა.

ანალიზი ნივთიერებისა, რომელიც 5—6 მმ წნევაზე დუღს 127—129°-ზე

d_{20}^{20} 0,9897; n_D^{20} 1,4860; MR_D 48, 78; გამოთვლილია 48, 96; ნაპოვნია %: C 70,74; 71, 50; H 9,89; 9,77; M 169,0; 165,2; OH 22,59, $C_{10}H_{12}O$. გამოთვლილია %: C 71,42; H 9,4; M 168; OH 22,97.

მ-მეთილ-ნონინ-4-ენ-7-დიოლი-მ, ნ-ის ჰიდრირება პლატინის შავის მონაწილეობით

ჰიდრირებისათვის აღებული იყო 2,414 ენინგლიკოლი, 50 მლ C_2H_5OH , 1 გ პლატინის შავი. 18°, 730 მმ, $3H_2$ —1095 მლ ყოველ 3 წუთში ენინგლიკოლმა შეეერთა წყალბადი (მლ-ით): 154, 62, 48, 36, 24 და ა. შ. სულ 7 საათში შეეერთა 1095 მლ წყალბადი.

გამოხდის შედეგად მივიღეთ ფრაქციები 58—60° დუღ. ტემპერატურით (ძირითადი ფრაქცია) და 90—103° 2—3 მმ წნევაზე (მცირე რაოდენობით), რომელიც ბუზოვეცით იძლევა აცეტილენისათვის დამახასიათებელ რეაქციას.

ჰიდრირების განმეორებამ ანალოგიური შედეგი მოგვცა.

ანალიზი ნივთიერებისა, რომელიც 2—3 მმ წნევაზე დუღს 58—60°-ზე

d_{20}^{20} 0,8545, n_D^{20} 1,4450, MR_D 49,21; გამოთვლილია 49,9; ნაპოვნია %: C 75, 05, 75, 09; H 13, 38; 13, 41; OH 12, 82; $C_{10}H_{12}O$. გამოთვლილია %: C 75, 94; H 13, 92; OH 12, 12.

მ-მეთილ-ნონინ-4-ენ-7-დიოლი-მ, ნ-ის ჰიდრირება Pd/CaCO₃-ის მონაწილეობით

ჰიდრირებისათვის აღებული იყო 2,3665 გ ენინგლიკოლი, 50 მლ ეთილის სპირტი, 1 გ კატალიზატორი. 18°, 733 მმ, $3H_2$ 1068 მლ. ჰიდრირება

დაიწყო კატალიზატორისა და დასაჰიდრირებელი ნაერთის სპირტის ურთიერთში არევიდან 9 წუთის შემდეგ და აგრეთვე გარკვეულ მომენტამდე ჰიდრირების რეაქციის სიჩქარის თანდათანობით მკვეთრი ზრდით—ყოველ 3 წუთში ენინგლიკოლმა შეიერთა წყალბადი (მლ-ით): 145, 300, 190, 82, 42, 23 და ა. შ. სულ 11 საათში შეიერთა 1068 მლ წყალბადი.

ჰიდრირების პროდუქტის სათანადოდ გადამუშავების შემდეგ ნაერთი იხდება 2—3 მმ წნევაზე, 60—62° ტემპერატურაზე. იგი გამჭვირვალე, მოძრავი სითხეა.

d_{20}^{20} 0,8469; n_D^{20} 1,440; M_{rD} 49,18; გამოთვლილია 49,9; ნაპოვნია %: C 76,03 76,00; H 14, 11, 14, 11; OH 11, 35; $C_{10}H_{22}O$. გამოთვლილია %: C 75,94; H 13, 92; OH 10, 59.

დასკვნები

წარმოებული კვლევა-ძიების შედეგად, ცხიმოვანი რიგის α, β -უჯერი ალდეჰიდებისა და მაგნიუმბრომეთინილალკოჰოლატების ურთიერთქმედების დროს შემჩნეულია გარკვეული კანონზომიერება, რაც მდგომარეობს შემდეგში: ჰომოლოგიური რიგის პირველი წევრი აკროლენი გაცილებით ენერგიულად რეაგირდება უჯერ მაგნიუმორგანულ ნაერთებთან, რის გამოც ენინგლიკოლის გამოსავალი უკეთესია, ვიდრე კროტონის ალდეჰიდის გამოყენების შემთხვევაში.

პირველადაა აღწერილი და სინთეზირებული ენინგლიკოლი—3-მეთილ-ნონინ-4-ენ-7-დიოლი-3,6.

ენინგლიკოლი, პლატინის შავის მონაწილეობით, ჰიდრირების სიჩქარის თანდათანობითი შესუსტებით, იერთებს 6 ატომ წყალბადს და იძლევა ერთატომიან ნაჯერ სპირტს—3-მეთილ-ნონინ-ოლი-3, რომელიც პირველადაა აღწერილი ჩვენ მიერ.

$Pd/CaCO_3$ -ის მონაწილეობით ჰიდრირების ხასიათი დაახლოებით ანალოგიურია ხორბლის სახამებელზე მომზადებული კოლოიდური პალადიუმით ჰიდრირების ხასიათისა. აქაც დადასტურებულია 4 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ რეაქციის სიჩქარეში მკვეთრი გარდატეხა.

ლიტერატურა

1. А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагнидзе и Р. Ю. Папава—ЖОХ, 28, 116 (1958); А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагнидзе и Н. Уридия—ЖОХ; 25, 2225 (1955); А. И. Ногаидели, К. Я. Дзагнидзе, Г. Пагава и Т. К. Кверенчхиладзе—ЖОХ, 29, 1931 (1959).

2. ა. ნოღაიდელი, ქ. ძაგნიძე—თსუ შრომები, 104, 1964.

3. ი. გვერდწითელი და რ. პაპავა—ციკლოპექსილ- და ციკლოპენტილაცეტონილ-კარბინოლების მაგნიუმორგანულ ნაერთებზე დარიჩინის ალდეჰიდის მოქმედება. 1961 წლის სამეცნიერო კვლევის ანგარიში.

ორგანული ქიმიის კათედრა

(შემოვიდა რეაქციაში 0. II. 1966 წ.).

А. И. НОГАИДЕЛИ, К. Я. ДЗАГНИДЗЕ

**СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ
3-МЕТИЛ-НОНИН-4-ЕН-7-ДИОЛА-3,6****Резюме**

При исследовании действия непредельных магнийорганических соединений на α , β -непредельные альдегиды замечены следующие закономерности: первый член гомологического ряда акролеин энергично реагирует с непредельными магнийорганическими соединениями с образованием енингликолей.

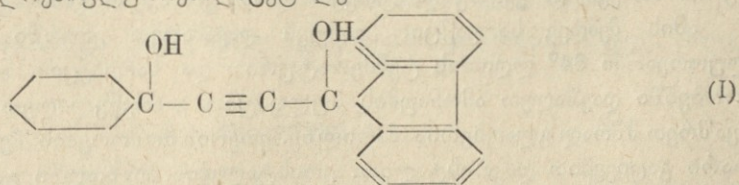
Замещением радикала у винильной группы скорость реакции гидрирования, в зависимости от характера радикала, постепенно падает вследствие уменьшения поляризации двойной связи. Впервые нами синтезирован 3-метил-нонин-4-ен-7-диол-3,6, гидрированием которого в присутствии платиновой черни образуется предельный спирт—3-метил-нона-ол-6.

В присутствии Pd/CaCO₃ енингликоль энергично присоединяет 4 атома водорода, после чего скорость реакции значительно уменьшается; при этом образуется предельный спирт—3-метил-нонан-ол-3. Предельный спирт впервые описан нами.

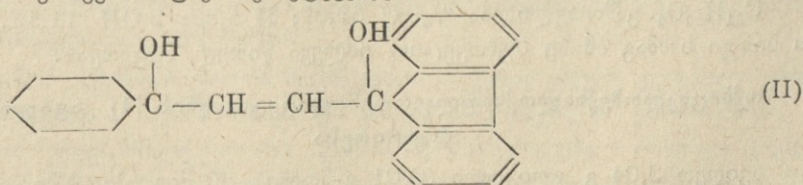
ბ. ნოღაიელი, ბ. გონაძე

**მაგნიუმპროქსილოქოქსილასხაგილანის მოქმედება ფლუორენზე
 და მიღებული პროდუქტის ჰიდროგენირება**

ფლუორენის რადიკალის შემცველი აცეტილენური γ გლიკოლებიდან მხოლოდ ერთი წარმომადგენელია შესწავლილი [1], რომელიც სინთეზირებულია დიმეთილეთინილკარბინოლის მაგნიუმბრომფარმოებულზე ფლუორენონის მოქმედებით. ი. ზალკინდისა და მისი მოწაფეების მიერ შესწავლილ იქნა ფლუორენის რადიკალის შემცველი აცეტილენური გლიკოლის ჰიდრირება, რამაც უჩვენათ, რომ თუ მაგალითად აცეტილენურ გლიკოლებში მეთილის რადიკალებს თანდათანობით შევცვლით ფენილის რადიკალებით, მაშინ ჰიდრირების სიჩქარეც შესაბამისად თანდათანობით მცირდება. მაგრამ იმ შემთხვევაში თუ ფენილის რადიკალებს შევკრავთ ფლუორენის რადიკალად, მაშინ ჰიდრირების სიჩქარეც საგრძნობლად მატულობს, რაც ახსნილია სივრცითი გავლენის შემცირებით ფუნქციონალურ ჯგუფთან [2]. სწორედ ამიტომ მიზნად დავისახეთ სისტემატური შესწავლა ვაწარმოოთ ფლუორენის რადიკალის შემცველი ნაერთებისა, როგორც ჰიდროგენირებისადმი დამოკიდებულების, ასევე ეთერიფიკაციისა და სხვა მიმართულებით, რისთვისაც მაგნიუმბრომქსიციკლოქსილეთინილაკაგოლატზე ფლუორენონის მოქმედებით მივიღეთ ოქსიციკლოქსილოქსიფლუორენილაცეტილენი



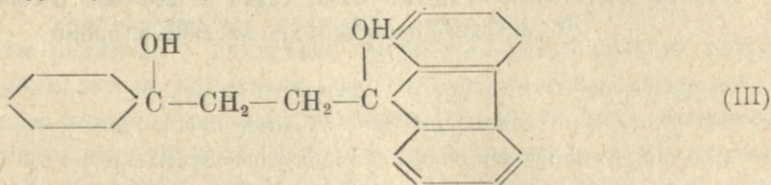
92 % გამოსავლით; თეთრი ფერის კრისტალებია 134—136° დნობის ტემპერატურით. ხსენებული გლიკოლი Pd/CaCO₃-ის მონაწილეობით ენერგიულად 12 წუთში იერთებს 2 ატომ წყალბადს და ჰიდრირების შედეგად მხოლოდ ერთადერთ ნაერთს—ეთილენურ γ გლიკოლს—იძლევა, რაც აღნიშნული კატალიზატორის შერჩევით ბუნებაზე მეტყველებს [3]



იგი თეთრი ფერის კრისტალებია 188—190° დნობის ტემპერატურით.



აცეტილენური გლიკოლის [1] ჰიდრირება შევისწავლეთ აგრეთვე მისი შავის მონაწილეობით. 0,8 გ კატალიზატორმა 0,01 გ-მოლი დააჰიდრირა ნაჯერამდე 27 წუთის განმავლობაში და მასთან ჰიდრირება გაცილებით სწრაფად წარიმართა პალადიუმთან შედარებით. საგულისხმოა ის, რომ ამ შემთხვევაში 4 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ ჰიდრირება გაცილებით ნელა, მაგრამ მაინც გრძელდებოდა მოსალოდნელი ჰიდროქსილის ჯგუფის მოხლეჩის ხარჯზე, რისთვისაც 4 ატომი წყალბადის მიერთების შემდეგ რეაქცია ხელოვნურად იქნა შეწყვეტილი. მიღებული ნაჯერი ნაერთი 1-ოქსიციკლოჰექსილ-2-ოქსიფლუორენილეთანო



აგრეთვე თეთრი ფერის კრისტალებია და ღლვება 183—185°-ზე. ამრიგად, დასტურდება, რომ ფუნქციონალური ჯგუფის რადიკალებით ეკრანირების ალბათობის შემცირება შესამჩნევად აჩქარებს ჰიდრირების პროცესს.

მსხვირიმეტული ნაწილი

ოქსიციკლოჰექსილოქსიფლუორენილაცეტილენის სინთეზი (1)

0,5 ლიტრი ტევადობის მრგვალირა კოლბში მოვათავსეთ 12 გ მაგნიუმი, დავფარეთ აბსოლუტური ეთერით და მუდმივი მორევის პირობებში დავამატეთ 55 გ ეთილბრომიდი. სარეაქციო ნარევი დავტოვეთ ღამის განმავლობაში. ამგვარად მომზადებულ გრინიარის რეაქტივს გაცივების პირობებში დავუმატეთ 31 გ ოქსიციკლოჰექსილაცეტილენისა და ტოლი მოცულობა ეთილის ეთერის ნარევი და კვლავ დავტოვეთ ღამის განმავლობაში.

ამის შემდეგ სარეაქციო ნარევის დავამატეთ ეთერში გახსნილი 45 გ ფლუორენონი 84° ღლობის ტემპერატურით და სარეაქციო ნარევი გაცივების პირობებში დავშალეთ ამონიუმის სულფატით, გამოვწვლილეთ ეთერით და გამოვაშრეთ მშრალ გლაუბერის მარილზე. ეთერის მოშორების შემდეგ დარჩენილი ხსნარი გაცივებით დაკრისტალდა. კრისტალების ბენზოლში გადაკრისტალების შემდეგ მივიღეთ თეთრი ფერის კრისტალები 134—136° ღლობის ტემპერატურით 70 გ რაოდენობით, რაც თეორიულ გამოსავლის 92,10 % შეადგენს.

ნაწილი კრისტალები 134—186° დნობის ტემპერატურით

ნაპოვნია %: C 82,31, 82,29; H 7,00, 7,33; 2OH 10,67 11,54;

C₂₁H₂₀O₂, გამოთვლილია %: C 82,89; H 6,58; 2 OH 11,18. ნივთიერების სინჯი სამმაგ ბმაზე ბუხოვეციით იძლევა წითელ შეფერვას.

ოქსიციკლოჰექსილოქსიფლუორენილაცეტილენის [1] კატალიზური ჰიდრირება

ავიღეთ 3,04 გ გლიკოლი (0,01 გ-მოლი) 50 მლ სპირტში. ჰიდრირების შედეგები მოყვანილია ცხრილში (ხვ. 290).

№ № რიგზე	კატალიზატორი	ყოველ 3 წუთში შეერთებული წყალ- ბადის რაოდენობა (მლ-ით)
1	Pd/CaCO ₃ 05, გ	95 80, 62, 32, სულ 269 მლ 12 წუთში. გამოთვლილია H ₂ 269 მლ 240, 130, 40, 28, 19, 16, 13, სულ 525 მლ 27 წუთში. გამოთვლილია 2H ₂ 522 მლ
2	Pt შავი 0,8 გ	

PdCaCO₃-ის თანდასწრებით დაჰიდრირებული პროდუქტის შესაფერისი დამუშავებისა და ბენზოლიდან მისი გადაკრისტალების შემდეგ მივიღეთ თეთრი ფერის კრისტალები 188—190° ლლობ. ტემპერ. 2,2 გ რაოდენობით (71,56 %).

ანალიზი კრისტალებისა 188—190° ლდ. ტემპერატურით

ნაპოვნია %: C 83,01; 83,06; H 7, 69, 7, 66, 2OH 11,65 11,90;

C₂₁H₂₂O₂. გამოთვლილია %: C 82,35, H 7, 18; 2OH 11, 11.

ნივთიერების სინჯი სამშავ ბმაზე ბუნოვეციტ უარყოფით შედეგს იძლევა.

პლატინის შავით დაჰიდრირებული პროდუქტის შესაფერისი დამუშავებისა და მისი სპირტიდან გადაკრისტალების შემდეგ მიღებულ იქნა თეთრი ფერის კრისტალები 183—185° ლლობ. ტემპერ. 2,5 გ (81,16 %) გამო-სავლით.

ანალიზი კრისტალებისა 183—185° დნობის ტემპერატურით

ნაპოვნია %: C 81,67, 8,40; H 7,59, 7,17; 2OH 11,78, 11,87;

C₂₁H₂₄O₂. გამოთვლილია %: C 81,81, H 7,79, 2OH 11,04.

ნივთიერების სინჯი სამშავ ბმაზე ბუნოვეციტ უარყოფით შედეგს იძლევა.

დასკვნები

კვლევა-ძიების შედეგად მიღებულია და პირველად აღწერილია ჩვენ მიერ ოქსიციკლოპექსილოქსიფლუორენილაცეტილენი. აღნიშნული აცეტილენური გლიკოლი კალციუმის კარბონატზე დალექილი პალადიუმის მონაწილეობით, ორი ატომი წყალბადის მიერთებით იძლევა მხოლოდ ეთილენურ ნაერთს, რაც კატალიზატორის შერჩევით ხასიათზე მიუთითებს. ხსენებული ეთილენური გლიკოლი — 1-ოქსიციკლოპექსილი-2-ოქსიფლუორენილ-ეთილენი ჩვენ მიერ პირველად აღწერილი.

პლატინის კატალიზატორის მოქმედებით აცეტილენური გლიკოლი ენერგიულად იერთებს 4 ატომ წყალბადს ნაჯერი გლიკოლის წარმოქმნით. ეს ფაქტი გამორიცხავს მოლეკულური წონის დამაბრკოლებელ არსებით გავლენას ჰიდრირების სიჩქარეზე. ნაჯერი გლიკოლი პირველად აღწერილი ჩვენ მიერ.

ლიტერატურა

1. А. П. Иванов—Сборник тезисов диссертаций, защищенных в ЛХТИ с 1936 г. по 1940 г. Госхимиздат, 1941.
2. В. Тетерин и А. Иванов—ЖОХ, 7, 1629 (1937); Ю. С. Залькинд и А. П. Иванов—ЖОХ, 11, 804 (1941); В. Тетерин и А. Иванов—ЖОХ, 3, 373 (1933).
3. А. И. Ногаидели и Ш. В. Пичхадзе—ЖОХ, 29, 1574 (1959).

• - ორგანული ქიმიის კათედრა
 (შემოვიღა რედაქციაში 12. II, 1966 წ.).

А. И. НОГАИДЕЛИ, Г. М. ГОНАДЗЕ

**ДЕЙСТВИЕ МАГНИЙБРОМОКСИЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТИЛЕНА
 НА ФЛУОРЕНОН И ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ПОЛУЧЕННОГО
 ПРОДУКТА**

Резюме

Нами синтезирован оксидциклогексилоксифлуоренилацетилен, гидрированием которого в присутствии Pd/CaCO₃ и платиновой черни получено и охарактеризовано этиленовое и предельное производное данного глиеоля.

ბ. არეშიძე, ე. თავართქილაძე

გეგმინისა და ასკანივის როგორც მალკილკაგაპალი, მიწომიკაპალი და მალკიკაპალი კონგაგაგის გემოქლევა

ფენოლის ალკილირება ნოკალუკი პროპილისა და იზოპროპილის
სპირტით გუმგინის მონაწილეობის დროს

ორგანული ნაერთების გარდაქმნაში დიდი გამოყენება პპოვა ალუმოსი-
ლიკატებმა როგორც მალკილირებელმა და მიწომიკებელმა კატალიზატორებმა
(1—4). ალუმოსილიკატების კატალიზური მოქმედების შედეგად ვლელულობთ
ნაერთებს, რომელთაც თეორიულ ინტერესთან ერთად პრაქტიკული მნიშვნე-
ლობაც აქვს.

ქ. არეშიძემ [5—7] თანამშრომლებთან ერთად შეისწავლა კრეკინგბენზი-
ნებსა და ნავთობში შემავალი ნახშირწყალბადების გარდაქმნები გუმბრინის
მონაწილეობით. მიღებულ შედეგს თეორიული ინტერესი აქვს ნავთობის გეო-
ქიმიის თვალსაზრისით, ხოლო პრაქტიკული—კრეკინგბენზინების ოქტანური
რიცხვის გაზრდის მხრივ.

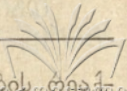
ალუმოსილიკატი როგორც მალკილირებელი კატალიზატორი გამოყენე-
ბული იყო ი. მამედალიევის მიერ [8]. მან ბენზოლის ალკილირება მოახდინა
პროპილენით. ა. კიკვიძისა და ქ. არეშიძის მიერ [9] ჩატარებულია ანილინის
ალკილირება მეთილის სპირტით. კატალიზატორად გამოიყენეს გუმბრინი.
რეაქცია შედარებით ინტენსიურად მიმდინარეობდა 400°-ზე და მიიღეს 56 %
მონომეთილანილინი.

წინა წლებში [10] მოვახდინეთ ფენოლის ალკილირება მეთილის სპირ-
ტით, როგორც თხევად, ისე აიროვან ფაზაში, კატალიზატორად გამოვიყენეთ
ბუნებრივი და გააქტივებული გუმბრინი. ჩატარებული ცდების შედეგად მივი-
ღეთ მეთილფენილის ეთერი და კრეზოლები შედარებით კარგი გამოსავლით.

წინამდებარე შრომაში მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა სამნახშირბად-
ატომშემცველი პირველადი და მეორადი სპირტების მოქმედება ფენოლზე რო-
გორც აირად, ისე თხევად ფაზაში გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით.

ცდებს ვატარებდით სხვადასხვა ტემპერატურაზე სარეაქციოდ აღებული
ნივთიერების სხვადასხვა წონითი ფართობით.

ჩატარებულმა გამოკვლევებმა დაადასტურა, რომ ამ რეაქციის დროს
მიიღება შემდეგი პროდუქტები: ნ-პროპილფენილის ეთერი, ო-პროპილფენო-
ლი, პ-პროპილფენოლი, იზოპროპილფენილის ეთერი, ო-იზოპროპილფენოლი
და პ-იზოპროპილფენოლი.



პროპილისა და იზოპროპილის სპირტებით ფენოლის ალკილირების ციის მექანიზმზე შესაძლებელია შემდეგი მოსაზრების გამოთქმა: ალკილირებას წინ უსწრებს სპირტების დეჰიდრატაცია, რის შედეგადაც წარმოქმნილი ეთილენური ნახშირწყალბადები ალკილირებენ ფენოლს.

ფენოლის ალკილირებისათვის შერჩეული ტემპერატურული პირობები სრულიად საკმარისია პროპილისა და იზოპროპილის სპირტების დეჰიდრატაციისათვის როგორც ეს ჩვენ მიერ წინა შრომაშია ნაჩვენები [10]. ცდის მომენტში წარმოქმნილი პროპილენი ან იზოპროპილენი რეაქციაში შევა ფენოლთან და მიიღება ზემოთ აღნიშნული ალკილირების პროდუქტები. არ არის გამორიცხული უშუალოდ სპირტებით ფენოლის ალკილირება. რეაქციის მექანიზმის ასეთი სქემის სასარგებლოდ მეტყველებს ის ფაქტი, რომ პროპილის სპირტით ფენოლის ალკილირების დროს წარმოიქმნება პროპილფენოლი.

მსხვერიმენტული ნაწილი

ცდისათვის ვიღებდით ქიმიურად სუფთა ფენოლს $181-182^{\circ}$ დუღილის ტემპერატურით (750 მმ); ლობ. ტემპ. $41-42^{\circ}$; d_4^{20} 1,071; n_D^{20} 1,5425 ნ-პროპილის სპირტის დუღ. ტემპ. $96-97^{\circ}$; d_4^{20} 0,804; n_D^{20} 1,3854 (750 მ).

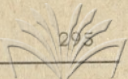
აღნიშნული კონსტანტები თანხვედრილია ლიტერატურულ მონაცემებთან [11].

გაქტივებული გუმბრინის მომზადება. გუმბრინი გააქტივებულ იქნა 30%-იანი მარილმყავას ხსნარით წყლის აბაზანაზე გათბობით 4 საათის განმავლობაში, რის შემდეგ გავფილტრეთ. გავრეცხეთ მდულარე დისტილირებულ წყლით ქლოროინების მოცილებამდე.

გაქტივებული გუმბრინისაგან დავამზადეთ 4—5 მმ დიამეტრის მქონე მარცვლები, რომლებიც ჯერ შრებოდა ოთახის ტემპერატურაზე და შემდეგ — თერმოსტატში 120° -ზე, რის შემდეგ საკატალიზო მილში 80 მლ რაოდენობით მოვათავსეთ. ცდები ჩავატარეთ საკატალიზო მილში, რომელიც აღჭურვილი იყო ბიურეტითა და მიმღებით. ეს უკანასკნელი კლაკნილი დამჭერით შეერთებული იყო აირზომთან. საკატალიზო მილი მოვათავსეთ გერუსის ტიპის ლუმელში, რომელიც ელექტროდენით ხურდებოდა. რეაქციის ტემპერატურა რეგულირდებოდა ვერცხლისწყლის გამწყვეტითა და თერმორეგულიატორის ერთდროული მოქმედებით. ლუმელის ტემპერატურას ვზომავდით საკატალიზო მილის პარალელურად მოთავსებული თერმომეტრით. კატალიზატორის თერმული აქტივაცია 300° -მდე ხდებოდა. ცდების დაწყებამდე ვამოწმებდით დანადგარის ჰერმეტიულობას.

ფენოლის ალკილირების ცდები ჩატარდა $330-350^{\circ}$, 0,075 მოცულობითი სიჩქარით, როდესაც ფენოლისა და პროპილის სპირტის წონითი თანაფარდობა იყო 1:1.

ალკილირების პროდუქტი გროვდებოდა მიმღებში, რომელიც ყინულით ცივდებოდა. ხოლო აირადი—აირზომში სუფრის მარილის ნაჯერ წყალხსნარზე. რეაქციის შედეგად მიღებული აირის ანალიზს ვახდენდით BTU-2 ტიპის



აირანალიზატორში. აირის ანალიზი ჩავატარეთ ორჯერ და ცდის ცდებით ფარგლებში თანხვედრილი მონაცემები მივიღეთ.

ამ პირობებში ეთილენი მიღებულია 5,18 %.

თხევადი კატალიზატი წყლის მოცილების შემდეგ შრებოდა მაგნიუმის სულფატით. რეაქციაში შეუსვლელი პროპილის სპირტის მოშორების შემდეგ კატალიზატი გამოეხადეთ 179—190°-ზე, რომლის წილადური გამოხდით მივიღეთ ფრაქცია 179—183° დუღილის t°-ით, რომელიც დაყოვნების შემდეგ გამოკრისტალდა. მიღებული კრისტალური ნივთიერება გალღვა 41—42°. თვისებითი რეაქცია (ბრომზე) და ფიზიკური კონსტანტები ადასტურებს რეაქციაში შეუსვლელი ფენოლის არსებობას. მცირე რაოდენობით გამოიხდა 187—191°-ზე. კოლბში დარჩა გამოუხდელი ფისოვანი ნივთიერება. ამ პირობებში ფენოლის აღკვირება პროპილის სპირტით მცირე რაოდენობით ხდება. მომდევნო ცდა ჩატარებულია შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე (350—370°). ფენოლისა და პროპილის სპირტის თანაფარდობაა 1:2. დანარჩენი პირობები უცვლელი იყო.

აღკვირების პროდუქტების დამუშავების შემდეგ მოვახდინეთ ფრაქციონირება, მივიღეთ 4გ ფრაქცია 188—190° დულ. ტემპერატურით; მეორე ფრაქცია—3გ 190—195° დულ. ტემპერატურით; მესამე ფრაქცია 195—200° დულ. ტემპერატურით მცირე რაოდენობით; მეოთხე ფრაქცია—0,5 გ 201—205° დულ. ტემპერატურით; მეხუთე ფრაქცია 205—214°-მდე დულ. ტემპერატურით მცირე რაოდენობით. კოლბში დარჩა ფისოვანი მასა, რომელიც ამ პირობებში არ გამოიხდა.

შევისწავლეთ ფრაქცია, რომლის დუღილის ტემპერატურა იყო 188—190°, ხოლო, d_4^{20} 0,9520, n_D^{20} 1,4750, რომელიც თანხვედრილია ნ-პროპილფენილის ეთერის ფიზიკური კონსტანტების ლიტერატურულ მონაცემებთან [11].

188—190°-ზე მიღებული ნივთიერების ანალიზი; ნაპოვნია MR_D 42,01;

% C 80,02; H 7,98; $C_9H_{12}O$. გამოთვლილია MR_D 41,91 % C 39,4; H 8,8.

350—370° ცდის პირობებში პროპილფენილის ეთერი 188—190° დულ. ტემპ. (749 მმ) მიღებულია 9,9 %.

აღნიშნული ნივთიერების გამოსავლიანობის გაზრდის მიზნით ცდები ჩავატარეთ აგრეთვე 370—390° და 390—420°-ზე. ფენოლისა და ნ-პროპილის სპირტის თანაფარდობა იყო 2:5, ცდის ტემპ. 370—390°, კატალიზატორი ახლად მომზადებული, ცდის დანარჩენი პირობები უცვლელი იყო.

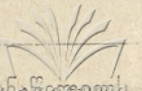
აღკვირებული პროდუქტების დამუშავების შედეგად მიღებულია ამ პირობებში პროპილფენილის ეთერი 188—190° დულ. ტემპ. (746 მმ) 16,4 %.

მიღებულია აგრეთვე ფრაქცია 221—224° დულ. ტემპერატურით (746 მმ) d_4^{20} 0,9963; n_D^{20} 1,5220, ნაპოვნია MR_D 44,44;

$C_9H_{12}O$. გამოთვლილია MR_D 42,6, რომელიც თანხვედრილია ნ-პროპილ-

ფენოლის ლიტერატურულ მონაცემებთან [11].

ნ-პროპილფენოლის კონდენსაცია ქლორმარმეფასთან. 2 გ ნივთიერებას დავემატეთ 20 მლ 10 % ნატრიუმის ტუტის ხსნარი, 3 გ ქლორმეფა. ნარევი გავაცხელეთ 1,5 საათი მღულარე წყლის აბაზანაზე, რის შემდეგ ხსნარს დავემატეთ მარილმეფა მყავე რეაქტივამდე (გამოვწვილეთ ეთერით). ეთერ-



ხსნარი შევანჯღრეთ სუსტი სოდის ხსნართან, მიღებულ ტუტე გამოყენებული გამკავებდით მარილმკაფათი. წარმოქმნილი კრისტალები გაფილტვრის შემდეგ ორჯერ გადაკრისტალდა. მიღებული კრისტალები გაღვია 161—162°, რომელიც თანხვედრილია ო-პროპილფენოქსიდმარმკაფას ლობის ტემპერატურის ლიტერატურულ მონაცემებთან [12].

ცდები ჩატარდა აგრეთვე 390—420° და 420—450°-ზე. ფენოლისა და პროპილის სპირტის წონითი თანაფარდობა 1:3, ცდის ტემპერატურა 390—420°, ახლად მომზადებული კატალიზატორი, ცდის დანარჩენი პირობები უცვლელი იყო. ამ პირობებში პროპილფენილის ეთერი მიღებულია 9 %, ო-პროპილფენილი 20 %, მიღებულია აგრეთვე ფრაქცია 225—228° დულ. ტემპ. 1 გ და 234—236°-ზე კი—4 გ.

მიღებულ ფრაქციას 234°—236° დულ. ტემპ. (740 მმ) განუსაზღვრეთ ფიზიკური კონსტატები: d_4^{20} 0,9989; n_D^{20} 1,5260, რომელიც თანხვედრილია პ-პროპილფენოლის ლიტერატურულ მონაცემებთან [11].

მიღებული ნივთიერების ანალიზი: ნაბოვია MR_D 42,35; % OH 10,9, C 80,2, 80,4; H 8,02; 8,02. $C_9H_{12}O$. გამოთვლილია MR_D 41,99; % OH 11,2; C 79,5; H 7,35.

პ-პროპილფენოლის კონდენსაციით მონოქლორმარმკაფასთან მიიღება კრისტალები 4-პროპილფენოქსიდმარმკაფა 171—172° ლ. ტემპერატურით.

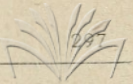
შემდეგი ცდა ჩატარდა 420—450°-ზე. დანარჩენი პირობები უცვლელი იყო. ალკილირების შედეგად მიღებული პროდუქტები დავამუშავეთ თხევად პროდუქტებთან ერთად, მივიღეთ აირადი პროდუქტები მეტი რაოდენობით.

მივიღეთ პროპილფენილის ეთერი 187—190° დულ. ტემპ. (752 მმ) 6%; ო-პროპილფენილი 28 %; პ პროპილფენოლი 15 %.

როგორც ჩატარებული ცდების შედეგებიდან ჩანს, ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება ალკილირებული პროდუქტების გამოსავლიანობაც. 420—450°-ზე ო- და პ-პროპილფენოლები კარგი გამოსავლით მიიღება. ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მცირდება პროპილფენილეთერის გამოსავალი, სამაგიეროდ იზრდება აირადი პროდუქტების პროცენტული რაოდენობა [48]. მივიღეთ უჯერი ნახშირწყალბადები 48 %.

ფენოლის ალკილირების ცდები ზემოაღნიშნული პირობების დაცვით ჩატარეთ იზოპროპილის სპირტის გამოყენებით. უნდა აღინიშნოს, რომ ამ შემთხვევაში ალკილირების რეაქცია უფრო კარგად წავიდა, რადგან მეტი პროცენტული რაოდენობით იქნა მიღებული ალკილირებული პროდუქტები. მივიღეთ იზოპროპილფენილის ეთერი 18 %, 370—390°, ო-იზოპროპილფენოლი 30,5 %, პ-იზოპროპილფენოლი 32 %, 420—450°-ზე. ო-იზოპროპილფენოლისა და პ-იზოპროპილფენოლის კონდენსაცია ქლორმარმკაფასთან ჩატარდა ზემოთ აღნიშნულის ანალოგიურად.

ფენოლის ალკილირება პროპილისა და იზოპროპილის სპირტით გააქტივებული გუმბრინის გამოყენებით ჩვენ მიერ ჩატარებულია აგრეთვე თხევად ფაზაში. ფენოლის ალკილირებას პროპილის სპირტით ვატარებდით სამყელა კოლბში (რომელსაც გაკეთებული ჰქონდა უკუმაცივარი, საწვეთი ძაბრი და თერმომეტრი), რომელშიც მოვათავსეთ 30 გ ფენოლი, 50 გ პროპილის სპირ-



ტი და 60 გ გუმბრინი (გააქტივებული და გამზრალი 150—180°-ზე) საათი ვაცხელებდით ზეთის აბაზანაზე (ნარევის ტემპერატურა იყო 60—70°), რის შემდეგ 150 გ პროპილის სპირტი საწვეთი ძაბრიდან წვეთწვეთობით დაუმატეთ მორევისა და გათბობის პირობებში. პროპილის სპირტის დამატების შემდეგაც განვაგრძობდით მორევას 45 საათის განმავლობაში, ამ დროს ნარევის ტემპერატურა თანდათან ავიყვანეთ 120°-მდე.

მიღებული პროდუქტი გაფილტვრისა და ჩარეცხვის შემდეგ გავყავით გამყოფი ძაბრით და ქვედა ფენა გამოვწვლილეთ ეთერით, ეთერსნარი გავაშრეთ ნატრიუმის სულფატით. ეთერის მოშორების შემდეგ გამოიხდა ფრაქცია 180—205° (748 მმ) 60 გ, მთელი მასის ფრაქციონირება მოვახდინეთ სარექტიფიკაციო სვეტში, რომლის თევშების თეორიული რიცხვი უდრიდა 10. სარექტიფიკაციო სვეტში გამოხდის შემდეგ მივიღეთ: ფრაქცია 187—190° 20 გ, ხოლო ფრაქცია 190—192° და 199—205° მცირე რაოდენობით გამოიხდა. კოლბში დარჩა გამოუხდელი ფისოვანი ნივთიერება. მიღებული ფრაქციების შესწავლით დადასტურდა, რომ პროპილფენილის ეთერი ამ პირობებში 45 % მიიღება.

ასეთივე პირობებში ჩავატარეთ ფენოლის ალკილირება იზოპროპილის სპირტით. იზოპროპილფენილის ეთერი მიღებულია 48 %. მალალი ფრაქციების წარმოქმნა ამ პირობებში ვერ შევნიშნეთ.

ჩვენ მიერ ჩატარებული კვლევა-ძიებით დადასტურებულია, რომ ფენოლის ალკილირებისას პროპილისა და იზოპროპილის სპირტით (კატალიზატორად გააქტივებული გუმბრინის გამოყენებით) და შესაფერისი პირობების შერჩევით შესაძლებელია (ო და პ) იზოპროპილ- და პროპილფენოლების მიღება კარგი გამოსავლით, ხოლო პროპილ- და იზოპროპილფენილის ეთერის გამოსავალი ტემპერატურის ზრდასთან ერთად მცირდება.

დასკვნები

1. ჩატარებულია ფენოლის ალკილირება პროპილისა და იზოპროპილის სპირტით გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით აირად ფაზაში.

რეაქციის ოპტიმალური პირობების შერჩევით პროპილფენილის ეთერი მიღებულია 370—390°-ზე 16 %, ხოლო იზოპროპილფენილის ეთერი 18 %, 420—450°-ზე ო-პროპილფენოლი 28 %, პ-პროპილფენოლი 20%; ო-იზოპროპილფენოლი 30,5 %, პ-იზოპროპილფენოლი კი 32 %.

2. ო-პროპილფენოლის კონდენსაციით ქლორძმარმჟავასთან მიიღება 2-პროპილფენოქსიდძმარმჟავა, ხოლო პ-იზოპროპილფენოლის — 4-იზოპროპილფენოქსიდძმარმჟავა.

3. ჩატარებულია ფენოლის ალკილირება პროპილისა და იზოპროპილის სპირტით თხევად ფაზაში (გააქტივებული გუმბრინის მონაწილეობით). პროპილფენილის ეთერი მიღებულია 45 %, ხოლო იზოპროპილფენილის — 48 %.

ლიტერატურა

1. И. Ф. Родзевенчук и С. З. Каплан — ЖОХ, т. 29, 3945—3946 (1959).
2. В. И. Ипатьев — Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях, 61, 62, 699 (1931).



3. М. Б. Турова—Поляк, Н. В. Данилова — ЖОХ, 34, 1558 (1954).
4. А. Ф. Фрост—ДАН, 48, 255 (1942).
5. ქ. არეშიძე, ე. თავართქილაძე—ოსტ ურომები, ტ. 62, გვ. 159 (1967).
6. ე. თავართქილაძე — საკანდიდატო დისერტაცია. თბილისი, სახელმწიფო უნივერსიტეტი (1958).
7. ქ. არეშიძე, ა. ბენაშვილი, ა. კიკვიძე—საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ. ქიმიის ინსტიტუტის ურომები, 15, 189 (1961).
8. Ю. Г. Мамедалиев—Изв. АН ССР, ОХН·4, 458, 459 (1946).
9. ა. კიკვიძე, ქ. არეშიძე, —საქ სსრ მეცნ. აკადემიის ქიმიის ინსტიტუტის ურომები. 11, 45 (1953).
10. ქ. არეშიძე, ე. თავართქილაძე—1962 წ. ანგარიში.
11. Справочник химика, М—Л (1951), 900, 610.
12. Beilstein—6, 356, 379, 398 (1931).

ორგანული ქიმიის კათედრა

(შემოვიღა რედაქციაში 15. II. 1966 წ.).

X. И. АРЕШИДЗЕ, Е. К. ТАВАРТКИЛАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГУМБРИНА И АСКАНИТА КАК
ДЕГИТРАТИРУЮЩИХ, ИЗОМЕРИРУЮЩИХ
И АЛКИЛИРУЮЩИХ КОНТАКТОВ

Алкилирование фенола н.-пропиловым и изопропиловым
спиртами в присутствии гумбрин

Резюме

Продукты алкилирования фенола находят широкое применение в народном хозяйстве и поэтому подыскание для этой реакции более доступных катализаторов помимо теоретического интереса имеет и практическое значение.

Опыты по алкилированию фенола проводили при разных температурах с целью подыскания оптимальных условий для реакции образования алкилфенолов.

В качестве катализатора применялся активированный гумбрин. Активация гумбрин (глина из села Гумбрин Грузинской ССР) производилась 30 %-ной соляной кислотой в течение четырех часов на водяной бане. Гумбрин отделялся от водяного слоя, промывался и сушился; из него готовились шарики диаметром 4—5 мм и переносились в каталитическую трубку, где высушивались при температуре 300°.

Алкилированием фенола н.-пропиловым и изопропиловым спиртами в проточной системе получен изопропилфениловый эфир, главными продуктами реакции были о- и п-пропил- и изопропилфенолы.

При алкилировании фенола н.-пропиловым и изопропиловым спиртами в жидкой фазе реакция идет преимущественно с образованием изопропилфенилового и н.-пропилфенолового эфиров (48 %, 45 %), в то время как при 370—390° образуется изопропилфеноловый эфир (18 %) и пропилфениловый эфир (16 %).

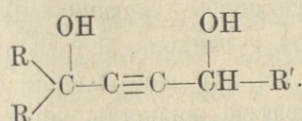
Таким образом, варьируя температуру реакции алкилирования фенола н.-пропиловым и изопропиловым спиртами, можно получить соответствующие эфиры и гомологи фенола.

И. М. ГВЕРДЧИТЕЛИ, М. А. БУАЧИДЗЕ

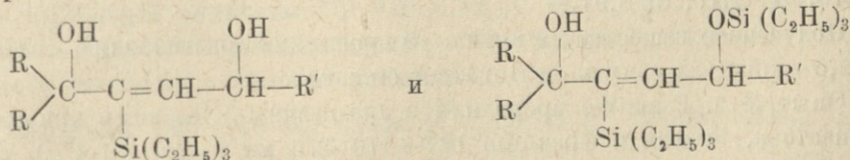
ДЕЙСТВИЕ ТРИЭТИЛСИЛАНА И ТРИЭТИЛХЛОРСИЛАНА НА ДИМЕТИЛДИПРОПИЛБУТИНДИОЛ

За последнее время внимание химиков привлекают реакции взаимодействия гидридсиланов с непредельными спиртами.

Ранее нами [1] было изучено действие триэтилсилана на несимметричные ацетиленовые γ -гликоли в присутствии Pt/c и катализатора Спейера. С этой целью нами были взяты вторично-третичные ацетиленовые γ -гликоли следующего строения:

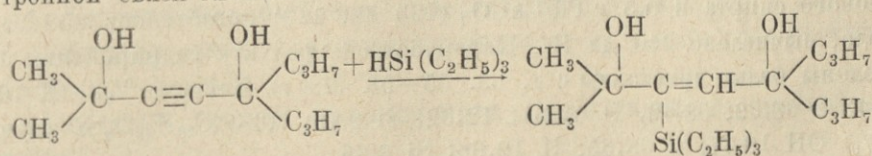


Было установлено, что реакция идет по двум направлениям (в зависимости от количества катализатора и природы гликоля): получается как продукт присоединения — кремнийсодержащий этиленовый гликоль, так и моноэфир, т. е. продукт дегидроконденсации и присоединения гидридсилана по тройной связи гликоля



Продолжая исследование, в данной работе мы изучили действие триэтилсилана и триэтилхлорсилана на смешанный (дитретичный) ацетиленовый γ -гликоль — диметилдипропилбутиндиол (2-метил, 5-пропил, октин-3, диол 2,5), который был синтезирован методом Зальбинда и Тетерина (2). Реакцию проводили в присутствии катализатора Спейера (0,1 м раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в изопропиловом спирте).

Как выяснилось реакция протекает с присоединением гидридсилана по тройной связи гликоля по схеме:





Нами было установлено влияние количества катализатора на выход продукта реакции: при 1 мл катализатора выход продукта присоединения кремнийсодержащего этиленового гликоля—составлял 21%, а при 0,5 мл выход увеличился до 61%.

Видимо избыток кислого катализатора вызывает побочные реакции, вследствие чего выход основного продукта снижен

Для установления строения синтезированного кремнийсодержащего этиленового гликоля нами были проведены реакции гидрирования и дегидратации. Выделены соответствующие продукты: предельный гликоль—гидрированием и фурановое соединение—дегидратацией.

Нами было изучено также действие триэтилхлорсилана на исходный гликоль—диметилдипропилбутиндиол в среде пиридина. Получили кремнийсодержащие ацетиленовые простые эфиры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Действие триэтилсилана на диметилдипропилбутиндиол

Опыт № 1. В трёхгорлую колбу с механической мешалкой и обратным холодильником поместили 9,4 г гликоля, 8 г силана и 1 мл катализатора Снейера. Колбу нагревали на кипящей водяной бане в течение двух часов. Получили зеленовато-желтую жидкость, перегонкой которой выделили фракции: I. 40—48°/3—2 мм 2,58 г, II. 48—108°/2 2,73 г, III. 108—130°/2 1,8 г, IV. 155—156°/2 4,02 г.

Фракция 155—156°/2 сразу после перегонки выкристаллизовалась. Т.пл. 30—32°, выход 26,9% (от теор.). Найдено %: ОН 11,01; 12,16, С 69,00; 69,14, Н 12,84; 12,86, Si 8,62; 8,47. Вычислено %: ОН 10,90; С 68,79; Н 12,10; Si 8,91.

Полученное вещество 2-метил, 5-пропил, 3-триэтилсилил, октен-3, диол-2,5—кристалл с чуть желтоватым оттенком.

Опыт № 2. Реакцию проводили в аналогичных условиях при 0,5 мл катализатора. Выделили фракцию 167—170°/3, 5 мм 9,16 г, (61,4%), т. пл. 31—32°. Найдено %: ОН 9,68; 10,41, С 68,21; 68,58, Н 12,46; 12,27, Si 8,69; 8,53, $C_{18}H_{38}O_2Si$ вычислено %: ОН 10,86, С 68,79, Н 12,10, Si 8,91.

Гидрирование 2-метил, 5-пропил, 3-триэтилсилилоктена-3, диола-2,5 в присутствии Pd/CaCO₃

В колбу для гидрирования поместили 3,14 г (0,01 м) гликоля, 50 мл этилового спирта и 0,5 г Pd/CaCO₃ (725 мм, 22°); поглотилось 258 мл водорода, вычислено 240 мл H₂. Переработкой продукта гидрирования были выделены белые кристаллы с т. пл. 55—56° (2,8 г). Найдено %: ОН 10,81; 10,94; С 68,62; 68,42, Н 12,51; 12,62, Si 9,05; 9,03; $C_{18}H_{40}O_2Si$ вычислено %: ОН 10,77; С 68,35; Н 12,66; Si 8,86.

Дегидратация 2-метил, 5-пропил, 3-триэтилсилилоктена-3-диола-2,5 в присутствии KHSO_4

В прибор для вакуумразгонки поместили 3 г гликоля, 2 г KHSO_4 (плавленая) и 0,5 г дитизона (антиоксидант). Нагревали до $40-45^\circ$ в течение 45 минут. Выделены фракции: I. $123-129^\circ/4$ мм 0,5 г и II. $130-131^\circ/4$ мм 1,4 г. Для II фракции n_D^{20} 1,4674, d_4^{20} 0,8764, MR_D 93,89, вычислено 94,51, выход 49% (от теор.) Найдено %: С 72, 79; 73,01, Н 12,77; 12,17, Si 8,97; 8,90, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{OSi}$ вычислено %: С 72,97, Н 12,16 Si 9,46.

Гидроксил не обнаружен.

Полученное вещество 2,2-диметил, 5,5-дипропил, 3-триэтилсилдидифуран—бесцветная подвижная жидкость.

Действие триэтилхлорсилана на диметилдипропилбутиндиол

В реакционную колбу помещали 4 г гликоля, 3,2 г пиридина и 6 г триэтилхлорсилана. Колбу нагревали сначала на кипящей водяной бане в течение 5 часов, а затем на песочной бане до 130° в течение 2 часов. Полученный осадок обрабатывали водой, экстрагировали эфиром и сушили над K_2CO_3 , после чего разгоняли в вакууме. Получены фракции: I. $80-93^\circ/3,5$ мм 1,1 г, II. $125-129^\circ/3,1$ г, III. $129-130^\circ/2,5$ г, IV. $157-160^\circ/4,1$ г.

Для фракции $129-130^\circ/2,5$ n_D^{20} 1,4539; d_4^{20} 0,8866, MR_D 95,30, вычислено 95,84, выход 24,5%.

Найдено %: ОН 5,52; 4,8, С 69,85, 69,63, Н 11,21; 11,55, Si 9,07; 8,96. $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Si}$ вычислено %: ОН 5,42, С 69,23, Н 11,51, Si 8,97. Полученное вещество 2-метил, 5-пропил, 2-триэтилсилоксилотин-3, ол-5—подвижная жидкость с желтым оттенком.

Фракция $157-160^\circ/4,1$ имела n_D^{20} 1,4551; d_4^{20} 0,8828, MR_D 130,92, вычислено 132,57. Выход 11,6% (от теор.).

Гидроксил не обнаружен.

Найдено %: С 67,68; 67,78, Н 12,81; 11,76, Si 12,19; 12,34, $\text{C}_{24}\text{H}_{50}\text{O}_2\text{Si}_2$ вычислено %: С 67,60; Н 11,73; Si 13,14.

Полученное соединение 2-метил, 5-пропил, 2,5-бис (триэтилсилоксил)отин-3—бесцветная подвижная жидкость.

Выводы

1. Изучено взаимодействие триэтилсилана со смешанным ацетиленовым γ -гликолем—диметилдипропилбутиндиолом—в присутствии катализатора Снейера.

а) получен продукт присоединения гидридсилана по тройной связи гликоля;



6) установлено влияние количества катализатора на выход присоединения.

2. Изучено действие триэтилхлорсилана на диметилдипропилбутиндиол в среде пиридина. Получены соответствующие моно- и диэфиры.

4. Гидрированием синтезированного нами кремнийсодержащего этиленового гликоля над Pd/CaCO_3 получен соответствующий предельный гликоль.

5. Проведена дегидратация синтезированного кремнийсодержащего гликоля в присутствии KHSO_4 . Выделено соответствующее фурановое соединение.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Гвердцители, М. А. Буачидзе—Труды Тбилисского государственного университета, 104, 217 (1964).
2. Ю. Залькинд, В. Тетерин—ЖОХ, 3, 369 (1963).

Кафедра органической химии
(Поступило в редакцию 10.II.1966).

ო. გვერდწითელი, მ. ბუაჩიძე

გრიეთილსილანისა და გრიეთილქლორსილანის მოქმედება დიმეთილდიპროპილბუთინდიოლზე

რეზიუმე

შესწავლილია ტრიეთილსილანის ურთიერთქმედება შერეულ აცეტილენურ γ -გლიკოლთან დიმეთილდიპროპილბუთინდიოლთან სპეიერის კატალიზატორის თანდასწრებით. გლიკოლის სამმაგ კავშირთან მიღებულია ტრიეთილსილანის მიერთების პროდუქტი. დადგენილია კატალიზატორის რაოდენობის გავლენა მიერთების პროდუქტის გამოსავლიანობაზე.

შესწავლილია ტრიეთილქლორსილანის მოქმედება დიმეთილდიპროპილბუთინდიოლზე პირიდინის არეში. მიღებულია შესაბამისი მონო- და დიეთერები. ჩვენ მიერ სინთეზირებული სილიციუმემცველი ეთილენური გლიკოლის პიღირებით, Pd/CaCO_3 თანდასწრებით მიღებულია შესაბამისი ნაჯერი გლიკოლი.

ჩატარებულია სინთეზირებული სილიციუმემცველი გლიკოლის დეჰიდრატაცია KHSO_4 -ით. გამოყოფილია შესაბამისი ფურანული ნაერთი.

К. З. ЛАБАДЗЕ, В. И. КОКОЧАШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ХЛОРИРОВАНИЯ ЭТАНА НИЖЕ ПРЕДЕЛА САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ

В настоящее время развитие химии, в частности химической кинетики, представляет не только научный интерес, но имеет также и большое практическое значение. Так, например, в химической промышленности химическая кинетика решает вопрос о скорости и направлении превращения и путях увеличения выхода продукта.

„Изучение процессов горения и взрывов в условиях обычной человеческой практики имеет огромное значение для техники безопасности в промышленности, для выяснения наивыгоднейших условий осуществления процесса горения и взрыва“ [1].

Мощный подъем химической промышленности требует знания как медленно протекающих (стационарных) химических процессов, так и тех процессов, при которых происходит выделение огромной энергии, приводящее к взрыву.

Мы изучили пределы воспламенения смесей различного процентного состава этана с хлором [2].

В настоящей работе мы поставили своей целью изучение кинетики хлорирования этана в стационарных условиях — ниже предела воспламенения.

Мы установили некоторые кинетические закономерности — порядок реакции и энергию активации — как основные величины, характеризующие реакционную способность данных систем.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Сосуд 1 (рис. 1) содержит смесь этана с хлором определенного состава.

Реакционный цилиндрический сосуд 2 из пирексового стекла ($d=2$ см, $L=12$ см), который помещен в электропечь, с помощью резиновой трубки прикреплен к крану 3, а кран, в свою очередь, соединен с вакуумной установкой.

Температура электрической печи поддерживалась постоянной с помощью самопишущего терморегулятора (типа ЭМД—217) 4.

Установка откачивалась масляными насосами и высокомолекулярным диффузионным ртутным насосом Ленгмюра до 10^{-3} мм Нг.

В реакционном сосуде давление смеси измерялось ртутным манометром 5.

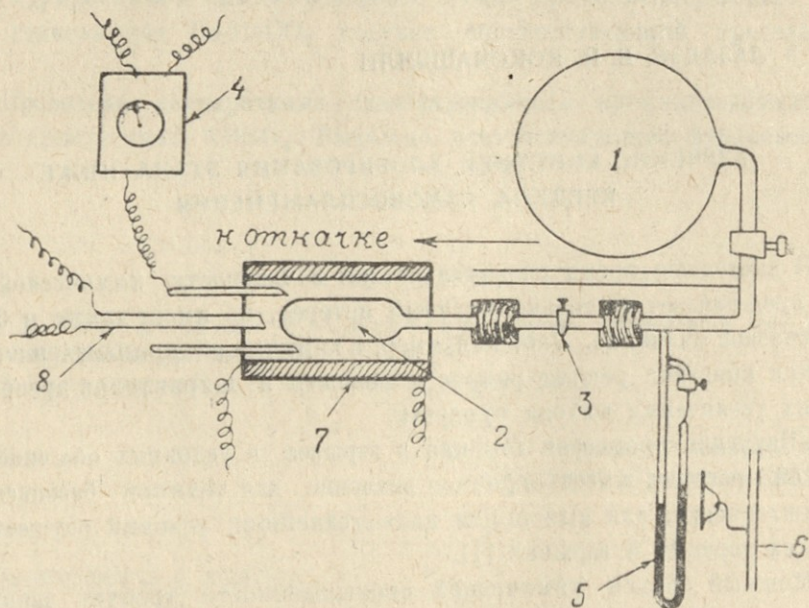


Рис. 1. Схема установки для кинетического исследования реакции хлора этаном

1—газохранилище, 2—реакционный сосуд, 3—кран реакционного сосуда, 4—терморегулятор, 5—ртутный манометр, 6—осветитель манометра, 7—электрическая печь, 8—термопар и термометр.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика эксперимента сводится в основном к следующему: в эвакуированный и нагретый до определенной температуры реакционный сосуд мы впускали смесь определенного состава при давлении в 100 мм ртутного столба. После этого кран реакционного сосуда быстро перекрывался и одновременно включался секундомер. После определенного промежутка времени в ту часть установки, которая граничит с реакционным сосудом, впускался воздух.

После опыта реакционный сосуд снимался с установки и погружался в охлаждающую смесь, чтобы приостановить реакцию. Реакционный сосуд соединялся резиновой трубкой с большой воронкой, в которую наливался раствор йодистого калия, и после открытия крана реакционный сосуд наполнялся этим раствором. Хлор, не вошедший в реакцию, определялся йодометрически; отсюда вычислялось количество хлора и этана, вошедших в реакцию, предполагая, что при этом образуется хлорэтан.



Для определения порядка реакции мы пользовались дифференциальным способом Вант-Гоффа. Согласно этому способу мы определили скорость реакции для двух различных начальных концентраций. Для вычисления нами была использована формула

$$n = P_1 + P_2,$$

где P_1 —число молекул одного компонента, вступающих в реакцию;

P_2 —число молекул другого компонента. В свою очередь

$$P_1 = \frac{\lg \frac{\Delta C'_A}{\Delta t'} - \lg \frac{\Delta C''_A}{\Delta t''}}{\lg C'_A - \lg C''_A},$$

где $\Delta C'_A$ и $\Delta C''_A$, $\Delta t'$ и $\Delta t''$ равны соответственно приращению концентрации и времени, которые вычисляются из опыта;

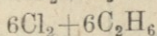
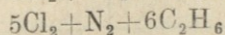
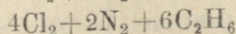
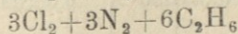
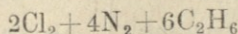
C'_A и C''_A —две различные начальные концентрации первого компонента, например, хлора.

Этим же способом было вычислено число молекул, входящих в реакцию, для второго компонента, сумма которых дает порядок реакции.

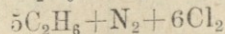
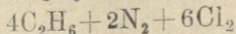
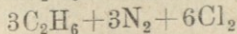
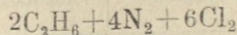
РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Определение порядка реакции

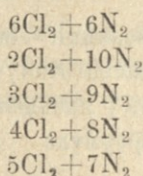
С целью определения порядка реакции хлорирования этана нами была изучена кинетика реакции ниже предела воспламенения. Нами была взята область при 200°C и давление в 100 мм рт. столба. Эта область весьма близка к пределу самовоспламенения смеси. В приготовленных нами смесях концентрация этана оставалась постоянной:



В других смесях постоянной оставалась концентрация хлора:



Результаты эксперимента приведены в табл. 1 и 2. Для нахождения начальной концентрации хлора при той же температуре и давлении были определены аналитически концентрации хлора в смесях:



При этом было найдено, что в данном реакционном сосуде и данных условиях эксперимента в составе смеси концентрация одной части хлора была 0,000384 г м/л.

Для исследуемой нами реакции хлорирования этана функциональная зависимость между концентрацией и временем выражена кинетической кривой на рис. 2, 3, а также в таблицах 1, 2, 3, 4 и 5. Как видно по кривой 3, где концентрация хлора сохраняется постоянной, нарастающие скорости обусловлено увеличением концентрации этана.

Кривая на рис. 2 выражает случай, когда концентрация этана остается постоянной. В этом случае скорость реакции увеличивается из-за увеличения концентрации хлора.

Таблица 1

1. $3\text{Cl}_2 + 3\text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$	$C'_{\text{Cl}} = 0,001152$ г моль/л
2. $2\text{Cl}_2 + 4\text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$	$C''_{\text{Cl}} = 0,000768$ г моль/л
1. $3\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$	$C'_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,001152$ г моль/л
2. $2\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$	$C''_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,000768$ г моль/л
	$T = 200^\circ\text{C}$

Δt мин. =	10	15	20	30	Примечание:
$\Delta C'_{\text{Cl}}$ г м/л =	0,000232	0,000256	0,00029	0,00031	$\Delta C'_{\text{Cl}}$ = количество хлора, прореагировавшего к моменту t
$\Delta C''_{\text{Cl}}$ г м/л =	0,00012	0,00014	0,000173	0,000196	
$\Delta C'_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л =	0,00053	0,00063	0,0007	0,000831	
$\Delta C''_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л =	0,000422	0,00045	0,00054	0,00056	
$P_{\text{Cl}} =$	1,63	1,03	1,27	1,13	
$P_{\text{C}_2\text{H}_6} =$	0,56	0,83	0,64	0,97	
$P_{\text{Cl}} + P_{\text{C}_2\text{H}_6} = n =$	2,19	1,86	1,91	2,1	

средн. знач. $n = 2,01$

Таблица 2

1. $4\text{Cl}_2 + 2\text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$ $C'_{\text{Cl}} = 0,001536$ г моль/л
 2. $2\text{Cl}_2 + 4\text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$ $C''_{\text{Cl}} = 0,000768$ г моль/л
 1. $4\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$ $C'_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,001536$ г моль/л
 2. $2\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$ $C''_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,000768$ г моль/л
 $T = 200^\circ\text{C}$

t мин. =	10	15	20	30
$\Delta C'_{\text{Cl}}$ г м/л =	0,00028	0,00037	0,00043	0,000521
$\Delta C''_{\text{Cl}}$ г м/л =	0,00012	0,00014	0,000173	0,000196
$\Delta C'_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л =	0,00064	0,00076	0,00088	0,00098
$\Delta C''_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л =	0,000422	0,00045	0,00054	0,00056
P_{Cl} =	1,22	1,4	1,31	1,41
$P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ =	0,61	0,76	0,70	0,87
$P_{\text{Cl}} + P_{\text{C}_2\text{H}_6} = n$ =	1,83	2,16	2,01	2,28

средн. знач. $n = 2,07$

Таблица 3

1. $5\text{Cl}_2 + \text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$ $C'_{\text{Cl}} = 0,00192$ г моль/л
 2. $2\text{Cl}_2 + 4\text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$ $C''_{\text{Cl}} = 0,000768$ г моль/л
 1. $5\text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$ $C'_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,00192$ г моль/л
 2. $2\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$ $C''_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,000768$ г моль/л
 $T = 200^\circ\text{C}$

t мин. =	10	15	20	30
$\Delta C'_{\text{Cl}}$ г м/л =	0,000425	0,00054	0,00064	0,00076
$\Delta C''_{\text{Cl}}$ г м/л =	0,00012	0,00014	0,000173	0,000196
$\Delta C'_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л =	0,000686	0,000839	0,000941	0,00120
$\Delta C''_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л =	0,000422	0,00045	0,00054	0,00056
P_{Cl} =	1,38	1,47	1,43	1,48
$P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ =	0,53	0,73	0,58	0,83
$P_{\text{Cl}} + P_{\text{C}_2\text{H}_6} = n$ =	1,91	2,2	2,01	2,31

средн. знач. $n = 2,1$



Таблица 4

1. $5\text{Cl}_2 + \text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$ $C'_{\text{Cl}} = 0,00192$ г моль/л
 2. $3\text{Cl}_2 + 3\text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$ $C''_{\text{Cl}} = 0,001152$ г моль/л
 1. $5\text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$ $C'_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,00192$ г моль/л
 2. $3\text{C}_2\text{H}_6 + 3\text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$ $C''_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,001152$ г моль/л

T=200°C

Δt мин. =	10	15	20	30
$\Delta C'_{\text{Cl}}$ г м/л =	0,000425	0,00054	0,00064	0,000760
$\Delta C''_{\text{Cl}}$ г м/л =	0,000232	0,000256	0,00029	0,00031
$\Delta C'_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л	0,000686	0,000839	0,000941	0,00120
$\Delta C''_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л	0,00053	0,00063	0,0007	0,000831
P_{Cl} =	1,19	1,46	1,55	1,71
$P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ =	0,51	0,56	0,57	0,6
$P_{\text{Cl}} + P_{\text{C}_2\text{H}_6} = n$ =	1,70	2,02	2,12	2,31

средн. знач. n... = 20,1

Таблица 5

1. $6\text{Cl}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$ $C'_{\text{Cl}} = 0,002304$ г моль/л
 2. $2\text{Cl}_2 + 4\text{N}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$ $C''_{\text{Cl}} = 0,000768$ г моль/л
 1. $6\text{C}_2\text{H}_6 + 6\text{Cl}_2$ $C'_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,002304$ г моль/л
 2. $2\text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{N}_2 + 6\text{Cl}_2$ $C''_{\text{C}_2\text{H}_6} = 0,000768$ г моль/л

T=200°C

Δt мин. =	10	15	20	30
$\Delta C'_{\text{Cl}}$ г м/л	0,000701	0,0009	0,001048	0,001403
$\Delta C''_{\text{Cl}}$ г м/л	0,00012	0,00014	0,000173	0,000196
$\Delta C'_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л	0,000701	0,0009	0,001048	0,001403
$\Delta C''_{\text{C}_2\text{H}_6}$ г м/л	0,000422	0,00045	0,00054	0,00056
P_{Cl} =	1,61	1,69	1,64	1,79
$P_{\text{C}_2\text{H}_6}$ =	0,46	0,64	0,6	0,84
$P_{\text{Cl}} + P_{\text{C}_2\text{H}_6} = n$ =	2,07	2,33	2,24	2,63

средн. знач. n=2,31

При хлорировании этана для определения порядка реакции велили измерения начальной скорости реакции при температурах, близких к температуре самовоспламенения. Скорость реакции определялась как функция количества хлора, вошедшего в реакцию. Это последнее измерялось йодометрически. Для вычисления порядка мы допустили, что одна

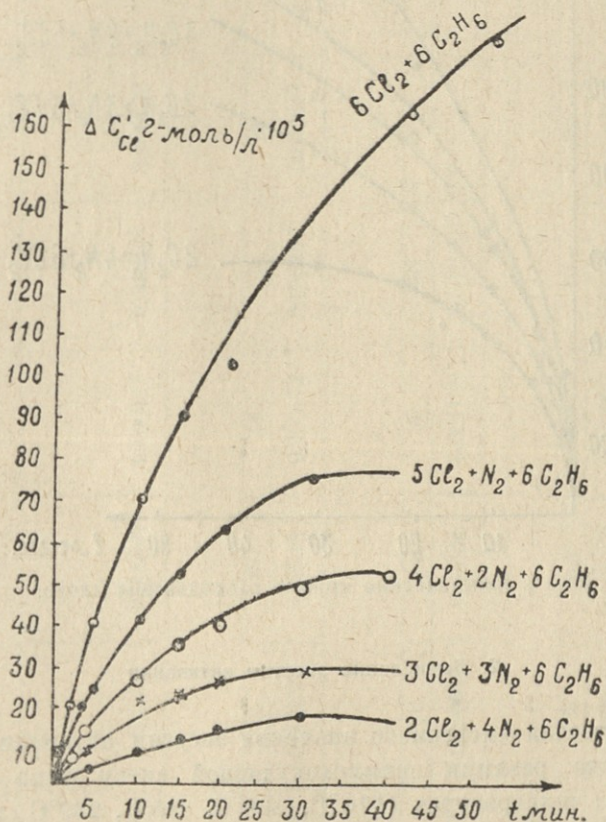


Рис. 2. Кинетические кривые расходования хлора.

молекула хлора вступает в реакцию замещения с одной молекулой этана. Это соображение имеет следующее основание. Анализ показал преимущественное содержание хлорэтана в продуктах реакции. Действительно, т. к. в начальной стадии реакции исходная концентрация этана значительно больше, чем продукты реакции (C_2H_5Cl), поэтому вероятность вхождения в реакцию свободного атома хлора с этаном больше, чем вероятность вхождения в реакцию с продуктом, но и это последнее не исключено.

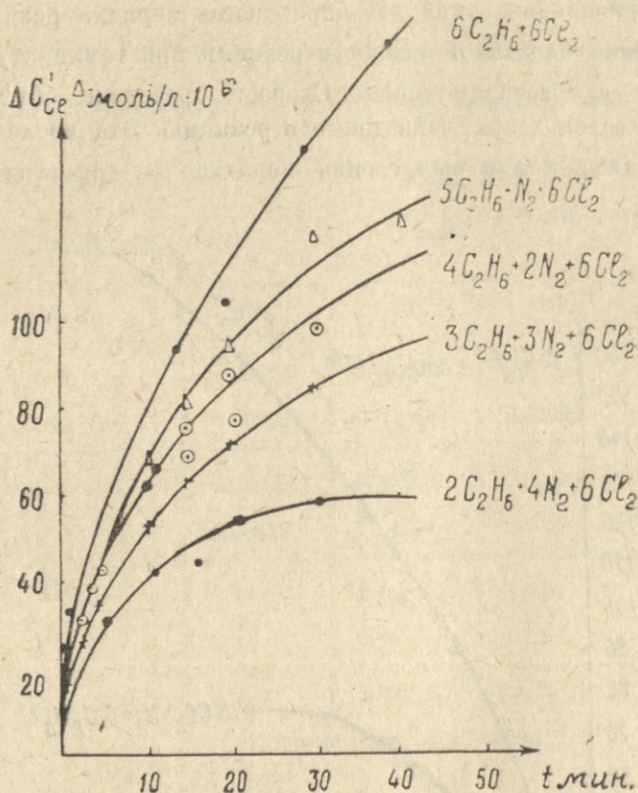
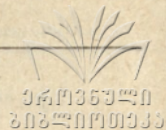


Рис. 3. Кинетические кривые расходования хлора.

2. Вычисление энергии активации

Для нахождения численного значения энергии активации нами была изучена кинетика реакции эквимолекулярной смеси этана с хлором при пяти различных температурах (170°C, 200°C, 215°C, 230°C и 245°C).

Результаты соответствующих опытов приведены в таблице 6. Изменения концентрации хлора по ходу реакции при различных температурах выражены с помощью кривых на рис. 4.

Для вычисления энергии активации была применена формула

$$\lg k_2/k_1 = \frac{E(T_2 - T_1)}{4,575 T_2 T_1},$$

где константы скоростей k_1 и k_2 , соответствующие двум различным температурам, были заменены нами пропорциональными величинами $1/\tau_1$ и $1/\tau_2$, где τ_1 и τ_2 — времена вхождения в реакцию определенной доли смеси. Отсюда

$$\lg \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{E(T_2 - T_1)}{4,575 T_2 T_1}.$$

Состав смеси $6\text{Cl}_2 + 6\text{C}_2\text{H}_6$

Таблица 6

Ряд 1 $T=170^\circ\text{C}$ начальная концентрация хлора $C'_{\text{Cl}}=0,002162$ г моль/л

t мин.	1,5	6	10	11,5	21	25	45		
Колич. хлора, про- реагировавшего к моменту t в г моль/л $\Delta C'_{\text{Cl}}$	0,000123	0,000248	0,000318	0,000267	0,000447	0,000448	0,000727		

Ряд 2 $T=200^\circ\text{C}$
 $C'_{\text{Cl}}=0,002304$ г моль/л

t мин.	1,5	3	5	10	11	15	30	45	51
$\Delta C'_{\text{Cl}}$	0,000123	0,000376	0,000297	0,00046	0,000472	0,000484	0,000846	0,000934	0,00117

Ряд 3 $T=215^\circ\text{C}$
 $C'_{\text{Cl}}=0,00199$ г моль/л

t мин.	4	5	10	14	20	40			
$\Delta C'_{\text{Cl}}$	0,000056	0,000583	0,000666	0,00922	0,001159	0,001521			

Ряд 4 $T=230^\circ\text{C}$
 $C'_{\text{Cl}}=0,00195$ г моль/л

t мин.	1,5	3	5	5,5	10	19	30	40	
$\Delta C'_{\text{Cl}}$	0,00055	0,000965	0,000846	0,001171	0,001298	0,001624	0,001704	0,001899	

Ряд 5 $T=245^\circ\text{C}$
 $C'_{\text{Cl}}=0,00190$ г моль/л

t мин.	1	3	5	9,5					
$\Delta C'_{\text{Cl}}$	0,001	0,001226	0,001734	0,00187					



Для нахождения значений τ_1 и τ_2 по ординате (рис. 4), когда в реакцию входит 29,5% начальной концентрации хлора (ордината = 68 мм), 34,7% хлора (ордината = 80 мм), 46,88% хлора (ордината = 108 мм), были проведены параллельные оси абсцисс, а из точек пересечения были опу-

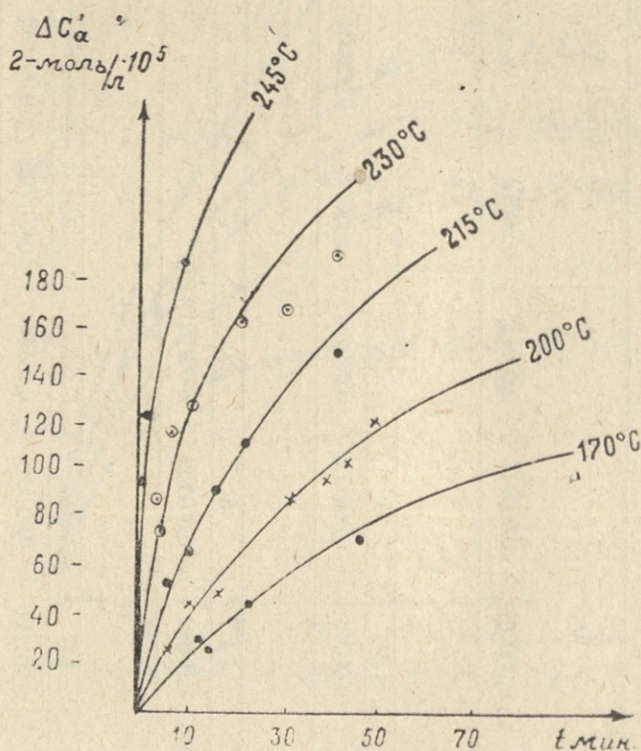


Рис. 4. Кинетические кривые расходования хлора в смеси с этаном при различных температурах.

щены перпендикуляры, с помощью которых легко найти для каждой температуры промежутки времени, необходимый для вхождения в реакцию одинакового количества хлора. Этим путем были найдены значения τ_1 и τ_2 для T_1 и T_2 . Отсюда уже вычислялась энергия активации, которая оказалась равной 34,4 ккал/моль.

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция хлорирования этана в смесях различного состава под пределом самовоспламенения.
2. Изучено влияние изменения концентрации хлора при постоянной концентрации этана, а также этана при постоянной концентрации хлора на скорость реакции хлорирования.
3. Найден порядок реакции хлорирования этана, который равен 2.
4. Вычислена энергия активации реакции, которая оказалась равной 34,4 ккал/моль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль — Природа, № 5, стр. 26, изд. АН СССР, 1953.
2. К. З. Лабадзе, В. И. Кокочашвили — Труды ТГУ, т. 74, 1959, стр. 276.

Кафедра физической химии

(Поступило в редакцию 3. III. 1966).

ბ. ლაბაძე, ვ. კოკოჩაშვილი

ეთანის დაქლორების კინეტიკა თვითაალების ზღვრის ქვემოთ

რეზიუმე

შესწავლილია ეთანის დაქლორების საწყისი სიჩქარე აალების ტემპერატურასთან მიახლოებულ ტემპერატურაზე.

რეაქციაში შეუსვლელი ქლორის იოდომეტრულად განსაზღვრით დადგენილია რეაქციაში შესული ქლორის რაოდენობა და რეაქციის სიჩქარე.

შესწავლილია ეთანის დაქლორების სიჩქარე ეთანის მუდმივი და ქლორის ცვალებადი კონცენტრაციის დროს და შებრუნებით, რომლის საშუალებითაც განსაზღვრულია აღნიშნული რეაქციის რიგი (ვანტგოფის მეთოდი).

დადგენილია ეთანთან ქლორის რეაქციის ზოგიერთი კინეტიკური კანონზომიერება, აქტივაციის ენერგია (34,4 კ კალორია) და რეაქციის რიგი, რომელიც უდრის 2-ს.

ბ. ლაბაძე, ვ. კოკოჩაშვილი

ჰეგეროგენული ფაქტორის როლი ეთანის დაქლორების ქინეტიკაში აალუმის ზღვრის ქვემოთ

ნახშირწყალბადების ქლორანერთები წარმოადგენს მრავალი ორგანული სინთეზის გამოსავალ ნივთიერებას. ამიტომ დაქლორების რეაქციების კინეტიკის შესწავლას არსებითი მნიშვნელობა აქვს.

დღეისათვის შესწავლილია მეთანის, პროპანისა და უფრო მაღალი რიგის ნახშირწყალბადების დაქლორება; მაგრამ ეთანის დაქლორების შესახებ რაიმე მნიშვნელოვანი მონაცემები არ მოიპოვება. ამიტომ მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა ჰეტეროგენული ფაქტორის გავლენა ეთანის დაქლორების კინეტიკაზე.

იმისათვის, რომ დავუფიქროთ ქიმიურ პროცესს, ე. ი. ვმართოთ მოცემული ქიმიური რეაქცია, საჭიროა პირველ რიგში მისი მექანიზმი გავარკვიოთ.

გაზურ ფაზაში მიმდინარე ქიმიური რეაქციების მექანიზმის დასადგენად არსებითი მნიშვნელობა აქვს გამოკვლევას იმისას, მიმდინარეობს თუ არა რეაქცია მთლიანად გაზურ ფაზაში და რა გავლენას ახდენს ამ რეაქციაზე ჰეტეროგენული ფაქტორები. მაგალითად, სარეაქციო ჭურჭლის მასალის გვარობა, მისი ზედაპირის მდგომარეობა და სხვ.

აკად. ნ. სემიონოვის [1] აზრით ჭურჭლის კედელს უნარი აქვს ააღსრობიროს თავისუფალი ატომები და რადიკალები, რაც იწვევს ჯაჭვების დაწყებას ჭურჭლის კედლებზე. ჭურჭლის კედლის ზედაპირს უნარი აქვს აგრეთვე იყოს პირველადი აქტიური ცენტრების ჩასახვის წყარო, ე. ი. შექმნას თავისუფალი ატომები და რადიკალები, რომელთა გადასვლა მოცულობაში იძლევა რეაქციის ჯაჭვების დასაწყისს უკვე ზედაპირის მონაწილეობის გარეშე. ეს შეხედულება დამტკიცდა ბოგოიაველენსკაიასა და კოვალსკის [2], მარკევიჩის [3] და სხვათა შრომებში.

სარეაქციო ჭურჭლის კედლებზე ჯაჭვების წარმოქმნა მიეკუთვნება ჰეტეროგენულ კატალიზურ პროცესს. ამ შემთხვევაში კატალიზატორის დამაჩქარებელი მოქმედება გამოისახება ჰეტეროგენული რეაქციის (ჰომოგენურ რეაქციასთან შედარებით) აქტივაციის ენერჯიის შემცირებით.

ქიმიურ რეაქციებზე ჭურჭლის კედლის გავლენის შესაფასებლად არსებობს სხვადასხვა მეთოდი. მათგან ფართოდ გამოიყენება S/v -ს მეთოდი (S —რეაქტორის ზედაპირია, v —მისი მოცულობა), რომლითაც ხდება ჰვედრიითი ზედაპირის ცვლილების გავლენის შესწავლა რეაქციის სიჩქარეზე და სარეაქციო



ჭურჭლის ამოვსება სარეაქციო ჭურჭლის მასალის ნამსხვრევებით, რეაქტივის ზრდის S/v -ს.

ხვედრითი ზედაპირის გადიდებით რეაქციის სიჩქარის ზრდა მიგვიითებეს ჰეტეროგენულ სტადიათა არსებობაზე, მაშინ როცა S/v -ს შეცვლით რეაქციის სიჩქარის მუდმივობა ადასტურებს მის ჰომოგენურ ხასიათს.

პიზი [4] აწარმოებდა H_2 და Cl_2 შორის მიმდინარე რეაქციაზე ცვლილების გავლენის შესწავლას. S/v -ს ზრდის შესაბამისად იზრდებოდა რეაქციის სიჩქარე.

მარკვენიმა [3] აღნიშნული რეაქცია შეისწავლა უფრო სრულყოფილი მეთოდით, ე. წ. კალორიმეტრიებით როგორც სუფთა ქლორისა და წყალბადის ნარევებზე, აგრეთვე ჟანგბადის მონაწილეობითაც. მან დაადასტურა, რომ ეს რეაქცია ჯაჭვური ხასიათისაა და ჯაჭვების ჩასახვა ხდება მხოლოდ სარეაქციო ჭურჭლის კედელზე.

ლ. სეთიაშვილმა [5] შეისწავლა S/v -ს გავლენა პროპილენის დაქლორების რეაქციაზე. აღმოჩნდა, რომ S/v -ს ცვლილება გავლენას არ ახდენს უჟანგბადო რეაქციის სიჩქარეზე, მაშინ როდესაც ჟანგბადით ინჰიბირებული რეაქციის სიჩქარე მატულობს ხვედრითი ზედაპირის გადიდებით.

რასისა და ვერტფელდის გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ ჭურჭლის კედლის ორგვარი ბუნების გამო არის შემთხვევები, როცა (მიუხედავად ჰეტეროგენულ სტადიათა არსებობისა) რეაქციის სიჩქარე არაა დამოკიდებული S/v -ზე. აქედან გამომდინარეობს დასკვნა, რომ განხილული მეთოდი ცალმხრივია და დამატებით შესწავლას მოითხოვს. შევნიშნავთ, რომ მნიშვნელოვნად სრულყოფილ მეთოდს წარმოადგენს კოვალსკის კალორიმეტრიების მეთოდი.

ამის გამო S/v -ს გავლენის გარდა ჰეტეროგენული ფაქტორის გავლენის დასადგენად ჩავატარეთ დამატებითი ცდები, რომელიც განხილულია წინამდებარე შრომაში.

მსხვერიმნებული ნაწილი

ვაკუუმ-დანადგარის ერთ-ერთ გაზსაცავ კოლბში ვათავსებდით ეთანისა და ქლორის განსაზღვრული შედგენილობის ნარევის (ხელსაწყოს აღწერილობა და ნარევის დამზადების წესი მოცემულია შრომაში [6]).

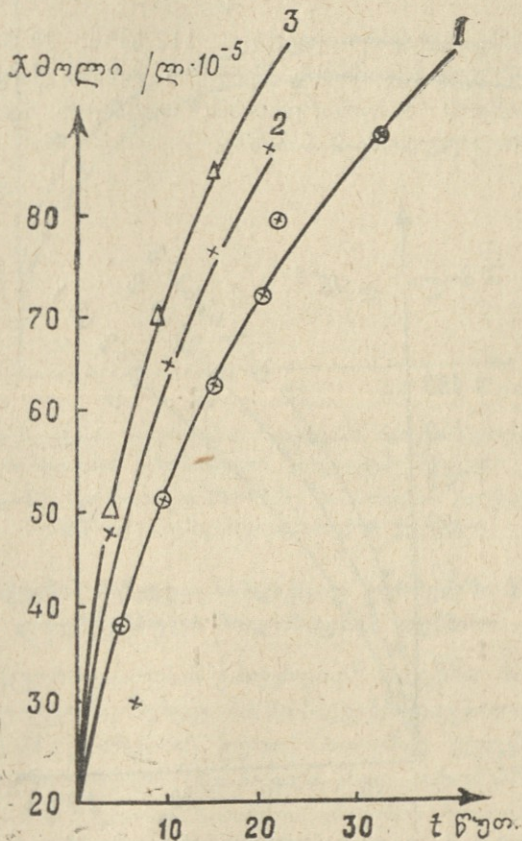
I. ხვედრითი ზედაპირის გავლენა ეთანის დაქლორების რეაქციაზე

რეაქციის სიჩქარეზე S/v -ს დამოკიდებულების დასადგენად ცდას ვატარებდით პირექსის მინისაგან დამზადებულ ცილინდრისებრ ასეთ ჭურჭლებში:

1. ცარიელი ჭურჭელი, რომლის $S/v=1,76$.
2. ჭურჭელი, რომელიც ამოვსებულია ერთნაირი დიამეტრისა და ერთნაირი სიგრძის სამი მილით, რომლის $S/v=3,2$.
3. ჭურჭელი ერთი კონცენტრული მილით, რომლის $S/v=3,5$.



სარეაქციო ჭურჭელს ვტუმბავდით 10^4 მმ Hg-მდე. ცდებს ვაკონტროლებდით 200°C ტემპერატურაზე. სარეაქციო ჭურჭელში ვუშვებდით ნარევეს 100 მმ წნევაზე. ონკანს სწრაფად ვკეტავდით და ვრთავდით წუთომზომს. დროის განსაზღვრული შუალედის შემდეგ დანადგარის იმ ნაწილში, რომელიც ესაზღვრება სარეაქციო ჭურჭელს, ვუშვებდით ჰაერს, ჩამოვაცივდით სარეაქციო ჭურჭელს დანადგარს და ვათავსებდით გამაცივებელ ნარევეში რეაქციის შესაჩერებლად. შემდეგ აღნიშნულ ჭურჭელს ვუერთებდით რეზინის მილით ძაბრს, რომ-



ნახ. 1. ეთანის დაქლორებისას რეაქციაში შესული ქლორის რაოდენობის გამომხატველი კინეტიკური მრუდები $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{Cl}_2$ ნარევისათვის ხვედრითი ზედაპირით განსხვავებულ ჭურჭლებში.

ლის მოცულობა აღემატებოდა სარეაქციო ჭურჭლის მოცულობას, რომელშიც ვასხავდით KJ-ის ხსნარს და სარეაქციო ჭურჭლის ონკანის გაღებით ჭურჭელს ვავსებდით ამ ხსნარით. რეაქციაში შეუსვლელი ქლორი ისაზღვრებოდა იოდომეტრულად. აქედან ვადგენდით რეაქციაში შესული ქლორის რაოდენობას დაქლორების ყოველი მომენტისათვის.

ცდის შედეგები (გამოხატული კინეტიკური მრუდებით) მოცემულია 1-ელ ნახაზზე.

II. სარეაქციო ჭურჭლის დიამეტრის გავლენა ეთანის დაქლორების კინეტიკაზე აალების ქვემო ზღვრის ქვემოთ

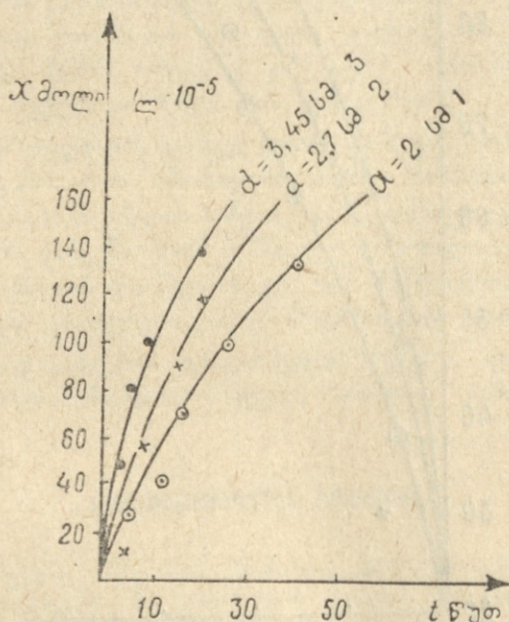
$C_2H_6 + 4Cl_2$ ასეთი შედგენილობის ნარევეზე ცდებს ვატარებდით $200^\circ C$ ტემპერატურაზე, პირექსის მინისაგან დამზადებულ შემდეგ ცილინდრისებრ ჭურჭლებში:

№ 1 რომლის დიამეტრი უდრიდა 3,45 სმ-ს,

№ 2 " " " " 2,7 " "

№ 3 " " " " 2 " "

№ 1 ჭურჭლის ზედაპირი უდრიდა 112 სმ^2 -ს, № 3-ის ზედაპირი კი — $111,6 \text{ სმ}^2$ -ს. თანატოლი ზედაპირის შერჩევის მიზანს წარმოადგენდა ეთანის დაქლორების რეაქციის მიმდინარეობისას ზედაპირის როლის გამოვლენა. ცდის შედეგები მოცემულია მე-2 ნახაზზე.



ნახ. 2. ეთანის დაქლორების კინეტიკური მრუდები სხვადასხვა დიამეტრის ჭურჭელში.

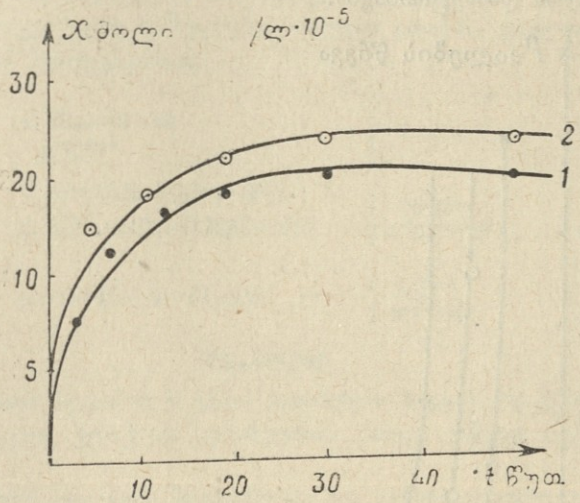
III. ფტორწყალბადმჟავათი დამუშავებული ზედაპირის გავლენა ეთანის დაქლორების კინეტიკაზე აალების ქვემო ზღვრის ქვემოთ

მრავალი გამოკვლევით დადასტურდა, რომ სარეაქციო ჭურჭლის ზედაპირის უდიდესი გავლენა აქვს ექსპერიმენტის შედეგებზე. ზედაპირის მდგომარეობა ხშირად სერიოზულ დაბრკოლებას ქმნის, ზოგჯერ პირიქით — აჩქარებს რეაქციას.

შესწავლილია სარეაქციო ჭურჭლის ზედაპირის HF-ით დამუშავების შედეგები ეთანის დაჟანგვის რეაქციაზე, სადაც ავტორებმა [7] აღნიშნეს ჭურჭ-

ლის კედლის გააქტივება, რაც რეაქციის სიჩქარის ზრდაში გამოიხატება. ცდები ჩავატარეთ პირექსის მინის ცილინდრისებრ ჭურჭელში, რომლის სიგრძე ტოლია 12 სმ-ს, ხოლო $d=2$ სმ HF-ით დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ.

ექსპერიმენტის შედეგები გამოხატულია მე-3 ნახაზზე.



ნახ. 3. ეთანის დაქლორების რეაქციაში შესული ქლორის რაოდენობის გამომხატველი კინეტიკური მრუდები.

$C_2H_6 + Cl_2$ ნარევისათვის $250^{\circ}C$ -ზე. 1—პირექსის ჭურჭელში.
2—HF-ით დამუშავებული პირექსის ჭურჭელი.

IV. ჯაჭვების ჩაწყვეტა სარეაქციო ჭურჭელში HF-ით დამუშავებული მოლიბდენის ღეროთი

ეთანისა და ქლორის აალებას ვახდენდით პირექსის მინისაგან დამზადებულ სარეაქციო ჭურჭელში, შემდეგ მასში შეგვჭონდა მოლიბდენის მინისაგან დამზადებული 3,55 მმ დიამეტრის ღერო, როგორც გლუვზედაპირიანი, ისე HF-ით დამუშავებული მქრქალი ზედაპირით. ასეთ პირობებში გავზომეთ აალების ზღვრები. I ღეროს შეტანამ აამალა აალების ზღვრები, II-მ კიდევ მეტად. ეს აიხსნება ღეროზე ჯაჭვების დაწყვეტით, მასზე აქტიური ცენტრების რეკომბინაციით.

ნ. სემიონოვისა და მისი მოწაფეების მიერ მრავალი მაგალითით დადგენილია აქტიური ცენტრების დაღუპვა მყარი სხეულის ზედაპირზე [8]. ჩვენ მხოლოდ დავადგინეთ, რომ ეთანის დაქლორების ჯაჭვური რეაქცია რეაქტორის მთელ მოცულობაში მიმდინარეობს.

ცდების შედეგები მოცემულია მე-4 ნახაზზე.

შედეგების განსჯა

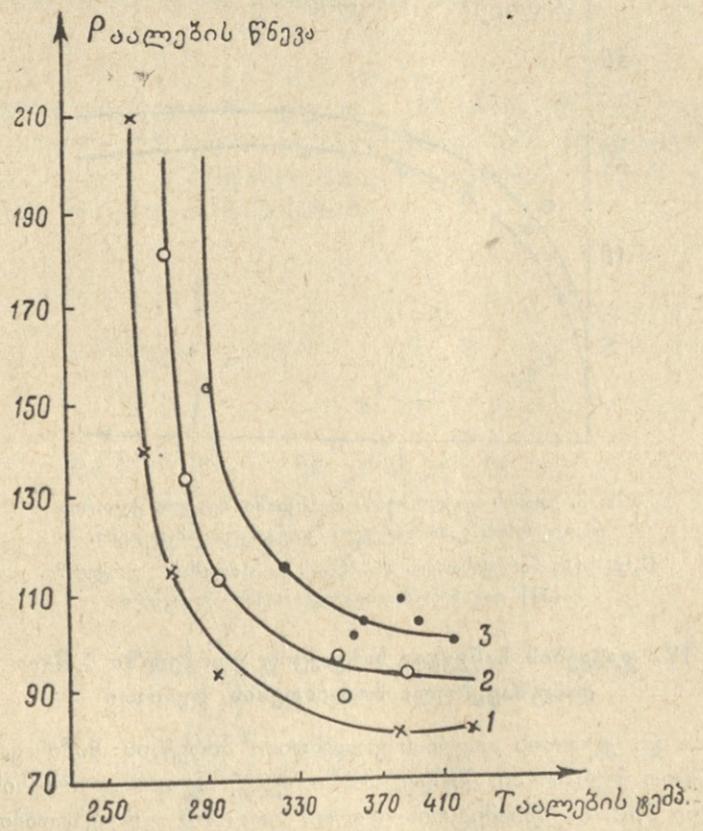
მე-3 ნახაზიდან ჩანს, რომ დიამეტრის ზრდა აპირობებს რეაქციის სიჩქარის ზრდას, რადგან ჯაჭვის სიგრძე განისაზღვრება აქტიური ცენტრების დიფუზიით ჭურჭლის კედლისაკენ. დიფუზიის დრო ჭურჭლის კედლის კვადრატის



ქართული
საბჭოთაო
აკადემია

პროპორციულია [9]. ამიტომ გარდაქმნის სიჩქარეც დიამეტრის სხვადასხვა პროპორციულია. სხვა რეაქციებზე ეს დადგენილი ფაქტი დადასტურებას პოულობს ეთანის ქლორირების მაგალითზეც.

ერთნაირი სიდიდის ზედაპირისა და სხვადასხვა დიამეტრის ჭურჭელში ჩატარებულმა ცდებმა გვიჩვენა, რომ რეაქციის სიჩქარე ნამდვილად დამოკიდებულია ჭურჭლის დიამეტრისაგან.



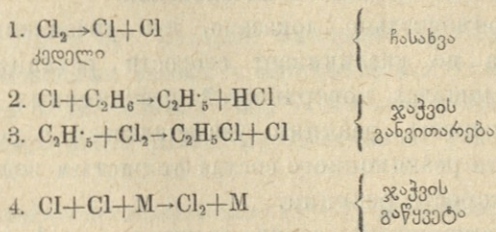
ნახ. 4. 1— $C_2H_6+5Cl_2$ ნარევის აალების ქვედა ზღვარი; 2—ამვე ნარევის აალების ქვედა ზღვარი მოლიბდენის მინისაგან დამზადებული ღეროს შეტანით სარეაქციო ჭურჭელში; 3—ამვე ნარევის ქვედა ზღვარი მხოლოდ ფტორწყალბადმქავეათი დამუშავებული მოლიბდენის მინის ღეროს შეტანით სარეაქციო ჭურჭელში.

როგორც 1-ელი ნახაზიდან ჩანს, ეთანის დაქლორების რეაქციის სიჩქარე მატულობს ხვედრითი ზედაპირის გადიდებით. დადგენილია, რომ აქტიური ცენტრების ჩასახვა თერმოდინამიკურად უფრო ხელსაყრელია სარეაქციო ჭურჭლის კედლებზე, ვიდრე მოცულობაში და რადგან ჩვენ მიერ ჩატარებულ ცდების პირობებში ($200^{\circ}C$) კედელზე ჩასახვის სიჩქარე სჭარბობს ჯაჭვების დაწყვეტის სიჩქარეს, ე. ი. დაწყვეტა ხდება ნაწილობრივ მოცულობაში, ეს გარემოება მიგვითითებს პროცესის არასრულ ჰომოგენურობაზე და აქტიური ცენტრების წარმოქმნაში კედლის მაინიცირებელ როლზე.

სარეაქციო ჭურჭელში ღეროს შეტანით აალების ზღვრების ამალლებას

განაპირობებს ღეროს ზედაპირზე აქტიური ცენტრების მოსპობა ადსორბირების გამო. არ შეიძლება უგულვებელყოთ ჰეტეროგენული ფაქტორის როლი. ამას ადასტურებს რეაქციის ზედაპირის დამუშავება HF-ით, როდესაც მქრქალმა ზედაპირმა უკეთესი პირობები შეუქმნა აქტიური ცენტრების წარმოქმნას, ისევე როგორც მოლიბდენის მინის მქრქალი ღეროს შეტანამ სარეაქციო ჭურჭელში გამოიწვია ჯაჭვების ინტენსიური დაწყება.

ჩვენი გამოკვლევები საშუალებას იძლევა ეთანის დაქლორების მექანიზმი წარმოვიდგინოთ შემდეგნაირად:



დასკვნები

1. ხვედრითი ზედაპირის (S/v) გადიდება ზრდის რეაქციის სიჩქარეს.
2. სარეაქციო ჭურჭლის დიამეტრის ზრდა იწვევს რეაქციის სიჩქარის ზრდას.
3. ერთნაირი სიდიდის ზედაპირისა და განსხვავებული დიამეტრის ჭურჭელში რეაქციის სიჩქარე იზრდება დიამეტრის ზრდის შესაბამისად.
4. HF-ით ზედაპირის დამუშავება განაპირობებს რეაქციის სიჩქარის ზრდას.
5. სარეაქციო ჭურჭლის ცენტრში ღეროს შეტანა წყვეტს სარეაქციო ჯაჭვებს ღეროს ზედაპირის მდგომარეობის შესაბამისად.
6. ეთანის დაქლორების რეაქციაში ჰეტეროგენული ფაქტორის როლი გამოიხატება აქტიური ცენტრების წარმოქმნაში, თვით დაქლორების რეაქცია კომოგენურია.

ლიტერატურა

1. Н. Н. Семенов—О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд. АН СССР, 1958; Н. Н. Семенов—Журн. физич. хим., 6, 288, 1935.
2. М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский—Журн. физич. химии, вып. II, 1946.
3. А. М. Маркевич—Журнал физ. химии, XXII, 8 вып., 1948.
4. R. N. Pease Sourn—Am. chem. soc., 56, 2388, 1934, ციტირებულია ЖФХ, том XXII, 8 вып., 1948.
5. Л. М. Сепиашвили—თსუ შრომები, ტ. 74, გვ. 292, 1959 წ.
6. ქ. ლაბაძე და ვ. კოკოჩაშვილი, თსუ შრომები, ტ. 74, 1959.
7. А. А. Ковальский, П. Я. Садовников и Н. М. Чирков—Сборник работ лабор. газ. взрывов, 1933.
8. Н. Н. Семенов—Ценные реакции, Госхимтехиздат, 1934;
- Н. Н. Семенов—Acta physicochimica URSS, 18, 93, 1943;
- А. В. Налбандян, И. М. Шубина—ЖФХ, вып. II, 1946.

ფიზიკური ქიმიის კათედრა
(შემოვიდა რეაქციაში 6.III. 1966 წ.).

К. З. ЛАБАДЗЕ, В. И. КОКОЧАШВИЛИ,

**РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННОГО ФАКТОРА В КИНЕТИКЕ ХЛОРИРОВАНИЯ
ЭТАНА НИЖЕ ПРЕДЕЛА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ****Резюме**

Изучено влияние удельной поверхности (S/v) на кинетику реакции хлорирования этана ниже предела воспламенения.

В работе экспериментально доказано, что увеличение поверхности реакционного сосуда не увеличивает скорости реакции хлорирования этана; при равных площадях поверхностей реакционных сосудов и различных диаметрах скорость реакции увеличивается с ростом диаметра. Обработка поверхности реакционного сосуда фтористым водородом обуславливает увеличение скорости реакции.

Внесение в реакционный сосуд стержня в той или иной мере вызывает отрыв цепей в зависимости от состояния поверхности стержня.

В реакции хлорирования этана роль гетерогенного фактора сводится к облегчению возникновения активных центров, сама же реакция хлорирования протекает гомогенно.

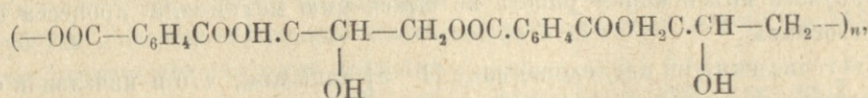


Принимая во внимание легкость этерификации половины карбоксильных групп фталевого ангидрида даже при молярном отношении фталевого ангидрида и глицерина, равном 2:1, Саворд и Динер [2] допускают, что наиболее вероятной является (2) реакция.

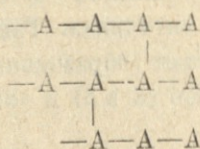
Однако, исходя из молекулярных весов начальных продуктов реакции, Хонель [3] предполагает, что в данном случае получается смесь кислых эфиров, причем образование кислых моноэфиров и диэфиров равновероятно.

Еще больше расходятся мнения различных авторов при интерпретации механизма второй стадии поликонденсации.

Согласно предположению одних исследователей [4, 5], в этой стадии процесса имеет место образование цепеобразных молекул типа

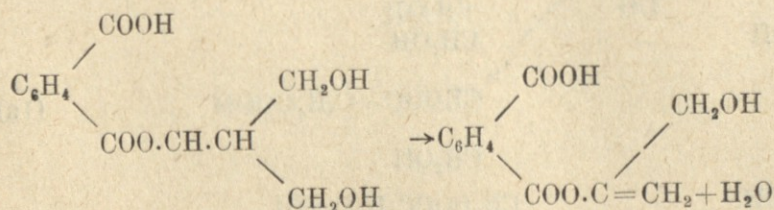


которые затем переплетаются друг с другом в результате взаимодействия гидроксильных групп нескольких цепных молекул [3, 5]:

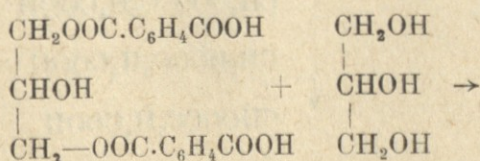


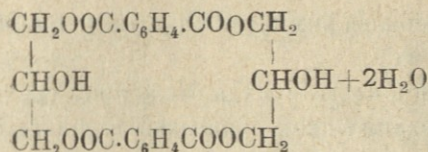
где А—мономерная группа.

Другие авторы [6] считают возможным образование винилподобных соединений при отщеплении воды из кислых β-моноэфиров.

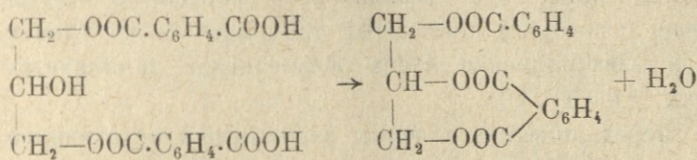


Согласно Саворду и Динеру [2], образовавшийся по реакции (2) кислый α-диэфир реагирует дальше с избытком глицерина, давая нейтральный циклический диэфир:





Если же в смеси глицерин не содержится в избыточном количестве, то после его расходования начинает идти мономолекулярная реакция [7] по схеме:



Это упрощенное толкование процесса смолообразования (образование кислого α -диэфира с последующим переходом его в нейтральный циклический эфир) опровергается работами А. И. Когана [8]. Им изучена кинетика взаимодействия двух смесей фталевого ангидрида с глицерином: 1) эквивалентной (2 г/моль глицерина на 3 г/моль фт. ангидрида) и 2) эквимолекулярной (1 г/моль глицерина и 1 г/моль фт. ангидрида) при температуре 160°C. Рассчитанные А. И. Коганом константы скорости бимолекулярной и мономолекулярной реакций для случая эквимолекулярной смеси колеблются в довольно широких интервалах, что говорит за то, что реакция смолообразования идет не так просто, как допускают Саворд и Динер [2, 7]. Как предполагает А. И. Коган, в начальных стадиях должно иметь место образование целого ряда сложных эфиров. Им показано, что нарастание молекулярного веса идет быстрее в смолах с эквимолекулярным соотношением фталевого ангидрида и глицерина, т. к. в этом случае, наряду с процессами этерификации, протекают и процессы конденсации за счет свободных гидроксильных групп, тогда как в смолах, содержащих фталевый ангидрид и глицерин в эквивалентном соотношении, в основном идут процессы этерификации.

Е. Е. Школьманом и И. И. Зейдлером [9] изучалась реакция между фталевым ангидридом и глицерином при температурах 140, 150, 160 и 180°C и различных молярных соотношениях компонентов.

Из их опытов следует, что в первой стадии образования глифталевых смол (через 30 мин. после начала реакции) дегидратация гидроксильных групп не имеет места. Рассчитанная ими энергия активации реакции составляет 13735 кал/моль. Реакция при любых соотношениях компонентов бимолекулярна.

Нами изучалась кинетика ранней стадии (продолжительность реакции до 3 часов) взаимодействия эквимолекулярной смеси фталевого ангидрида с глицерином (41,7 г фт. ангидрида + 25,2 г глицерина) в температурном интервале 140—180°C.



Для опытов применялся химически чистый глицерин и свежий фталевый ангидрид.

В качестве реакционного сосуда была взята трехгорлая круглодонная колба, снабженная механической мешалкой и ловушкой Дина и Старка с обратным холодильником. Сосуд был погружен в обогреваемую электроплитой масляную баню. Для равномерного обогрева и исключения тепловой инерции к плите был присоединен автотрансформатор ЛАТР-1. Плита одним концом соединялась с контактным термометром, погруженным в масло в непосредственной близости от реакционного сосуда, а другим концом — с ртутным реле, с которым контактный термометр был соединен обоими концами. Такая электрическая схема обеспечивала постоянство температуры в пределах $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

Непосредственно перед опытом в сосуд загружалось необходимое количество фталевого ангидрида, а пробирка с отмеренным количеством глицерина помещалась в масляную баню. Таким образом, к моменту смешения температуры компонентов не отличались друг от друга.

После достижения необходимой для опыта температуры в колбу добавлялся глицерин и включалась механическая мешалка.

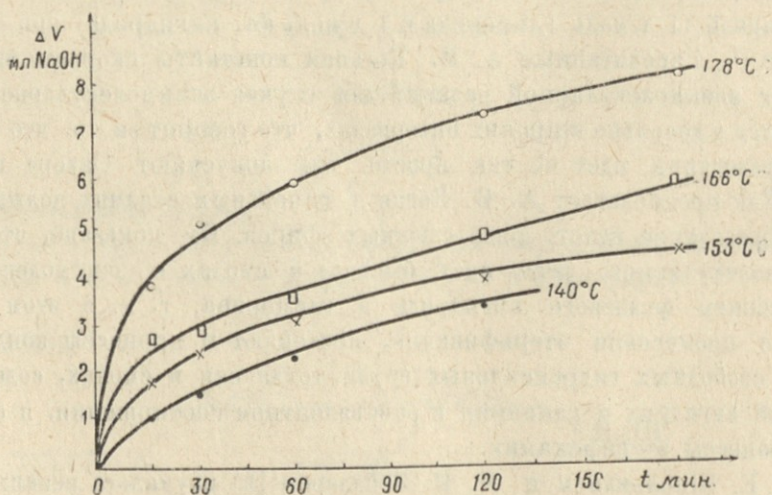


Рис. 1. Кинетические кривые реакции взаимодействия фталевого ангидрида с глицерином.

За ходом реакции наблюдали по изменению кислотного числа. Для определения последнего в процессе реакции периодически отбирались пробы реакционной смеси (первая проба бралась в момент смешения, а следующие — через 15 мин., 30 мин., 1 час, 2 часа и 3 часа). Точная навеска смолы (пробы) растворялась в точно отмеренном количестве спирта (каждый раз готовились спиртовые растворы одинаковой концентрации для получения сравнимых результатов).

Спиртовые растворы смолы титровались 0,1 N водным NaOH. На

рис. 1 приведены кинетические кривые реакции взаимодействия фталевого ангидрида с глицерином.

Сходные опыты проводились со смесями фталевого ангидрида с глицерином в присутствии Mg в качестве катализатора (Mg добавлялся в количестве 0,03% по отношению к исходной смеси). Кинетические кривые этой реакции приведены на рис. 2.

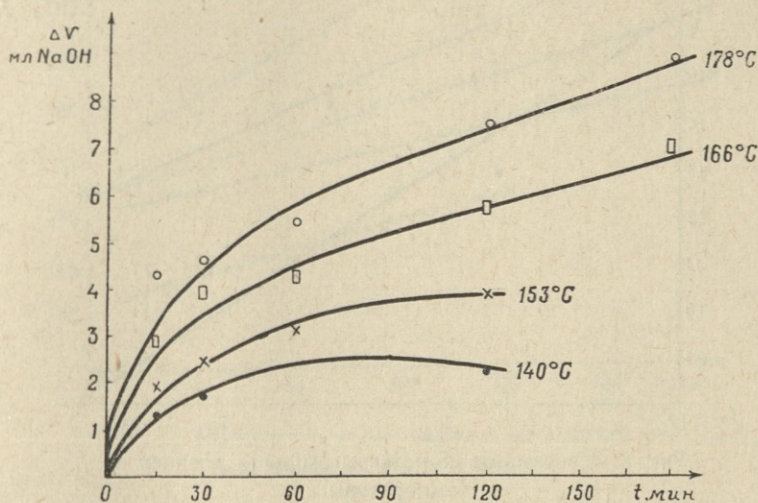


Рис. 2. Кинетические кривые реакции взаимодействия фталевого ангидрида с глицерином в присутствии Mg.

Для вычисления константы скорости реакции применялось уравнение бимолекулярной реакции $K = \frac{x}{at(a-x)}$. Вычисленные по этому уравнению значения констант скоростей для разных температур даны в таблице 1.

Таблица 1

Температура °C	$K \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин.}^{-1}$ некатализируемой реакции	$K \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин.}^{-1}$ для реакции в при- сутствии Mg
140	$6,24 \cdot 10^{-5}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
153	$10,3 \cdot 10^{-5}$	$12,09 \cdot 10^{-5}$
166	$12,4 \cdot 10^{-5}$	$19,0 \cdot 10^{-5}$
178	$24,6 \cdot 10^{-5}$	$27,0 \cdot 10^{-5}$

Из температурного хода константы скорости реакции были определены величины энергий активации графическим методом (рис. 3: а—для некатализируемой реакции, б—для катализируемой).



Величины энергий активации были рассчитаны также аналитически по уравнению Аррениуса. Значения энергий активации приводятся в таблице 2.

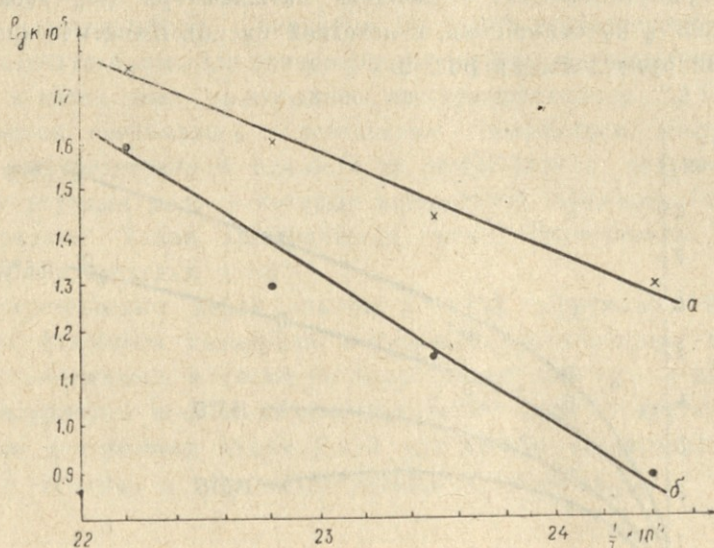


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от температуры.

Таблица 2

Без катализатора		С катализатором	
$E_{\text{граф.}}$ кал/моль	$E_{\text{анал.}}$ кал/моль	$E_{\text{граф.}}$ кал/моль	$E_{\text{анал.}}$ кал/моль
13400,2	13473,05	11437,5	12488,58
	13361,55		12267,62
	13966,84		12349,96
	<u>13600,48</u>		<u>12384,72</u>
$E_{\text{ср.}} = 13500,24$		$E_{\text{ср.}} = 11911,11$	

Значение кислотных чисел в разные моменты реакции позволило проследить за нарастанием молекулярного веса по ходу реакции (рис. 4 и 5).

Малые значения полученных молекулярных весов обязаны, по-видимому, присутствию в смолах низкомолекулярных продуктов, снижающих среднечисловой молекулярный вес. Не исключено также, что в процессе реакции низкомолекулярные продукты оказывают деструктурирующее влияние. Вследствие этого степень поликонденсации на данном этапе должна быть невелика. Если обозначить через P степень завершенности реакции (доля функциональных групп, прореагировавших за время t), тогда степень поликонденсации выразится как $\frac{1}{1-P}$.

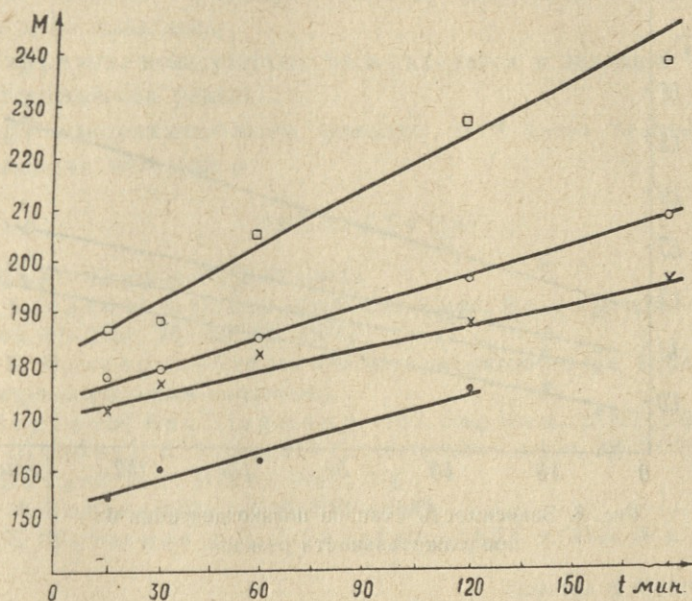


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса смолы от продолжительности реакции.

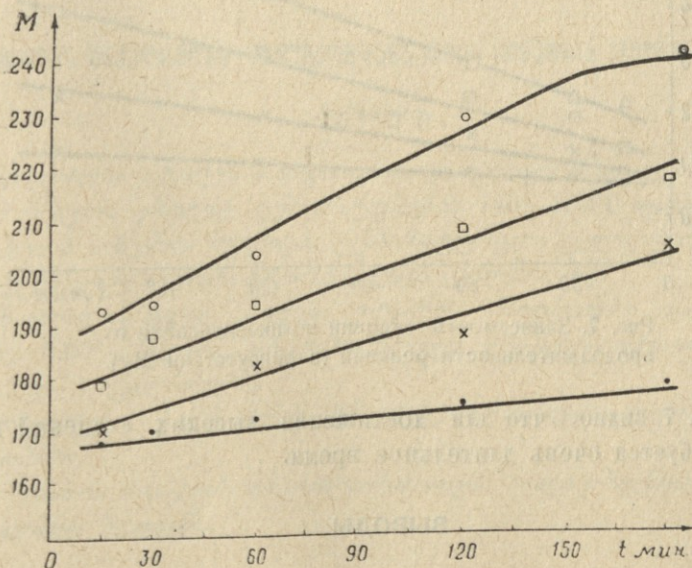


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса смолы от продолжительности реакции (для реакции в присутствии Mg).

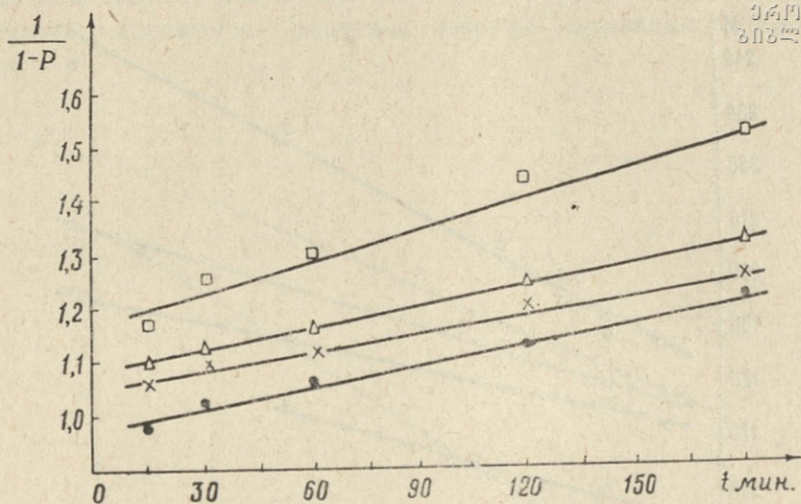


Рис. 6. Зависимость степени поликонденсации от продолжительности реакции.

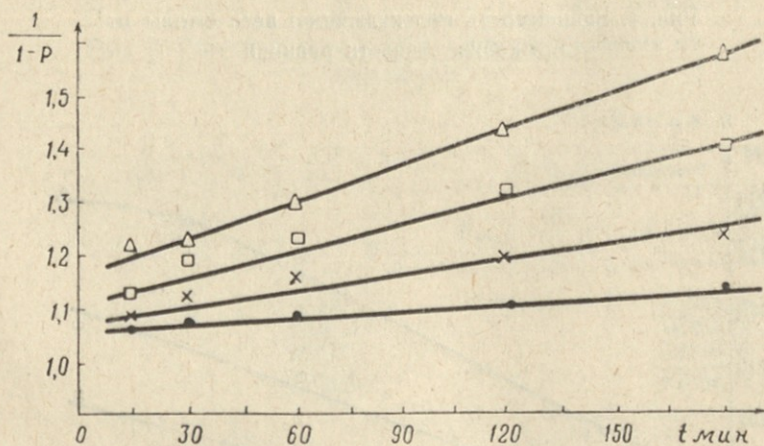


Рис. 7. Зависимость степени поликонденсации от продолжительности реакции (в присутствии Mg).

Из рис. 6 и 7 видно, что для достижения высоких степеней поликонденсации требуется очень длительное время.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика поликонденсации эквимолекулярной смеси фталевого ангидрида и глицерина в температурном интервале 140—180°C.
2. Из температурного хода константы скорости реакции рассчитана энергия активации ($E = 13,5 \pm 0,5$ ккал/моль).
3. Изучено влияние добавок Mg на реакцию фталевого ангидрида с

глицерином. Энергия активации реакции, катализированной $E_{кат} = 11,9 \pm 0,5$ ккал/моль.

4. Нарастание молекулярного веса находится в линейной зависимости от продолжительности реакции.

5. При продолжительности реакции до 3 часов величины степени поликонденсации невелики.

ЛИТЕРАТУРА

1. H ö n e l—Kunststoffe, 21,77 (1931).
2. J. Savard et S. Diner—Bull. Soc. Chim., Fr (4-e serie) 51—52, 597 (1932).
3. H ö n e l—Ibid., 76, 105, 132 (1931).
4. Б. В. Максоров—Вопросы изоляции в электротехнике (труды конференции по электронизирующим материалам).
5. K i e n l e and S c h i l i n g m a n n—Ind. Eng. chem., 25,971 (1933)
6. И. Шайбер и К. Зендинг—Искусственные смолы, 205 (1933).
7. I. Savard et S. Diner—Ibid., 614
8. А. И. Коган—ЖПХ, т. X, 6, 1070 (1936)
9. Е. Е. Школьман и И. И. Зейдлер — ЖПХ, т. XXIII, № 1, 81 (1950).

Кафедра физической химии
 (Поступило в редакцию 9.III.1966).

3. კოკოჩავშილი.
 ლ. სავიანშილი, ჭ. გუგუაძე

ფტალის ანჰიდრიდის პოლიკონდენსაციის კინეტიკა გლიცერინთან

რეზიუმე

შესწავლილია ფტალის ანჰიდრიდისა და გლიცერინის ეკვიმომოლექულური ნარევის რეაქციის კინეტიკა ტემპერატურების 140—180°C ფარგლებში.

რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ტემპერატურული ცვლილებიდან განსაზღვრულია აქტივაციის ენერგია ($E = 13,5 \pm 0,5$ კკალ/მოლზე).

შესწავლილია Mg-ის გავლენა ფტალის ანჰიდრიდისა და გლიცერინის რეაქციაზე. 0,03% Mg-ით კატალიზირებული რეაქციის აქტივაციის ენერგია $E_{კატ.} = 11,9 \pm 0,5$ კკალ/მოლზე.

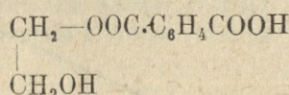
მოლეკულური წონის ზრდა წრფივად არის დამოკიდებული რეაქციის ხანგრძლიობაზე.

სამი საათის რეაქციის ხანგრძლიობისათვის პოლიკონდენსაციის ხარისხი მცირე სიდიდეს შეადგენს.

В. И. КОКОЧАШВИЛИ,
Л. М. СЕПИАШВИЛИ, М. К. БАГДАДЛИШВИЛИ

КИНЕТИКА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ФТАЛЕВОГО АНГИДРИДА С ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Как и в случае реакции фталевого ангидрида с глицерином, в начальной стадии взаимодействия этиленгликоля и фталевого ангидрида имеет место резкое снижение кислотности смеси [1]. Из начальных продуктов Хонелю удалось выделить в кристаллическом виде кислый эфир такого состава:



Во второй стадии процесса может идти удлинение цепей подобных сложных эфиров, или же, как и в случае глицерина, образование циклических полиэфиров за счет реакции между конечными спиртовыми и карбоксильными группами в молекуле. В последнем случае кинетика процесса должна описываться уравнением мономолекулярной реакции. Однако исследованиями Хонеля показано, что реакция не идет мономолекулярным путем, и, таким образом, образование циклического полиэфира не происходит.

Согласно Карозерсу [2], в результате реакции этерификации между фталевым ангидридом и гликолем образуются молекулы типа $\text{H}(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO})_n(\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH})$, где $n = 8-25$ и зависит от способа получения полиэфира.

Кинли и Ховой [3] изучили процесс смолообразования гликолево-фталевых смесей при разных температурах. Согласно их данным, единственным низкомолекулярным летучим продуктом при этой реакции является вода.

Подробное исследование кинетики реакции взаимодействия фталевого ангидрида с этиленгликолем при температуре 160°C проведено А. И. Коганом [4]. Им изучен процесс смолообразования трех смесей состава 1,5:1; 1:1; и 1:1,5 (гликоль—фталевый ангидрид). Значения молекулярных весов после 200 часов нагрева (т. е. в конце процесса смолообразования) составляли 449, 686 и 336 соответственно. Эти величины гораздо ниже соответствующих цифр, имеющихсся в литературе. Однако после



очистки смол от низкомолекулярных продуктов (от избытка фталевого ангидрида и гликоля и воды) А. И. Коганом были получены величины молекулярных весов, равные 940, 1360, 920 соответственно.

При любых соотношениях компонентов кинетика реакции описывалась уравнением бимолекулярной реакции.

Е. Е. Школьманом [5] исследована начальная стадия взаимодействия фталевого ангидрида и этиленгликоля и показано, что при этом дегидратация гидроксильных групп не происходит. Температурный коэффициент реакции (в интервале 140–160°C) составляет 1,454, а энергия активации равна 13240 ± 240 кал/моль.

Нами изучалась кинетика ранней стадии (продолжительность реакции до 3 часов) взаимодействия эквимолекулярной смеси фталевого ангидрида с этиленгликолем в температурном интервале 140–180°C.

Техника проведения опытов и использованная в работе аппаратура

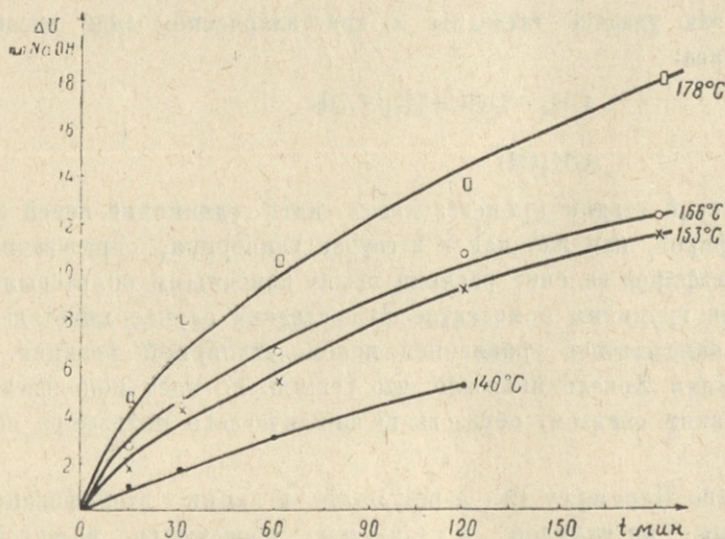


Рис. 1. Кинетические кривые реакции взаимодействия фталевого ангидрида с этиленгликолем.

аналогичны применявшимся при реакции фталевого ангидрида с глицерином.

За ходом реакции велось наблюдение по изменению кислотного числа реакционной смеси. Кинетические кривые реакции взаимодействия фталевого ангидрида с этиленгликолем приведены на рис. 1.

Аналогичные опыты были проведены со смесями фталевого ангидрида с этиленгликолем в присутствии Mg в качестве катализатора, взятого в количестве 1% по отношению к исходной смеси.

Константы скорости реакции вычислялись по уравнению бимолекулярной реакции. Полученные величины сведены в таблицу 1.

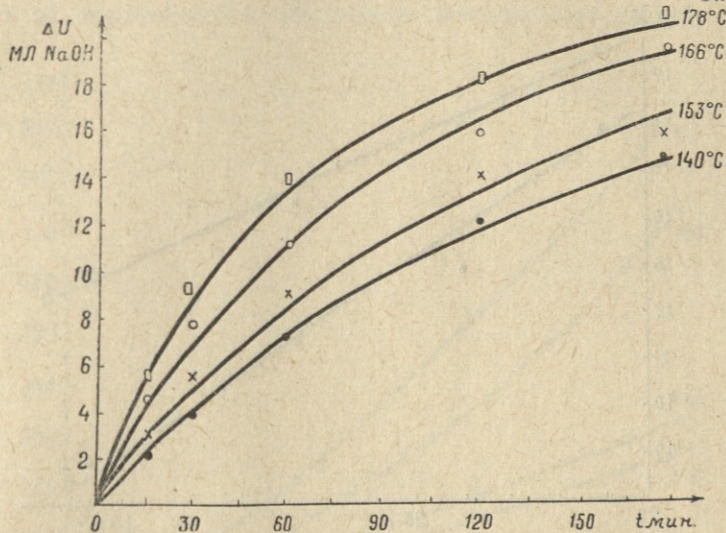


Рис. 2. Кинетические кривые реакции взаимодействия фталевого ангидрида с этиленгликолем в присутствии Mg.

Таблица № 1

Температура °C	К. моль ⁻¹ мин. ⁻¹ для некатализируемой реакции	К. моль ⁻¹ мин. ⁻¹ для реакции в присутствии Mg
140	7,8 · 10 ⁻⁵	20,9 · 10 ⁻⁵
153	14,4 · 10 ⁻⁵	28,2 · 10 ⁻⁵
166	20,0 · 10 ⁻⁵	41,0 · 10 ⁻⁵
178	38,7 · 10 ⁻⁵	57,9 · 10 ⁻⁵

Из температурного хода константы скорости реакции были определены величины энергии активации графическим методом (рис. 3: а—для некатализируемой реакции, б—для катализируемой).

Величины энергий активации были рассчитаны также аналитически по уравнению Аррениуса. Значения энергий активации приводятся в таблице 2.

Таблица 2

Без катализатора		С катализатором	
Е _{граф.}	Е _{анал.}	Е _{граф.}	Е _{анал.}
кал/моль	кал/моль	кал/моль	кал/моль
16507,25	16490,01	10071,50	10811,10
	15600,25		11043,02
	15105,14		11310,50
	15731,8		11054,87
Е _{ср.} = 16169,55		Е _{ср.} = 10563,18	

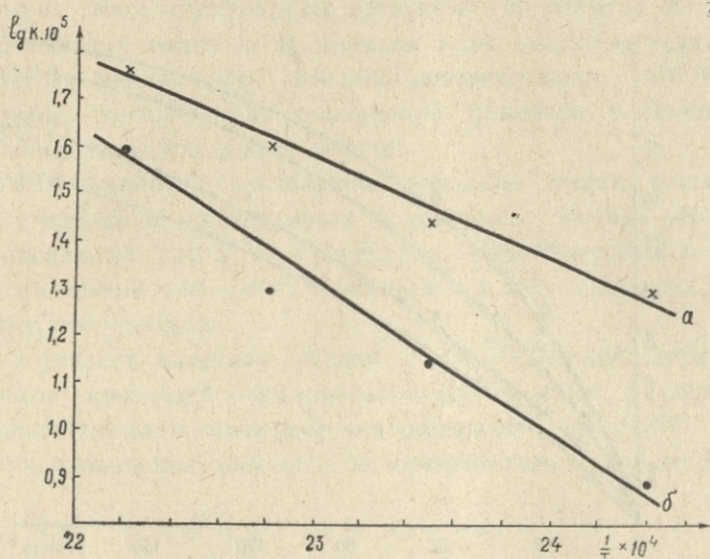


Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции от температуры.

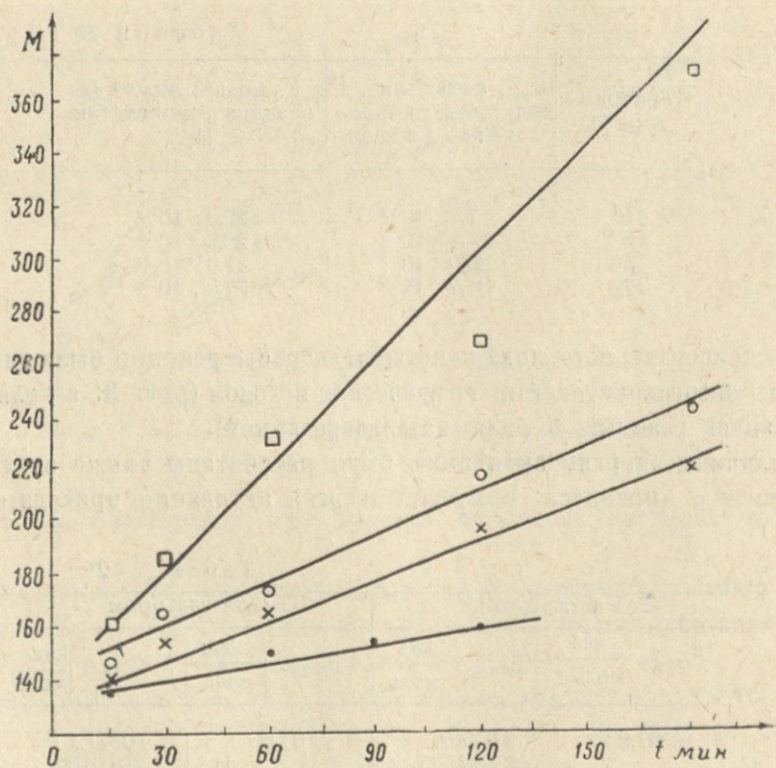


Рис. 4. Зависимость молекулярного веса смолы от продолжительности реакции.

Значение кислотных чисел в разные моменты реакции позволило проследить за нарастанием молекулярного веса по ходу реакции (рис. 4,5).

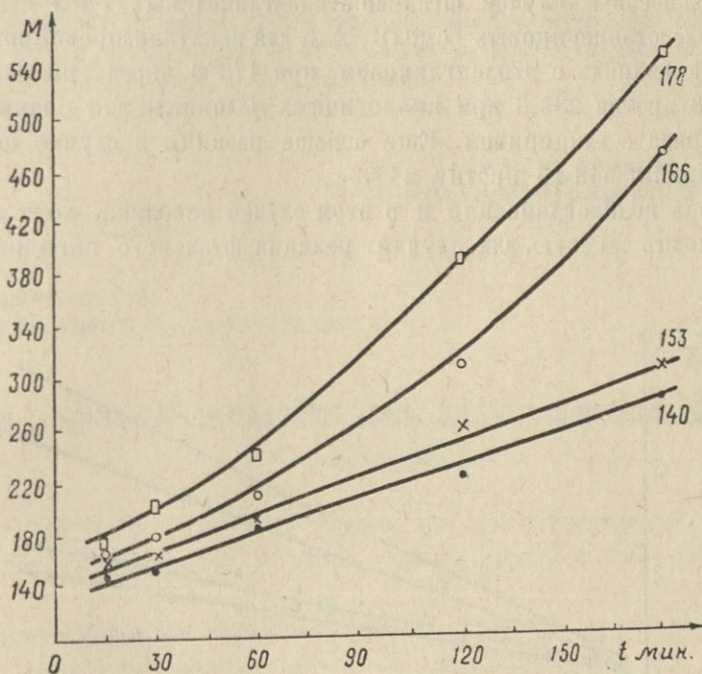


Рис. 5. Зависимость молекулярного веса смолы от продолжительности реакции (в присутствии Mg).

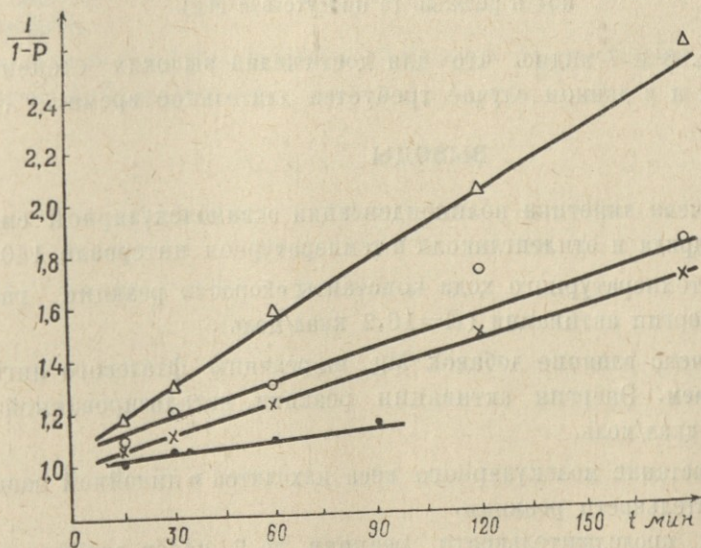


Рис. 6. Зависимость степени поликонденсации от продолжительности реакции.



Как и в случае реакции фталевого ангидрида с глицерином, здесь получены низкие значения молекулярных весов (хотя значения молекулярных весов в случае фталено-этиленгликолевых смол выше, чем в случае фталеноглицериновых смол): M_{max} для некатализируемой реакции фталевого ангидрида с этиленгликолем при 178°C через три часа составляет 375,93 против 239,6 при аналогичных условиях для реакции фталевого ангидрида с глицерином. Еще больше разница в случае катализируемой реакции: 548,15 против 247,9.

Степень поликонденсации и в этом случае невелика, хотя значительно превосходит таковую для случая реакции фталевого ангидрида с глицерином.

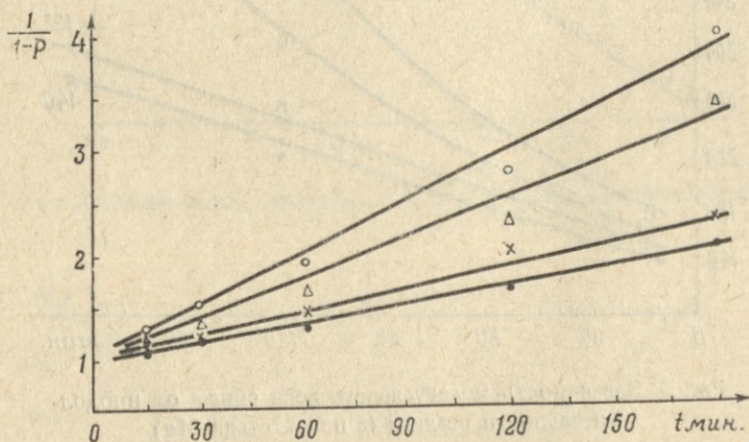


Рис. 7. Зависимость степени поликонденсации от продолжительности реакции (в присутствии Mg).

Из рис. 6 и 7 видно, что для достижения высоких степеней поликонденсации и в данном случае требуется длительное время.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика поликонденсации эквимолекулярной смеси фталевого ангидрида и этиленгликоля в температурном интервале $140-180^\circ\text{C}$.
2. Из температурного хода константы скорости реакции рассчитана величина энергии активации ($E=16,2$ ккал/моль).
3. Изучено влияние добавок Mg на реакцию фталевого ангидрида с этиленгликолем. Энергия активации реакции, катализируемой 1% Mg $E_{кат.}=10,6$ ккал/моль.
4. Нарастание молекулярного веса находится в линейной зависимости от продолжительности реакции.
5. При продолжительности реакции до 3 часов величины степени поликонденсации невелики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Honël—Kunststoffe, 21,76 (1931)
2. R. H. Kienle and A. G. Hovey—J. Am. Chem. Soc., 52, 3636 (1930)
3. W. H. Carothers and Y. D. Arvin—J. Am. Chem. Soc., 51, 2568 (1929).
4. А. И. Коган—ЖПХ, т. X, 5, 900 (1937).
5. Е. Е. Школьман—ЖПХ, т. XXV, 1, 71 (1952).

Кафедра физической химии
(Поступило в редакцию 15. III. 1966).

მ. კოკოჩავშილი,
ლ. სეფიაშვილი, მ. ბაღდადლიშვილი

ფტალის ანჰიდრიდის პოლიკონდენსაციის კინეტიკა ეთილენგლიკოლთან რეზიუმე

შესწავლილია ფტალის ანჰიდრიდისა და ეთილენგლიკოლის ეკვიმოლექულური ნარევის რეაქციის კინეტიკა ტემპერატურების 140—180°C ფარგლებში.

რეაქციის სიჩქარის მუდმივას ტემპერატურული ცვლილებიდან განსაზღვრულია აქტივაციის ენერგია ($E=16,2$ კკალ/მოლზე).

შესწავლილია Mg-ის გავლენა ფტალის ანჰიდრიდისა და ეთილენგლიკოლის რეაქციაზე. 1% Mg-ით კატალიზირებული რეაქციის აქტივაციის ენერგია E კატ. = 10.6 კკალ/მოლზე.

მოლექულური წონის ზრდა წრფივად არის დამოკიდებული რეაქციის ხანგრძლიობაზე.

სამი საათის რეაქციის ხანგრძლიობისათვის პოლიკონდენსაციის ხარისხი მცირე სიდიდეს შეადგენს.

В. И. КОКОЧАШВИЛИ, Л. М. СЕПИАШВИЛИ

К КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ МЕНШУТКИНА В РАЗЛИЧНЫХ СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

Реакции между галоидалкилами и третичными аминами, часто называемые реакциями Меншуткина, по имени первого исследователя, занимавшегося их систематическим изучением [1], интересны в связи с отчетливым влиянием растворителя на скорость их протекания.

Реакции указанного типа относятся к числу „медленных“, т. е. характеризуются низкими значениями вероятностного фактора ($P \approx 10^{-6}$ — 10^{-10}), чем возбуждают к себе особый интерес в кинетическом отношении.

Существуют различные точки зрения на природу и механизм влияния растворителя на реакции типа Меншуткина.

Представление о росте скорости реакции с увеличением диэлектрической постоянной среды [2] оправдывается лишь в незначительном ряде случаев.

Подобная закономерность наблюдалась Степуховичем с сотрудниками [3] в случае реакции между диэтиланилином и бромистым этилом в средах первичных спиртов нормального строения от C_1 до C_8 . Снижение энергии активации с переходом к более сложным спиртам авторы объясняют эффектом сольватации при образовании активированного комплекса реакции [4].

А. К. Петрачков и В. А. Гольцшмидт [5], рассматривая растворитель в качестве катализатора, его катализирующее действие объясняют химическим взаимодействием, в частности—образованием неустойчивых сольватов (комплексов) между молекулами исходных веществ и молекулами растворителя.

Таким образом, с одной стороны, растворитель вступает в химическое взаимодействие с реагирующими молекулами, а с другой—выступает в роли среды с определенными физическими свойствами, влияющими на протекание реакции.

Опытами Петраčkова и Гольцшмидта [5] установлено, что активные растворители оказывают влияние на кинетику реакций Н. А. Меншуткина не только в растворах, но и в газовой фазе.

Авторами была исследована кинетика реакции между газообразными триэтиламином и йодистым метилом. При этом было установлено, что до-



бавки в газовую фазу паров ацетона увеличивают скорость реакции в определенных условиях более чем в семь раз.

Данные, которыми располагает на сегодняшний день химическая кинетика, недостаточны для создания единой теории, описывающей влияние растворителя на скорость реакций в растворах, поэтому необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики нескольких реакций типа Меншуткина в различных спиртовых средах. В работе произведено также сравнение скоростей различных реакций в одном и том же растворителе.

Изучены реакции между триэтиламином и йодистыми метилом и этилом, хлористыми *n*-пропилом, изо-пропилом, бутилом, изоамилом и гексилем в метиловом, этиловом, изопропиловом, изобутиловом, *n*-бутиловом, изоамиловом и *n*-амиловом спиртах.

Опыты проводились при температурах 70°, 80° и 90°C. Для опытов использовались продажные реактивы триэтиламина, галоидалкилов и спиртов, подвергавшиеся необходимой предварительной очистке.

3 мл эквимолекулярной смеси триэтиламина и соответствующего галоидалкила растворялись в 10 мл растворителя. В тех случаях, когда температура опыта была ниже температуры кипения растворителя, опыты ставились в пробирках с протертыми пробками. При температурах, превышавших температуру кипения растворителя, опыты проводились в запаянных пробирках большого размера (~ 60 см³).

Одновременно ставилось по 3 параллельных опыта. Пробирки с реакционной смесью помещались в водяной термостат; через определенные промежутки времени (20, 40 и 60 мин.) пробирки извлекались из термостата и для приостановки реакции погружались в ледяную воду.

В случае реакций триэтиламина с йодистыми метилом и этилом равновесие целиком сдвинуто в сторону четвертичной аммониевой соли [6]. Так как образующиеся при этом соли хорошо растворимы в воде и, отчасти, в спиртах, в пробирки после охлаждения добавлялась холодная (ледяная) дистиллированная вода до полного растворения осадков и по методу Фольгарда определялись количества образовавшейся четырехзамещенной соли.

В остальных случаях количества образовавшихся солей определялись меркурометрическим титрованием.

Расчет констант скоростей реакций показал, что все изученные реакции протекают с вероятностными факторами порядка 10⁻⁶.

Из температурного хода констант скоростей реакций были рассчитаны величины энергии активации (см таблицу 1).

Во всех случаях наблюдалось снижение величины энергии активации при переходе к более сложным спиртам. Лишь в случае амилового и изоамилового спиртов имеет место аномальный рост энергии активации. Усложнение молекулы галоидалкила вызывает рост энергии активации, соответ-



№№	Реакция	Свойство	Р а с т в о р и т е л ь						
			CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	изо-C ₃ H ₇ OH	н-C ₄ H ₉ OH	изо-C ₄ H ₉ OH	н-C ₅ H ₁₁ OH	изо-C ₅ H ₁₁ OH
1	CH ₃ J+(C ₂ H ₅) ₃ N	E кал E' кал (E'-E) кал	4553,1 20680 16126,9	4086,7 20760 16673,3	3810,9 20850 17039,1	2722,1 21040 1817,9	2332,9 21070 18687,1	4117,8	5491,8
2	C ₂ H ₅ J+(C ₂ H ₅) ₃ N	E кал E' кал (E'-E) кал	5197,9 21160 15962,1	4117,5 21270 17152,5	3637,0 21350 17713	3089,0 21540 18451	2598,6 21580 18961,4	4419,5	5832,2
3	изо-C ₃ H ₇ Cl+ (C ₂ H ₅) ₃ N	E кал E' кал (E'-E) кал	8335,0 21470 13135	4784,3 21482 16697,7	4117,3 21550 17432,7	3202,4 21580 18377,6	2745,7 21583 18837,3	5082,8	6098,4
4	н-C ₄ H ₉ Cl+ (C ₂ H ₅) ₃ N	E кал E' кал (E'-E) кал	8492,63 21700 13207,37	5672,2 21790 16117,8	5317,8 21830 16512,2	3645,6 21870 18224,4	3376,4 21890 18514,6	5718,0	8405,4
5	C ₄ H ₉ Cl+ (C ₂ H ₅) ₃ N	E кал E' кал (E'-E) кал	9414,0 22150 12736	7320,0 22170 14850	5636,1 22470 16833,9	4431,5 22510 18078,5	3949,0 22670 18726	8225,4	13725,3
6	изо-C ₃ H ₇ Cl+ (C ₂ H ₅) ₃ N	E кал E' кал (E'-E) кал	11078,7 21170 9091,3	9413,9 21610 12196,1	6647,2 22130 10482,8	5539,0 22230 16690,6	4985,4 22570 17584,6	12169,5	14075,0
7	C ₄ H ₉ Cl+ (C ₂ H ₅) ₃ N	E кал E' кал (E'-E) кал	13234,8 23570 10335,2	11895,0 23570 11675	10065,0 23990 13925	9607,5 24010 14402,5	8235,5 24170 15934,5	15510,2	18900,4



ствующей реакции в одном и том же растворителе. Все изученные реакции протекают с низкими значениями энергии активации.

Если вслед за Мельвин-Хьюзом [2] принимать за истинное значение энергии активации E' величину, рассчитываемую по формуле

$$K = \frac{N_0}{1000} \sigma_{1,2}^2 \left\{ 8\pi RT \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right\}^{1/2} \cdot e^{-E'/RT}, \quad (1)$$

то разность $E' - E_{0n}$ будет служить количественной мерой взаимодействия растворителя с активными составляющими системы (исходными молекулами и активным комплексом).

Как видно из таблицы 1, величина $E' - E_{0n}$ возрастает при переходе к более сложным спиртам.

Предположение, что отклонение от нормальной величины энергии активации вызывается взаимодействием диполей одного из реагентов и растворителя в среде с неизменной диэлектрической постоянной D [2], дало удовлетворительные результаты лишь в случае реакции триэтиламина с йодистым метилом (см. таблицу 2).

Таблица 2

Растворитель	E кал	$\frac{2\mu_1\mu_2}{Dr_0^3} N_0$ кал	$E + \frac{2\mu_1\mu_2}{Dr_0^3} N_0$ кал
Метилловый спирт	4553,1	176,8	4729,9
Этиловый спирт	4086,7	321,7	4408,4
Изопропиловый спирт	3810,9	528,5	4339,4
Бутиловый спирт	2722,1	939,3	3661,4
Изобутиловый спирт	2382,9	1352,0	3734,9

Величины $\frac{2\mu_1\mu_2}{Dr_0^3} N_0$, приведенные в таблице 2, где μ_1 — дипольный момент одного из реагентов, μ_2 — дипольный момент растворителя, r_0 — расстояние между молекулами в момент равновесия, N_0 — число Авогадро, получены с использованием литературных значений величин дипольных моментов [7] и диэлектрических постоянных [8].

Как видно из таблицы 2, учёт величины $\frac{2\mu_1\mu_2}{Dr_0^3} N_0$ приводит к одинаковой величине энергии активации реакции триэтиламина с йодистым метилом ($4,2 \pm 0,5$ ккал/моль) в среде различных спиртов.

Однако в случае других реакций подобная картина не наблюдалась. Знание констант скоростей и величин энергии активации позволило нам рассчитать энтропии активации изученных реакций по формуле:

$$\Delta S = 2,303 \left[\lg K - \lg e \frac{kT}{h} \right] + \frac{E_{0n}}{T}$$

Как видно из данных таблицы 3, абсолютная величина энтропии активации регулярно уменьшается с усложнением молекулы растворителя.

Таблица 3

Реакция	$\text{CH}_3\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$		$\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$		изо- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$		н- $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$		$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$		изо- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$		$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	
	ΔS	$\lg e^{\Delta S/R}$	ΔS	$\lg e^{\Delta S/R}$	ΔS	$\lg e^{\Delta S/R}$	ΔS	$\lg e^{\Delta S/R}$	ΔS	$\lg e^{\Delta S/R}$	ΔS	$\lg e^{\Delta S/R}$	ΔS	$\lg e^{\Delta S/R}$
1. Метилловый спирт	-89,5	-19,56	-87,1	-19,04	-86,84	-18,58	-69,71	-15,24	-64,9	-14,19	-58,97	-12,89	-47,56	-10,18
2. Этиловый спирт	-90,78	-19,85	-87,7	-19,17	-87,3	-19,08	-72,60	-15,88	-67,2	-14,69	-64,40	-14,08	-52,84	-11,54
3. Изо-пропиловый спирт	-92,74	-20,27	-88,79	-19,40	-87,98	-19,25	-74,13	-16,27	-77,9	-17,02	-70,45	-15,40	-58,51	-12,79
4. Н-бутиловый спирт	-93,15	-20,35	-89,60	-19,58	-88,22	-19,29	-76,35	-16,65	-85,0	-18,58	-75,03	-16,40	-60,46	-13,21
5. Изо-бутиловый спирт	-93,87	-20,51	-91,70	-20,00	-88,69	-19,38	-77,69	-16,98	-85,1	-18,60	-83,72	-18,30	-62,86	-13,74

Примечание. Приведенные данные относятся к температуре 70°C.



По-видимому, с удлинением радикала молекулы спирта степенные затруднения в реакции увеличиваются и стерические факторы ($\lg e^{4S/R}$) уменьшаются, а активированный комплекс приобретает все более упорядоченную и, следовательно, менее вероятную структуру [3].

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние первичных спиртов от C_1 до C_6 при различных температурах на примере реакций типа Меншуткина.
2. Энергия активации уменьшается с ростом длины цепи спирта. Величина энергии активации достигает аномально высоких значений в среде амилового и изоамилового спиртов.
3. Энтропия активации реакции уменьшается с ростом радикала спирта.
4. Изучено влияние радикала галоидалкила на кинетику реакции. Удлинение радикала галоидалкила вызывает рост энергии активации. Соответственно возрастает и энтропия активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Меншуткин—ЖРФХО, 22, 346, 1890; 27, 96, 137, 1895; 29, 444, 457, 616, 1897; 30, 232, 242, 1898; 32, 45, 1900; 34, 610, 1930; 38, 3, 1906; 39, 102, 1907.
2. Г. Мельвин-Хьюз—Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, М., 1938.
3. А. Д. Степухович, Н. И. Лапшова, Т. Д. Ефимова—ЖФХ, 35, 2532, 1961.
4. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг—Теория абсолютных скоростей реакций, ГНИЛМ, 1948.
5. Ф. А. Петрачков, В. А. Гольцшмидт—ЖФХ, 28, 1213, 1954.
6. Н. G. Grimm, H. Ruf, H. Wolff—Zs. phys. Chem., 1313, 301, 1931.
7. О. А. Осипов, В. И. Минкин, Ю. Б. Клетеник—Справочник по дипольным моментам, Издательство Ростовского Университета, 1961.
8. Landolt—Börnstein—Physikalisch-chemische Tabellen, 6 изд., т. 1, ч. 3, 1951.

Кафедра физической химии
(Поступило в редакцию 21. III. 1966)

გ. კოკოჩაშვილი, ლ. სეფიაშვილი

მეცნიერების აკადემიის ქიმიკის სხვადასხვა სპირტის პირველი

რეზიუმე

შესწავლილია C_1 -დან C_6 -მდე პირველი სპირტების გავლენა სხვადასხვა ტემპერატურაზე მენშუტკინის რეაქციების კინეტიკაზე.

აქტივაციის ენერგია სპირტის ჯაჭვის ზრდის პარალელურად მცირდება.

აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობა ანომალურად დიდ სიდიდეს აღწევს ანოლისა და იზოამილის სპირტების არეში.

რეაქციის აქტივაციის ენტროპია მცირდება სპირტის რადიკალის ზრდასთან ერთად.

შესწავლილია ჰალოგენაერთის რადიკალის გავლენა რეაქციის კინეტიკაზე. ჰალოგენაერთის რადიკალის სიგრძის ზრდასთან ერთად იზრდება აქტივაციის ენერჯია. შესაბამისად იზრდება აქტივაციის ენტროპიაც.

მ. ბრიგოლია, ზ. ციციშვილი

ბენზოლისა და ნ-ჰეპანის ორთქლის აღსკვნიის კინეტიკა X გვიის სინთეზურ ცეოლითაზე

დიდი ხანია მკვლევართა ყურადღებას იპყრობს ბუნებრივი და სინთეზური ცეოლითები. მათი აღსკვნიული თვისებების შესწავლას მრავალი შრომა მიეძღვნა. ბუნებრივი ცეოლითების საბადოები შედარებით იშვიათია და ღარიბი, რის გამოც დიდი მნიშვნელობა ენიჭება სინთეზური ცეოლითების მიღებას.

უკანასკნელ წლებში ძლიერ გაიზარდა ინტერესი ამ სორბენტებისადმი. დეჰიდრატირებულ ცეოლითებს ახასიათებს ერთგვაროვანი ფორები, რაც მათი ფართო გამოყენების საშუალებას იძლევა. განსაკუთრებით აღსანიშნავია A, X და Y ტიპის ცეოლითების გამოყენება გაზების დაცილებაში, ღრმა გასუფთავებასა და გაწრობაში.

კრისტალური ალუმოსილიკატების—ცეოლითების კატალიზური თვისებების შესწავლით გამოკვლეულია, რომ ცეოლითებიდან შეიძლება მიღებულ იქნეს მაღალეფექტური კატალიზატორები მთელი რიგი პროცესისათვის. იონური მიმოცვლის გზით ცეოლითის მოდიფიცირების შესაძლებლობა მათ დადასტურებს პერსპექტიულს ხდის ახალი კატალიზური რეაქციების განხორციელებისათვის.

A, X და Y ტიპის სინთეზური ცეოლითები სრულად ჰიდრატირებული სახით წარმოადგენს მთლიან კრისტალურ ნივთიერებას მყარი, ალუმოსილიკატური ჩონჩხით. დეჰიდრატაციის შედეგად ცეოლითის კრისტალებში წარმოიქმნება სიცარიელე ან ღრუები, ყოველი ტიპის ცეოლითისათვის მკაცრად განსაზღვრული ზომებით [1].

ამ ახალ წვრილფორიან სორბენტებს ე. წ. „მოლეკულურ საცრებს“ ახასიათებს მაღალი სელექტიური თვისებები და განსხვავდება ბუნებრივი ცეოლითებისაგან უფრო ერთგვაროვანი ფორიანი სტრუქტურით. უკანასკნელი გარემოება მათ ხდის კვლევისათვის მეტად საინტერესო ობიექტად. საინტერესოა ცეოლითებზე სხვადასხვა ნივთიერებათა ორთქლების სორბციის კინეტიკის შესწავლა.

მიუხედავად იმისა, რომ უკანასკნელ ხანებში საკმაოდ დიდი რიცხვი შრომებისა მიძღვნილია ცეოლითების სორბციული თვისებების შესწავლისადმი, ცეოლითებზე სორბციის კინეტიკა გაშუქებულია მცირედ.

სორბციის კინეტიკის დარგში შესრულებული შრომების დაწვრილებითი მიმოხილვა მოცემულია დ. პ. ტიმოფეევის მონოგრაფიაში [2].



ცეოლითებზე გაზებისა და ორთქლების სორბციის კინეტიკას მრავალი თავისებურება აქტიურ ნახშირზე, სილიკაგელზე და სხვა ადსორბენტებზე სორბციის კინეტიკასთან შედარებით. მთავარი თავისებურებაა სორბციის კინეტიკის დიდი მგრძობიარება სორბციის მოლეკულის ზომისადმი. ამის მიზეზია ის, რომ ფორებში შესასვლელების („ფანჯრების“) ზომა ძალიან მცირეა, თითქმის ტოლია და ზოგ შემთხვევაში ნაკლებიც არის გაზის მოლეკულის ზომასთან შედარებით. ამის გამო დიფუზიის კოეფიციენტები და აქტივაციის ენერგია ხხვადასხვა ნივთიერებისათვის მერყეობს საკმაოდ ფართო ზღვრებში.

ცეოლითებზე სორბციის სიჩქარეზე მრავალი ფაქტორი მოქმედებს, რომელთაგან დიდი მნიშვნელობა აქვს მოლეკულის ზომას სორბენტის ფორებში შესასვლელი ხვრელების ზომასთან შედარებით. დიდი მნიშვნელობა აქვს მოლეკულის ფორმას და არა მის მოლურ მოცულობას. მაგალითად, ნ-ჰექტანი, რომლის მოლური მოცულობაა 145 სმ³/მოლზე, სორბირდება 5 Å მოლეკულურ საცერზე, ხოლო იზობუტანი, რომლის მოლური მოცულობაა 96 სმ³/მოლზე, ე. ი. 1.5-ჯერ ნაკლები, არ სორბირდება.

შმიდტმა შეისწავლა ბუნებრივი ცეოლითის—შაბაზიტის სორბციული თვისებები. დაადგინა, რომ სორბციის სიდიდე შაბაზიტზე პენტანის, ბენზოლის, ეთერისა და აცეტონის შემთხვევაში უმნიშვნელოა [3].

დუბინინისა და მისი თანამშრომლების მიერ ნაჩვენებია, რომ ბენზოლისა და ციკლოჰექსანისათვის მიკროფორების ფანჯრები NaA ცეოლითში შეუღწევადია და სორბცია ამ ნივთიერებათა ორთქლებისა ხდება მხოლოდ გრანულულების წარმოქმნილი მიკროსკოპული კრისტალების გარეგან ზედაპირზე და მათ შორის ნაპარლებში, ე. ი. მეორადფორიან სტრუქტურაში. სორბციული წონასწორობა ბენზოლის შემთხვევაში მყარდება ნელა [4].

ბენზოლის მოლეკულები თავისი ზომისა და ფორმის გამო არ უნდა აღწევდეს A ტიპის ცეოლითების ფორებში, რაც დაადასტურა ნეიმარკისა და თანამშრომლების კვლევის შედეგებმა. ბენზოლის მოლეკულები, რომელთა კრიტიკული ზომა 5 Å⁰-ზე მეტია, არ ადსორბირდება A ტიპის ცეოლითებზე [5].

ტიმოფევის აზრით კრიტიკული ზომა ყოველთვის არ არის საკმარისი მოლეკულის სორბირების უნარის დასახასიათებლად. მაგალითად, დიქლორმეთანს და ტრიქლორმეთანს ერთნაირი კრიტიკული ზომები აქვს, მაგრამ პირველი სორბირდება შაბაზიტზე, ხოლო მეორე არა.

უდანოვისა და სხვა ავტორების შრომებში ნაჩვენებია, რომ x ტიპის ცეოლითების მიერ ბენზოლისა და ნ-ჰექსანის ხსნართა ნარევის ადსორბციის დროს ადგილი აქვს ბენზოლის უპირატეს ადსორბციას მისი მოლეკულის π-ბმის ურთიერთქმედების გამო ცეოლითის არხების იონურ მესერთან. ბენზოლის ადსორბციისათვის ადსორბენტის ხელსაყრელი ბუნების გამო მკვეთრად მუდავნდება ქიმიური ფაქტორი, განსხვავებით 5 Å ცეოლითის შემთხვევისაგან, როდესაც მუდავნდება გეომეტრიული ფაქტორი ხელსაყრელი ნ-ჰექსანისათვის და არახელსაყრელი ბენზოლისათვის [6].

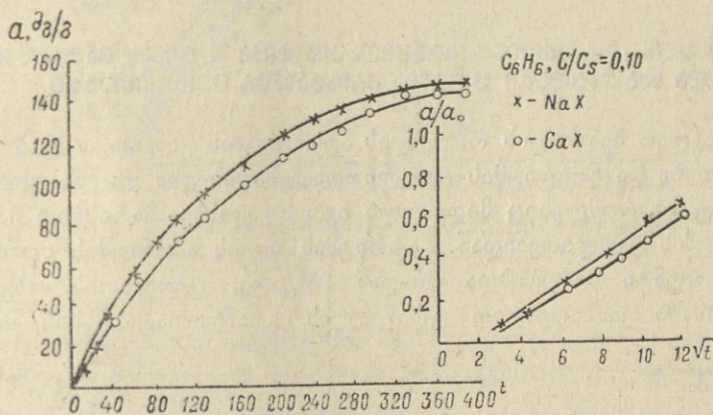
ადრე ჩვენ მიერ შესწავლილია წყლის ორთქლის ადსორბციის კინეტიკა A და X ტიპის ნატრიუმის, კალციუმისა, კალიუმისა და წყალბადური ფორმის ცეოლითებზე [7].

წინამდებარე შრომაში მოცემულია ბენზოლისა და ნ-ჰებტანის ადსორბციის კინეტიკა ჰაერის ნაკადიდან გრანულირებულ და კრისტალურ ცეოლითებზე.

1. ბენზოლის ორთქლის სორბციის კინეტიკა NaX და CaX გრანულირებულ ცეოლითებზე

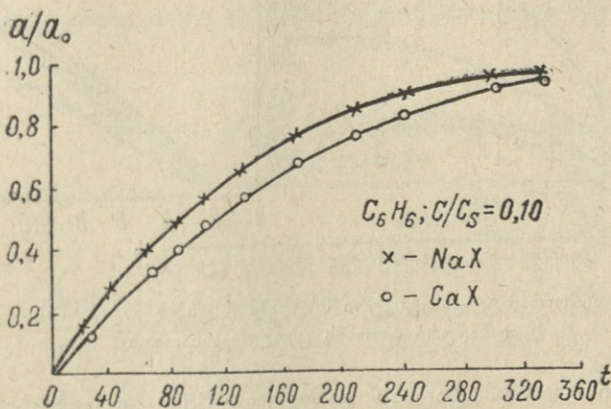
კვლევისათვის ვისარგებლეთ დუბინინს, ჩმუტოვისა და ტოროპოვის დინამიკური დანადგარით.

შევისწავლეთ ბენზოლის ორთქლის ადსორბციის კინეტიკა NaX და CaX გრანულირებულ ცეოლითებზე. ცდებისათვის გამოვიყენეთ ნავთობის მრეწვე-



ნახ. 1. ადსორბციულ-კინეტიკური მრუდები NaX და CaX გრანულირებული ცეოლითებისათვის.

ლობის საკავშირო საკვლევი ინსტიტუტის (ВНИИИП) გორკის საცდელი ბაზის გრანულირებული ცეოლითის ნიმუშები (სერია II-202-136), რომელ-



ნახ. 2. ფარდობითი ადსორბციის დამოკიდებულება დროისაგან NaX და CaX გრანულირებული ცეოლითებისათვის.

თა დეჰიდრატაციას ვახდენდით 350°-ზე ვახურებით. გრანულის დიამეტრი და სიგრძე შეადგენდა 4 მმ-ს. ადსორბციის კინეტიკა შევისწავლეთ $C/C_s = 0,10$



კონცენტრაციის, ჰაერორთქლის ნაკადის კუთრი სიჩქარის $v_3 = 0$ პირობებში. ცდები ჩავატარეთ 25°C ტემპერატურაზე.

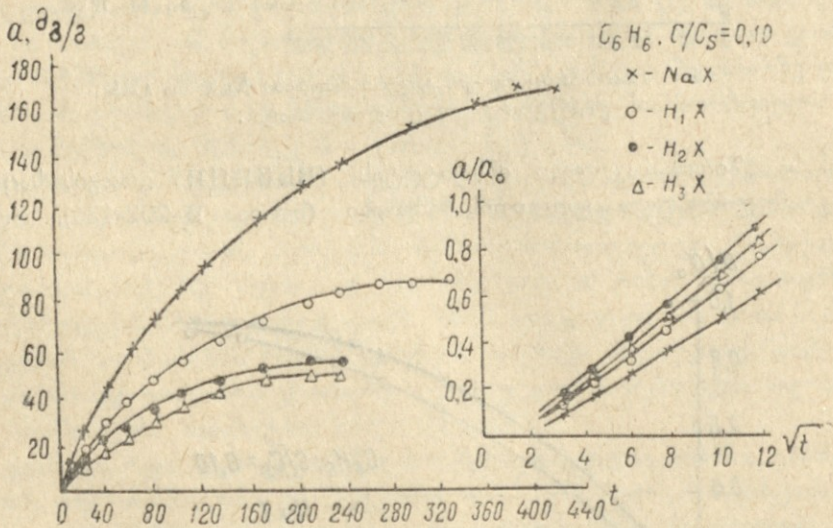
ცდების შედეგები მოცემული გვაქვს

$a = f(t)$, $\frac{a}{a_0} = \varphi(\sqrt{t})$ და $\frac{a}{a_0} = f_1(t)$ დამოკიდებულებების სახით, სადაც a t დროის შესაბამისი აღსორბაციაა, ხოლო a_0 — წონასწორული აღსორბაცია (იხ. ნახ. 1 და 2).

1-ელი და მე-2 ნახაზებიდან ჩანს, რომ ბენზოლის ორთქლის სორბციის კინეტიკის მრუდები გრანულირებულ NaX და CaX ცეოლითებზე ახლოს არის ერთმანეთთან.

2. ბენზოლის ორთქლის სორბციის კინეტიკა X ტიპის ნატრიუმისა და წყალბადური ფორმის კაჩისტალურ ცეოლითებზე

შევისწავლეთ ბენზოლის ორთქლის აღსორბციის კინეტიკა NaX კრისტალურ ცეოლითზე და ნატრიუმის ცეოლითიდან მიღებული წყალბადური ფორმის ცეოლითებზე, რომლებიც მიღებული იყო სხვადასხვა ხარისხით ჩანაცვლებული ამონიუმის ცეოლითებიდან. ნატრიუმის იონის ამონიუმის იონით ჩანაცვლების პროცენტი მერყეობდა 56-დან 75%-დე. ცეოლითის ფხვნილიდან საწნებ ფორმაში ვამზადებდით გრანულებს გრანულიატორების მიმატების

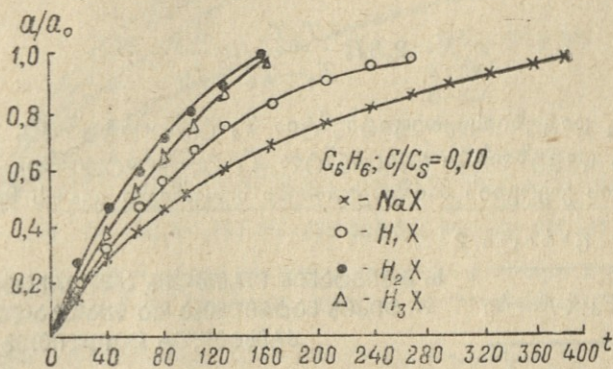


ნახ. 3. აღსორბციულ-კინეტიკურ მრუდები X ტიპის ნატრიუმისა და წყალბადური ფორმის ცეოლითებისათვის.

გარეშე. ნიმუშების დეჰიდრატაციას ვახდენდით 350° -ზე გახურებით. გრანულების სიგრძე და დიამეტრი ერთნაირი იყო, რაც შეადგენდა 6 მმ-ს. ცდები ჩავატარეთ 25 და 30° ტემპერატურაზე. 25° -ზე მიღებული შედეგები მოყვანილი გვაქვს შესაბამის მრუდების სახით მე-3 და მე-4 ნახაზზე.

კინეტიკური მონაცემები ადასტურებს, რომ ნატრიუმის ცეოლითზე ბენზოლის ორთქლი აღსორბირდება უკეთ, ვიდრე წყალბადურ ცეოლითზე. წყალ-

ბაღით ჩანაცვლების ხარისხის გაზრდით ბენზოლის ორთქლის შთანთქმის სიჩქარე მცირდება. ისე, როგორც წყლის ორთქლის შემთხვევაში, სორბციის სიდიდე პროპორციულია დროიდან კვადრატული ფუნქციისა. რაც ადასტურებს სორბციული პროცესის შინაგანი დიფუზიის ხასიათს.



ნახ. 4. ფარდობითი ადსორბციის დამოკიდებულება დროსაგან X ტიპის ნატრიუმისა და წყალბადური ფორმის ცეოლითებისათვის.

ცდის მონაცემების საფუძველზე გამოვთვალეთ დიფუზიის ეფექტური კოეფიციენტები ტიმოფევის მეთოდით. ვისარგებლეთ ფორმულით:

$$D_e = K \frac{R^2}{\pi^2 \cdot t_{0,5}}$$

სადაც K კოეფიციენტი, რომელიც დამოკიდებულია გრანულის სიგრძისა და რადიუსის (R) ფარდობისაგან და ბიოს კოეფიციენტისაგან, $t_{0,5}$ დროა, რომელიც საჭიროა ადსორბციული მოცულობის ნახევრის შესავსებად.

დიფუზიის კოეფიციენტების მნიშვნელობები მოყვანილი გვაქვს 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

ბენზოლის ორთქლის დიფუზიის საშუალო ეფექტური კოეფიციენტები

ცეოლითი	C/C _s	De · 10 ⁷ სმ ² /სეკ.	
		25°C	30°C
NaX (კორკის საცდელი ბაზა, სერია II-202-98)	0,10	5,2	7,0
H ₁ X (Na ⁺ -ის 56% ჩანაცვლებულია NH ₄ ⁺ -ით)	0,10	7,0	10,1
H ₂ X (Na ⁺ -ის 65% ჩანაცვლებულია NH ₄ ⁺ -ით)	0,10	9,0	11,8
H ₃ X (Na ⁺ -ის 75% ჩანაცვლებულია NH ₄ ⁺ -ით)	0,10	8,3	9,5

დიფუზიის კოეფიციენტები 30°-ზე აღემატება დიფუზიის კოეფიციენტებს 25°-ზე, რაც დიფუზიის აქტივირებული ხასიათის მაჩვენებელია.



როგორც ჩვენ მიერ მიღებული შედეგებიდან ჩანს, დიფუზიის კინეტიკა ცენტრი გრანულირებულ NaX ცეოლითზე გაცილებით ნაკლებია ($2,4 \cdot 10^{-4}$ სმ²/სეკ.) კრისტალურ NaX ცეოლითთან შედარებით ($5,2 \cdot 10^{-7}$ სმ²/სეკ.).

გავიანგარიშეთ დიფუზიის კოეფიციენტები ორ სხვადასხვა ტემპერატურაზე და გამოვთვალეთ აქტივაციის ენერგია შემდეგი ფორმულით:

$$E = 2,3R \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{D_2}{D_1}$$

სადაც D_1 დიფუზიის კოეფიციენტი T_2 ტემპერატურაზე,
 D_2 დიფუზიის კოეფიციენტი T_1 ტემპერატურაზე.
 აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობები მოყვანილი გვაქვს მე-2 ცხრილში.

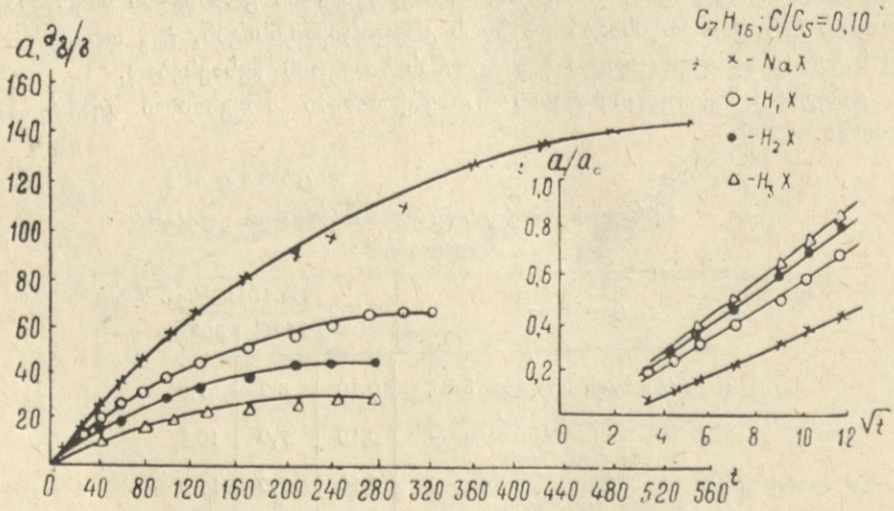
ცხრილი 2

ცეოლითი	E კკალ/მოლზე
NaX	10,75
H ₁ X	13,07
H ₂ X	9,68
H ₃ X	4,70

3. ნ-ჰეპტანის ორთქლის აღსორბციის კინეტიკა X ტიპის ნატრიუმისა და წყალბადური ფორმის კრისტალურ ცეოლითებზე

ნ-ჰეპტანის ორთქლის აღსორბციის კინეტიკის შესწავლისას გამოვიყენეთ X ტიპის ცეოლითების იგივე ნიმუშები, როგორც ბენზოლის ორთქლის კინეტიკის შესწავლისას: კრისტალური

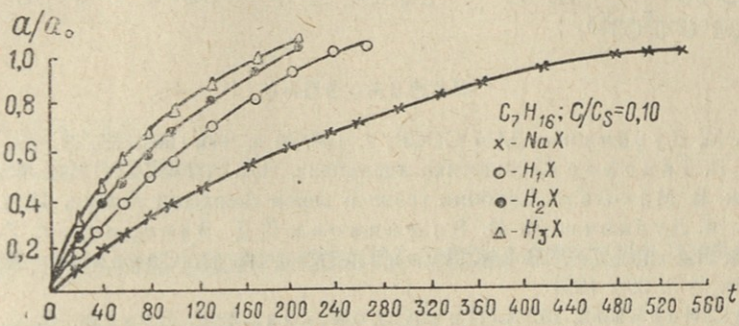
NaX ცეოლითი და ნატრიუმის ცეოლითიდან მიღებული წყალბადური ფორმის ცეოლითები; რომლებიც მიღებული იყო სხვადასხვა ხარისხით ჩანაცვლებულ ამონიუმის ცეოლითებიდან. გრანულების დიამეტრი და სიგრძე იყო 6 მმ. აღსორბციის კინეტიკა შევისწავლეთ $C/C_s = 0,10$ კონცენტრაციის, ჰერორთქ-



ნახ. 5. აღსორბციულ-კინეტიკური მრუდები X ტიპის ნატრიუმისა და წყალბადური ფორმის ცეოლითებისათვის.

ლის ნაკადის კუთრი სიჩქარის $v_s = 0,35$ ლ/წ.სმ² და 25°C ტემპერატურის დროს. შედეგები მოყვანილი გვაქვს შესაბამისი მრუდების სახით (ნახ. 5, 6).

კინეტიკური მონაცემები ადასტურებს, რომ ნორმალური ჰებტანი უფრო ძნელად ადსორბირდება X ტიპის ცეოლითებზე, ვიდრე ბენზოლი.



ნახ. 6. ფარდობითი ადსორბციის დამოკიდებულება დროისაგან X ტიპის ნატრიუმისა და წყალბადური ფორმის ცეოლითებისათვის.

ლითზე ბენზოლი ადსორბირდა 2,14 მმოლი/გ, χ -ჰებტანი კი 1,42 მმოლი/გ, მიუხედავად იმისა რომ ბენზოლის მოლეკულის კრიტიკული ზომა 6,8 Å - ია, ხოლო ნორმალური ჰებტანის 4,9 Å.

ცდის მონაცემების საფუძველზე გამოგვაღეთ დიფუზიის კოეფიციენტები, რომლებიც მოყვანილია მე-3 ცხრილში.

ცხრილი 3

ნ-ჰებტანის ორთქლის დიფუზიის საშუალო ეფექტური კოეფიციენტები

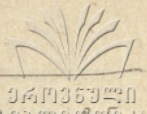
ცეოლითი	C/C _s	D _e · 10 ⁷ სმ ² /სეკ.
NaX (გორკის საცდელი ბაზა სერია II-202-98)	0,10	3,1
H ₁ X (Na ⁺ -ის 56% ₀ ჩანაცვლებულია NH ₄ ⁺ -ით)	0,10	6,5
H ₂ X (Na ⁺ -ის 65% ₀ ჩანაცვლებულია NH ₄ ⁺ -ით)	0,10	8,6
H ₃ X (Na ⁺ -ის 75% ₀ ჩანაცვლებულია NH ₄ ⁺ -ით)	0,10	10,1

დასკვნები

შესწავლილია ბენზოლისა და ნ-ჰებტანის ორთქლთა სორბციის კინეტიკა X ტიპის ნატრიუმის, კალციუმისა და წყალბადური ფორმის ცეოლითებზე.

ნაჩვენებია, რომ სორბციის სიდიდე სწორხაზოვან დამოკიდებულებაშია დროიდან კვადრატულ ფესვთან, რაც ადასტურებს იმას, რომ ბენზოლისა და ნ-ჰებტანის ორთქლის სორბციის კინეტიკას ცეოლითის შესწავლილ ნიმუშებზე განსაზღვრავს შინაგანი დიფუზიის პროცესი.

ნაჩვენებია, რომ ნატრიუმის კრისტალურ ცეოლითზე ბენზოლის ორთქ-



ლი ადსორბირდება უკეთ, ვიდრე—წყალბადურ ცეოლითზე. წყალბადის ცვლების ხარისხის გაზრდით ბენზოლის ორთქლის შთანთქმის უნარი მცირდება. კინეტიკური მონაცემების საფუძველზე გამოთვლილია დიფუზიის ეფექტური კოეფიციენტები.

ლიტერატურა

1. М. М. Дубинин—ДАН СССР, т. 138, № 4, 866, 1961.
2. Д. П. Тимофеев—Кинетика адсорбции, Изд. АН СССР, Москва, 1962.
3. Дж. В. Мак-Бен—Сорбция газов и паров твердыми телами, 1934.
4. М. М. Дубинин, М. М. Вишнякова, Е. Д. Заверина, Е. Г. Жуковская, Е. А. Леонтьев, В. М. Лукьянович, А. Н. Сарахов—Известия АН СССР, ОХН, № 3, 396, 1961.
5. И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, А. Е. Лукаш, Р. С. Тютюник—Коллоидный журнал, т. 23, № 4, 454, 1961.
6. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Л. Ф. Павлова—Кинетика и катализ, т. 3, № 3, 445, 1962.
7. Г. В. Цицишвили, Е. Л. Григолия—Кинетика адсорбции паров воды на цеолитах А и X, Сборник статей „Поверхностные явления на алюмосиликатах“, издат. „Мецნიერება“, 1965 г.

ფიზიკური ქიმიის კატედრა
(შემოვიღა რედაქციაში 10.IV.1966 წ.).

Е. Л. ГРИГОЛИЯ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ

КИНЕТИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА И Н-ГЕПТАНА НА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ ТИПА X

Резюме

Исследована кинетика сорбции паров бензола и н-гептана на синтетических цеолитах типа X в натриевой, кальциевой и водородной ионообменных формах.

Процесс сорбции изучался динамическим методом при относительной концентрации паров бензола и н-гептана $C/C_0 = 0,10$ и удельной скорости паро-воздушного потока $v_{уд.} = 0,35$ л/см² мин.

В результате проведенной работы установлена линейная зависимость величины сорбции от квадратного корня из времени, свидетельствующая о том, что кинетика сорбции бензола и н-гептана на изученных цеолитах определяется внутренней диффузией.

На основании экспериментальных кинетических данных рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии по методу Тимофеева.

შ. შარაშენიძე,

მ. კობიძე, მ. რუსია

სუსა-ომფარეთის ნავთობის ფიზიკა-ქიმიური თვისებების გამოკვლევა

ნავთობს უდიდესი მნიშვნელობა აქვს სახალხო მეურნეობის განვითარებისათვის.

ამჟამად მთავარი ამოცანაა ნავთობიდან მივიღოთ და დავამზადოთ ნებისმიერი ძრავისა და აგრეგატის შესაფერისი საწვავი და საცხი ნივთიერება, გამოვეყოთ მაღალმოლეკულური ნაწილი, რომელიც გადაეცემა სახალხო მეურნეობის სხვადასხვა დარგს.

ბუნებრივია, რომ ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლას დიდი მნიშვნელობა აქვს.

ჩვენ მიზნად დავისახეთ შეგვესწავლა სუფსა-ომფარეთის ნავთობისა და მისგან მიღებული ფრაქციების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და მისი ჯგუფურ-ქიმიური შედგენილობა.

სუფსა-ომფარეთის ნავთობის საბადო მდებარეობს საქ. სსრ ლანჩხუთის რაიონში, მდინარე სუფსის აუზში.

სუფსა-ომფარეთის ნავთობის საბადოს შესახებ 1912 წელს გამოქვეყნებულ იქნა ცნობა ბროშურის სახით—„Минеральные богатства Гурии“, რომელიც გამოიცა ქ. პეტერბურგში.

ქიმიკოსმა ა. ურუშაძემ ამავე საკითხის შესახებ გამოაქვეყნა სტატია გაზეთ „Закавказская речь“-ში. 1912 წლამდე გურიის ტერიტორიაზე კვლევას აწარმოებდნენ როგორც რუსი, ისე უცხოელი სპეციალისტები. საბჭოთა ხელისუფლების დამყარების შემდეგ სისტემატურად წარმოებდა სუფსა-ომფარეთის ნავთობის საბადოს შესწავლა. 1927 წ. სუფსა-ომფარეთის ნავთობის საბადოში გაიყვანეს საძიებო ჯგუფი. ეს თარიღი დაკავშირებულია დიდი ოქტომბრის სოციალისტური რევოლუციის ათი წლის, აღნიშნული ნავთობის ძიების 50 წლისა და ლიტერატურაში მისი გამოქვეყნების 100 წლისთავთან [1].

ჯგუფიდან ყველაზე დებიტური აღმოჩნდა ჯგუფი № 15, რომელიც დღე-ღამეში 4—5 ტ ნავთობს იძლეოდა.

სუფსა-ომფარეთის ნავთობში ჯგუფი № 15-ის მიხედვით სხვადასხვა კომპონენტის შემცველობა და ზვედრითი წონა თ. დაფიქსირდა მონაცემების მიხედვით იცვლება შემდეგნაირად [2]:

ზვედრითი წონა (20°C)—0,879—0,909 გ/სმ³
ნავთობის გამჭვირვალე პროდუქტი—44,5—54,0%
აქცეზური ფისები—17,5—38,0%

სილიკაგელური ფისები—	1,0—18,39%
ასფალტენი—	0,2—0,89 „
პარაფინი—	0,09—0,54 „
გოგირდი—	0,32—0,45 „
აზოტი—	0,30—0,52 „

გამოკვლევის შედეგად დადგენილია, რომ სუფსა-ომფარეთის ნავთობის საბადოს გაზები ნავთობის ტიპური გაზებია, რომლებიც საქართველოს დანარჩენი ნავთობის გაზებისაგან განსხვავდებიან გოგირდწყალბადის შემცველობით.

სუფსა-ომფარეთის ნავთობის საბადოს გაზის ცალკეული კომპონენტის შედგენილობა იცვლება შემდეგნაირად:

CH_4 —	68,33—83,55 %
C_2H_6 —	4,50—10,70 „
C_3H_8 —	5,56—13,22 „
C_4H_{10} —	1,51—875 „
C_5H_{12} —	0,28—5,67 „
CO_2 —	0,58—3,32 „

ამჟამად მოქმედებაშია სუფსა-ომფარეთის საბადოს 14 ჰაბურღილი: რომელთაგანაც წარმოებს ნავთობის ამოღება. ამოღებული ნავთობის რაოდენობა დღე-ღამეში დაახლოებით 4 ტონას შეადგენს.

ჩვენ მიერ შესწავლილია ზემოთ აღნიშნული 14 ჰაბურღილის ნავთობის ნარევის ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტები და ჯგუფური ქიმიური შედგენილობა.

ნავთობის ჯგუფურ-ქიმიური შედგენილობის კვლევისათვის არსებობს ქრომატოგრაფიული, სულფირებისა და ნიტრირების მეთოდი [3], [4].

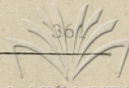
კვლევის მეთოდად გამოვიყენეთ ქრომატოგრაფიული მეთოდი [5], [6], რომლის საშუალებითაც ხდება არომატული ნახშირწყალბადების გამოყოფა. ნავთობში შემავალი ნახშირწყალბადები ნაჯერი ხასიათისაა. ნახშირწყალბადების რიცხვი საკმაოდ დიდია, მაგრამ მათი დაყოფა შეიძლება 4 ძირითად ჯგუფად:

1. მეთანური, ანუ პარაფინული ნახშირწყალბადები ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)
2. ეთილენური, ანუ ოლენური ნახშირწყალბადები (C_nH_{2n})
3. ციკლური ნაჯერი ნახშირწყალბადები ნაფტენები ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$)
4. ბენზოლის რიგის, ანუ არომატული ნახშირწყალბადები ($\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$)

ნავთობი, რომელშიც სჭარბობს პარაფინული რიგის ნახშირწყალბადები, უფრო მსუბუქია და დაბალი სვედრითი წონისაა, ვიდრე ნაფტენური; ეს უკანასკნელი კი უფრო მსუბუქია, ვიდრე არომატული რიგის ნახშირწყალბადებით მდიდარი ნავთობი.

ამსპერიმენტული ნაწილი

ავიღეთ სუფსის 14 ჰაბურღილის ნედლი ნავთობის ნარევი და შევისწავლეთ მისი ფიზიკური თვისებები, რისთვისაც განვსაზღვრეთ: სვედრითი წონა 20°C -ზე პიკნომეტრით, სიბლანტე ოსტვალდის ვისკოზიმეტრით, ზედაპირული დაჭიმულობა სტალაგომეტრული მეთოდით. ნედლ ნავთობში განვსაზღვრეთ



გოგირდის პროცენტული შეცულობა ეშვას მეთოდით, ნაცრიანობა, წონა, წყლის შემცველობა დინა-სტარკის მეთოდით, მოლეკულური წონა კოი-ოსკოპული მეთოდით, განვსაზღვრეთ აგრეთვე ნავთობის დუღილის წერტილი. ცდის შედეგები მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

ხვედრითი წონა 20°C-ზე გ/სმ ³ -ით	სიბლანტე 20°C-ზე პუაზით	ზედაპირული დაქიმილობა ერგ/სმ ³ -ით	გოგირდის შემცველობა პროცენტ-ბით	ნაცრიანობა პროცენტ-ბით	კოქსი პროცენტ-ბით	წყლის შემცველობა	მოლეკულური წონა გრამებით	დუღილის საწყისი ტემპერატურა
0,8989	0,8948	29,79	0,34	0,083	6,53	კვალი	256	50

ენგლერის/ხელსაწყოში გადადენით განვსაზღვრეთ ნავთობის ფრაქციების %-ული გამოსავალი. შედეგი მოცემულია მე-2 ცხრილში.

ცხრილი 2

ფრაქცია	პროცენტული გამოსავალი
50—95°	3,2
95—122°	10,7
122—150°	11,5
150—200°	12,5
200—250°	11,4
250—270°	6,0
270—300°	6,2
ნაშთი	36,0

1-ელ და მე-2 ცხრილებში მოცემული სიდიდეები (ხვედრითი წონა, დუღილის საწყისი ტემპერატურა და მსუბუქი ფრაქციების პროცენტული გამოსავალი) გვიჩვენებს, რომ სუფსა-ომფარეთის ნავთობი მიეკუთვნება მსუბუქ ნავთობთა ტიპს.

ნედლი ნავთობი ენგლერის აპარატის საშუალებით გადავდენეთ 300°-მდე შემდეგი ტემპერატურის ინტერვალით: 50—95°, 95—122°, 122—150°, 150—200°, 200—250°, 250—270°, 270—300°.

ემულსიური წყლის მოცილების მიზნით მიღებული ფრაქციები იმავე ტემპერატურის ინტერვალში გადავდენეთ მეტალურ Na-ზე. ამის შემდეგ განვსაზღვრეთ თითოეული ფრაქციის ხვედრითი და მოლეკულური წონები, სიბლანტე, ზედაპირული დაქიმილობა, გარდატეხის მაჩვენებელი, ანილინის წერტილი, სითბოტევადობა და გოგირდის პროცენტული შეცულობა. შედეგები მოცემულია მე-3 ცხრილში.

ცხრილი 3

ფრაქციის დუღილის ტემპერატურული ზღვრები °C	ხვედრითი წონა გ/სმ ³ -ით d ₄ ²⁰	სიბლანტე პუაზ-ბით η	ზედაპირული დაქიმილობა ერგ/სმ ³ -ით σ	გარდატეხის მაჩვენებელი n _D ²⁰	მოლეკულური წონა გრამებით M	ანილინის წერტილი ფრაქციონაციამდე °C	გოგირდის %-ული შეცულობა საწყისი ფრაქციებში	სითბოტევადობა კალ/გრამუსს
50—95°	0,7302	0,00619	22,1942	1,4030	71,80	47,9	0,0415	0,7173
95—122°	0,7627	0,00672	24,0074	1,4210	104,20	42,9	0,0378	0,6925
122—150°	0,7920	0,00774	25,8201	1,4380	111,33	42,0	0,0341	0,6640
150—200°	0,8306	0,01045	27,9240	1,4570	133,21	36,4	0,0329	0,6013
200—250°	0,8775	0,02264	29,15706	1,4805	179,54	40,0	0,0274	0,4918
250—270°	0,8899	0,03512	29,7373	1,4950	205,33	43,5	0,0232	0,4886
270—300°	0,8964	0,05117	30,4626	1,4960	218,94	49,4	0,0192	0,4314



ანილინის წერტილის განსაზღვრისათვის გამოვიყენეთ მაქსიმუმუმული-ლიზის წერტილის მეთოდი, ხოლო სითბოტევადობა განვსაზღვრეთ მათემატიკური მეთოდით [7].

მე-3 ცხრილიდან ჩანს, რომ სითბოტევადობა მსუბუქიდან მძიმე ფრაქციებზე გადასვლით მცირდება, რაც მიგვითითებს იმაზე, რომ მსუბუქიდან მძიმე ფრაქციებზე გადასვლით დაწვის სითბო მცირდება.

მოვახდინეთ მიღებული ფრაქციების დეარომატიზაცია 50°-დან 200°-მდე ქრომატოგრაფიული მეთოდით, ხოლო 200°-დან 300°-მდე სულფირების მეთოდით [4], [8]. განსაზღვრეთ დეარომატიზებული ფრაქციების ანილინის წერტილი, გარდატეხის მაჩვენებელი, ხვედრითი წონა და გამოვთვალოთ ჯგუფური ქიმიური შედგენილობა. მიღებული შედეგები მოცემულია მე-4 ცხრილში.

ცხრილი 4

ფრაქციის ტემპერატურული ზღვრები	ხვედრითი წონა გ/სმ ³ -ით დეარომატიზებული d_{4}^{20}	ანილინის წერტილი T_{0} დეარომატიზებული	გარდატეხის მაჩვენებელი დეარომატიზაციის შემდეგ n_D	არომატული ნახშირწყალბადების წონითი %-ული შემცველობა გამოსავალ ფრაქციებში A	ციკლანების წონითი %-ული შემცველობა დეარომატიზებული ფრაქციებში C	ციკლანების წონითი %-ული შემცველობა გამოსავალ ფრაქციებში C ₁	ალკანების წონითი %-ული შემცველობა გამოსავალ ფრაქციებში M
50—95°	0,7230	56,95	1,3995	10,86	37,36	33,30	55,84
95—122°	0,7515	57,50	1,4200	17,81	53,17	43,70	38,49
122—150°	0,7535	58,90	1,4230	21,97	56,96	44,44	33,59
150—200°	0,7904	59,75	1,4240	34,09	88,87	58,57	7,34
200—250°	0,8090	68,90	1,4550	43,03	80,57	45,90	11,07
250—270°	0,8549	76,30	1,4620	50,18	51,73	25,77	24,05
270—300°	0,8620	81,80	1,4665	51,84	35,83	17,25	30,91

მე-4 ცხრილიდან ჩანს, რომ დეარომატიზაციის შემდეგ მსუბუქიდან მძიმე ფრაქციებზე გადასვლით ხვედრითი წონა და გარდატეხის მაჩვენებელი მცირდება, ხოლო ანილინის წერტილი იზრდება, რაც გამოწვეულია გამოსავალი ფრაქციიდან არომატული ნახშირწყალბადების მოცილებით.

გამოსავალ ფრაქციებში მსუბუქიდან მძიმე ფრაქციებზე გადასვლით არომატული ნახშირწყალბადების წონითი პროცენტული შემცველობა იზრდება, ციკლანების წონითი %-ული შემცველობა 50°-დან 200°-მდე იზრდება, ხოლო 200°-დან 300°-მდე მცირდება. ალკანების წონითი %-ული შემცველობა კი 50°-დან 200°-მდე მცირდება, ხოლო 200°-დან 300°-მდე იზრდება.

მე-4 ცხრილში მოტანილი შედეგები კარგად აიხსნება მე-3 ცხრილში მოტანილი ფიზიკურ-ქიმიური კონსტანტებით. გარდატეხის მაჩვენებელი— n_D ²⁰ და ხვედრითი წონა— d_{4}^{20} იზრდება მსუბუქი ფრაქციიდან მძიმე ფრაქციებზე გადასვლით, რაც იმაზე მიგვითითებს, რომ არომატული ნახშირწყალბადების %-ული შეცულობა შესაბამისად უნდა იზრდებოდეს. ალკანური და ციკლანური ნახშირწყალბადების %-ული შეცულობის ცვლილება კარგად ეთანხმება ანილინის წერტილის ცვლილებას გამოსავალ ფრაქციებში, რადგანაც ანილინის წერტილის შემცირება გამოწვეულია ალკანური ნახშირწყალბადების შემცირებით და პიროქით.

შეჯამება

1. სუფსის ნავთობი მიეკუთვნება მსუბუქ ნავთობთა ტიპს.
2. ალკანური ნახშირწყალბადების წონითი %-ული შეცულობა გამოსავალ ფრაქციებში იცვლება 7,34 %-დან 55,8%-მდე, ციკლანებისა—17,25%-დან 58,57%-მდე, არომატულისა—10,86%-დან 51,84%-მდე.
3. გარდატეხის მაჩვენებელი— n_D^{20} მსუბუქიდან მძიმე ფრაქციებზე გადასვლით იცვლება 1,403-დან 1,499-მდე, ხოლო ხვედრითი წონა— d_4^{20} 0,7302-დან 0,8964-მდე.
4. ფრაქციების ხვედრითი სითბოტევადობა იცვლება 0,7173-დან 0,4314 კალ/გ გრადუსის საზღვრებში.

ლიტერატურა

1. Сборник материалов по вопросу о нефтяных месторождениях Гурии, Изд. ВСНХ Груз. ССР, 1927, стр. 2.
2. Т. А. Давришева—Газы нефтяных и газовых месторождений Грузии, 1958.
3. Б. М. Рыбак—Анализ нефти и нефтепродуктов, Азнефтеиздат, 1948.
4. ა. ფ. პლატე—ნავთობის ქიმიის პრაქტიკუმის მოკლე სახელმძღვანელო, თსუ გამომცემლობა, 1962 წ.
5. А. В. Киселев и Е. А. Михайлова—Адсорбция углеводородов и хроматографическое разделение их смесей и нефтепродуктов, Сб. Состав и свойства нефтей и бензинокеросиновых фракций, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 35.
6. Е. А. Михайлова, Б. А. Казанский—Сб. Исследования в области хроматографии, изд. АН СССР, М.—Л., 1952, стр. 155.
7. М. М. Попов—Термометрия и калориметрия, 1954.
8. С. С. Наметкин—Собрание трудов, II, 217, 1955.

ფიზიკური ქიმიის კათედრა
 (შემოვიდა რედაქციაში 18.IV.1966 წ.).

შ. С. ШАРАШЕНИДЗЕ,

М. Н. КОБИДЗЕ, Э. А. РУСИЯ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ
 СУПСА-ОМПАРЕТИ

Резюме

Изучались физико-химические константы нефти и нефтепродуктов Супса-Омпарети: показатель преломления, удельный и молекулярный вес, поверхностное натяжение, вязкость и анилиновая точка.

Изучался групповой химический состав углеводородов методом анилиновой точки.

В результате проведенной работы установлен весовой процентный состав ароматики, циклонов и алканов.

На основании экспериментальных данных можно сделать заключение, что нефть Супса-Омпарети принадлежит к типу легкой нефти с высоким содержанием алканов.

ზ. შარაზინძე,

მ. კობიძე, ე. რუსია

სუფსა-ოზოზაკითის ნავთობის 200—250° ფრაქციის ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების გამოკვლევა

ნავთობისა და მისი ფრაქციების ქიმიური ბუნების შესწავლას როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. კვლევა-ძიებითი მუშაობა, რომელიც წარმოებს ნავთობში შემავალი ნახშირწყალბადების ინდივიდუალური ბუნების დადგენისა და მათი კონტაქტურ-კატალიზური გარდაქმნის მიმართულებით, გამოწვეულია სახალხო მეურნეობის სათანადო დარგების მზარდი მოთხოვნისაგან.

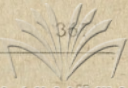
ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით საბჭოთა კავშირის ნავთობის უმრავლესობაში კეროსინის ფრაქციების მეთანური ნახშირწყალბადების საშუალო $\%$ -ული რაოდენობა შეადგენს 20—35 $\%$, ხოლო დეარომატიზებული კეროსინის ფრაქციაში იგი შესაბამისად იზრდება 40—45 $\%$ -მდე [1].

სხვადასხვა აღნაგობის პარაფინული ნახშირწყალბადები ძრავებში განსხვავებულად მოქმედებს წვის დროს; იზოპარაფინული ნახშირწყალბადები ნორმალურ პარაფინულ ნახშირწყალბადებთან შედარებით უფრო მაღალი ოქტანური რიცხვით ხასიათდება. ბენზინებში შემავალი იზო- და ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების რაოდენობის დაზუსტება საშუალებას იძლევა ვიმსჯელოთ საწვავის ხარისხზე.

ჩვენ მიერ შესწავლილია სუფსა-ომფარეთის ნავთობის ფრაქციების ჯგუფურ-ქიმიური შედგენილობა და დადგენილია პარაფინული ნახშირწყალბადების $\%$ -ული რაოდენობა [2], [3], საინტერესოა იმის დადგენა თუ რა აღნაგობისაა ამ ფრაქციებში შემავალი პარაფინული ნახშირწყალბადები და რა რაოდენობით მოიპოვება ნორმალური და იზოპარაფინული ნახშირწყალბადები ხსენებული ნავთობის ფრაქციებში. აღნიშნული საკითხების გარკვევა საფუძვლად დაედო ჩვენს გამოკვლევას.

იზოაღნაგობის პარაფინული ნახშირწყალბადები უფრო მაღალი ოქტანური რიცხვით ხასიათდება, ვიდრე ნორმალური აღნაგობის პარაფინული ნახშირწყალბადები; ასე მაგ., ნ-ჰეპტანის ოქტანური რიცხვი უდრის 0-ს, ხოლო 2,2,3-ტრიმეთილბუტანის—101-ს. ამის გამო იზოაღნაგობის პარაფინული ნახშირწყალბადები უაღრესად სასურველ კომპონენტებს წარმოადგენს იმ საწვავი მასალებისათვის, რომელიც შიგაწვის ძრავებში გამოიყენება.

ნორმალური და იზოაღნაგობის პარაფინული ნახშირწყალბადების რაოდენობრივი დაზუსტებაც საწვავის ვარგისიანობის დასახასიათებლად საკმარისი



აღნიშნული ფრაქციებიდან ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების გამოყენების მიზნით იძლევა ე. წ. მოლეკულური საცრებით [8], სახელდობრ ამ შემთხვევაში გამოყენებულია CaA ტიპის ცეოლითები.

ნავთობის ფრაქციების ანალიზის საქმეში შარდოვანათი დამუშავების მეთოდმა პრაქტიკული გამოყენება ჰპოვა, როგორც ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების გამოსაყოფად, ასევე ნორმალური პარაფინებისაგან ნავთობის ფრაქციების გასანთავისუფლებლად ამ ფრაქციების გაყინვის ტემპერატურის დწევის მიზნით.

მასპერიმენტული ნაწილი

ავიღეთ სუფსა-ომფარეთის ნავთობის საშუალო სინჯი, საიდანაც წილაღური გამოხდით გამოვეყავით სტანდარტული ფრაქციები:

50—95°, 95—122°, 122—150°, 150—200°, 200—250°, 250—270°, 270—300°.

აღნიშნული ფრაქციები გავრეცხეთ 75%-იანი გოგირდმჟავათი, სოდის 10%-იანი ხსნარით, გამოხდილი წყლით და ბოლოს, ქლორკალციუმით გაშრობის შემდეგ გადავდენეთ მეტალურ ნატრიუმზე იმავე ტემპერატურულ ზღვრებში. განვსაზღვრეთ აღნიშნული ფრაქციების მაქსიმალური ანილინის წერტილი, ხვედრითი წონა, გარდატეხის მაჩვენებელი. მოვახდინეთ აღნიშნული ფრაქციების დეარომატიზაცია სულფირების მეთოდით [9]. დეარომატიზებული ფრაქცია გავრეცხეთ სოდის 5%-იანი ხსნარით, გამოხდილი წყლით და ქლორკალციუმით გაშრობის შემდეგ გადავდენეთ მეტალურ Na-ზე. დეარომატიზებული ფრაქციებისათვის დავადგინეთ იგივე ფიზიკური მაჩვენებლები, რაც გვქონდა გამოსავალი ფრაქციებისათვის. მათი მნიშვნელობა მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

ცხრილი 1

ფრაქციის დუღილის ტემპერატურული ზღვრები °C	ანილინის მაქსიმალური წერტილი		D ²⁰		d ₄ ²⁰	
	დეარომატიზაციამდე	დეარომატიზაციის შემდეგ	დეარომატიზაციამდე	დეარომატიზაციის შემდეგ	დეარომატიზაციამდე	დეარომატიზაციის შემდეგ
50—95°	47,9	56,95	1,4030	1,3996	0,7302	0,7230
95—122°	42,9	57,50	1,4210	1,4200	0,7621	0,7515
122—150°	42,0	58,90	1,4380	1,4230	0,7920	0,7535
150—200°	36,4	59,75	1,4570	1,4240	0,8306	0,7904
200—250°	40,0	68,90	1,4805	1,4550	0,8775	0,8090
250—270°	43,5	76,30	1,4950	1,4620	0,8899	0,8549
270—300°	49,4	81,80	1,4990	1,4665	0,8964	0,8620

1-ელი ცხრილიდან ჩანს, რომ დეარომატიზაციის შემდეგ ხვედრითი წონა და გარდატეხის მაჩვენებელი მცირდება, ხოლო ანილინის წერტილი იზრდება, რაც გამოწვეულია გამოსავალი ფრაქციიდან არომატული ნახშირწყალბადების მოცილებით.

ანილინის მაქსიმალური წერტილის დებრესიის საფუძველზე გამოვთვალებთ გამოსაკვლევი ფრაქციის ჯგუფურ-ქიმიური შედგენილობა [10], შედეგები მოტანილია მე-2 ცხრილში.



ფრაქციის დუღილის ტემპერატურული ზღვრები °C	არომატული ნახშირ- წყალბადების წონითი პროცენტული შემც- ველობა დეარომატი- ზაციამდე A	ციკლანების წონითი პროცენტული შემც- ველობა დეარომატი- ზაციის შემდეგ C	ციკლანების წონითი პროცენტული შემც- ველობა დეარომატი- ზაციამდე C ₁	ალკანების წონითი პროცენტული შემც- ველობა დეარომატი- ზაციამდე M
50—95°	10,86	37,36	33,30	55,84
95—122°	17,81	53,17	43,70	38,49
122—150°	21,97	56,96	44,44	33,59
150—200°	34,09	88,87	58,57	7,34
200—250°	43,03	80,57	45,90	11,07
250—270°	50,18	51,73	25,77	24,05
270—300°	51,84	35,83	17,25	30,91

მე-2 ცხრილიდან ჩანს, რომ ალკანების წონითი % -ული შემცველობა მცირდება, აღწევს გარკვეულ სიდიდეს და შემდეგ მძიმე ფრაქციებზე გადავლით იზრდება.

1-ელ და მე-2 ცხრილებში მოცემული შედეგები კარგად ეთანხმება ფრაქციებში ანილინის წერტილის ცვლილებას, რადგან ანილინის წერტილის შემცირება გამოწვეულია ალკანური ნახშირწყალბადების შემცირებით და პირიქით.

ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების გამოყოფის მიზნით საკვლევი ფრაქცია (200—250°) დავამუშავეთ შარდოვანათი [5], [6], [7], [8]. ავიღეთ 200 გ ფრაქცია (200—250°), რომლის $d=0,8090.100$ გ. ფრაქციისათვის შარდოვანას საჭირო რაოდენობა (x) გამოვთვალეთ ფორმულით:

$$x = \frac{11,07.60.10,5}{184} = 37,9 \text{ გ.}$$

ფორმულაში 11,07 არის ჩვენ მიერ აღებულ ფრაქციაში პარაფინული ნახშირწყალბადების % -ული რაოდენობა, რომელიც გამოთვლილი გვექონდა ანილინის წერტილის მიხედვით. 60 არის შარდოვანას მოლეკულური წონა. ხოლო 184 ფრაქციაში შემავალი ნ-პარაფინული ნახშირწყალბადების საშუალო მოლეკულური წონა. ჩვენი საკვლევი ფრაქციის დუღილის ტემპერატურას შეესაბამება $C_{13}H_{28}$, რომლის მოლეკულური წონა არის 184. 10,5 არის შარდოვანას წონითი რაოდენობა.

ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით, როდესაც ნახშირბადის ატომთა რიცხვა 13, შარდოვანა უნდა ავიღოთ 10,5:1 შეფარდებით. ორასი გრამი ფრაქციისათვის ავიღეთ 75,8 გ შარდოვანა; მეთილის სპირტი კი—19,16 მლ, რაც აღებული შარდოვანას 20 წონით % -ს შეადგენს.

75,8 გ წვრილად დაფხვნილი შარდოვანა გადავიტანეთ განიერყელიან კუროჭელში, დავასხით 19,16 მლ მეთილის სპირტი (NaOH-ზე ახლად გადადენილი), დავამატეთ 200 გ საკვლევი ფრაქცია (200—250°), ვანჯღრიეთ 2 საათის განმავლობაში, შემდეგ გავფილტრეთ ბიუნხერის ძაბრში. ჩავრეცხეთ იზოოქტანით არომატიკაზე უარყოფითი რეაქციამდე. ჩარეცხილი ნივთიერება გავაშრეთ ფილტრის ქაღალდებს შორის, დავაფხვიერეთ და ავწონეთ. მიღებული ნივთიერების წონა იყო 70,62 გ, რომელიც გადავიტანეთ გამოყოფის ძაბრში

და დაეუმატეთ სამმაგი მოცულობა წყალი. კომპლექსის დაშლის გამოწვეული ნახშირწყალბადები მოექცევა წყლის ზედაპირზე. აღნიშნულ შემთხვევაში n-პარაფინების არსებობა მხოლოდ თვისობრივად შეიმჩნეოდა.

დასკვნები

1. სუფსა-ომფარეთის ნავთობის 200—250° ფრაქციაში n-პარაფინული ნახშირწყალბადები არის უმნიშვნელო რაოდენობით.
2. აღნიშნულ ფრაქციაში მეთანური ფგუფის ნახშირწყალბადების 11,07% შეესაბამება იზოპარაფინულ ნახშირწყალბადებს.

ლიტერატურა

1. В. С. Гутыря и др.—Нефти Азербайджана, Азнефтьтехиздат, Баку, 1945.
2. შ. შარაშენიძე, მ. კობიძე და ე. რუსია—სუფსა-ომფარეთის ნავთობის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების გამოკვლევა“.
3. ა. სავსოჩია—სუფსა-ომფარეთის ნავთობის № 14 კაბურღილის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლა“.
4. ქ. არეშიძე და ა. კიკვიძე—„პატარა შირაქის ნავთობის 200—250° ფრაქციის პარაფინული ნახშირწყალბადების აგებულების საკითხისათვის“, საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემია, ქიმიის ინსტიტუტის შრომები, ტ. XIII, გვ. 195, გამომცემლობა „მეცნიერება“, 1957.
5. F. Benzen, U. W. Schlenk—New addition products of Urea, Experimentia 5; 1949.
6. U. W. Schlenk—Die Harnstoff—addition der aliphatischen Verbindungen; Lieb. Ann. Chem., 565; 1949, S. 204.
7. ე. ბენაშვილი — „შარდოვანასა და თიოშარდოვანას ახალი კომპლექსური ნაერთების შესახებ“, საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემია, ქიმიის ინსტიტუტის შრომები, ტ. XIV, გვ. 137, გამოცემლობა „მეცნიერება“, 1958.
8. С. Н. Павлова, З. В. Дриацкая, М. А. Мхчян.—Применение синтетических цеолитов для определения содержания нормальных алканов в бензиновых фракциях, Сборник „Синтетические цеолиты“, изд. АН СССР, Москва, 1962.
9. ა. პლატე — „ნავთობის ქიმიის პრაქტიკუმის მოკლე სახელმძღვანელო“, თსუ, 1962 წ.
10. Химический состав нефтей и нефтяных продуктов—Труды ГрозНИИ, ОНТИ, М.—Л. 1935, стр. 84.

ფიზიკური ქიმიის კათედრა
(შემოვიღა რელაქციაში 12.IV. 1966 წ.).

შ. С. ШАРАШЕНИДЗЕ,

М. Н. КОБИДЗЕ, Э. А. РУСИЯ

ВЫДЕЛЕНИЕ ИЗ СУПСА-ОМПАРЕТСКОЙ НЕФТИ n-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПОМОЩЬЮ МОЧЕВИНЫ ИЗ ФРАКЦИИ 200—250° ПРЯМОЙ ГОНКИ

Резюме

Нами был установлен групповой химический состав нефти и нефтепродуктов методом анилиновой точки.



В результате проведенной работы установлен весовой состав углеводов: ароматики, цикланов и алканов.

Установлен процентный состав нормальных и изопарафиновых углеводов с помощью мочевины.

На основании экспериментальных данных установлено, что фракция прямой гонки ($200-250^\circ$) не содержит n-парафиновых углеводов и процентный состав алканов (11,07) соответствует изопарафинам.

А. Я. ВАРДУКАДЗЕ,

И. И. ЖУКОВ

ВЛИЯНИЕ ДЕЗАМИНИРОВАННОЙ ЖЕЛАТИНЫ И ГЛИКОКОЛЯ НА ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНА ХЛОРА ($0,1N HCl$) СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

При дезаминировании желатины ее электрохимические свойства изменяются, рН исходной желатины от 4,7 снижается до 4,1 для дезаминированной. Потеря аминогрупп (NH_2) при дезаминировании составляет $4,0 \cdot 10^{-4}$ г азота на 1 г желатины. Прореагировавшие аминогруппы необходимо заменить раствором сильной щелочи, чтобы привести раствор белка к одинаковой концентрации водородных ионов. Отсюда видно, что в чистых растворах желатины эти аминогруппы полностью ионизированы [1, 2].

Несомненная связь между уменьшением аминогрупп, входящих в желатину, и понижением способности ее сорбционных свойств по отношению к водородным ионам поставила перед нами задачу более подробного изучения числа переноса в присутствии дезаминированной желатины. Имеющиеся по этому вопросу литературные данные не носят систематического характера, а для дезаминированной желатины — вообще отсутствуют.

Так как процесс дезаминирования желатины связан с уменьшением основных групп, имеющих в ней, то она должна иметь по сравнению с обыкновенной желатиной кислый характер. Это предположение для нашей дезаминированной желатины после определения кислотности желатинового раствора $pH=4,11$ хорошо согласуется с данными, полученными Лоебом [3], который установил для дезаминированной желатины $pH=4,00$.

Добавление щелочей, кислот или солей к раствору желатины приводит к химическому взаимодействию с образованием соответствующих солей и уменьшением вязкости желатиновых растворов [4]. Такое химическое взаимодействие имеет сложный характер и специфично для каждого вещества, входящего в желатину. Можно предполагать, что каждой концентрации кислоты или щелочи в полимерных растворах соответствует особое внутримицеллярное строение белка, т. е. между рН и пространственным объемом белковой частицы существует функциональная зависимость.

Рассматривая золь желатины, имеющую структурную вязкость как жидкую диафрагму, обладающую какой-то структурой, можно, проведя аналогию с желатиновой диафрагмой в форме застывшего геля, предполагать, что числа переноса Cl^- будут зависеть от концентрации водород-



ных ионов раствора. Как известно, для желатиновой диафрагмы изогель изоэлектрический пункт лежит около $pH=4,7$ и при увеличении концентрации водородных ионов желатина будет вести как положительно заряженная диафрагма, тогда как при $pH=4,8$ она будет заряжена отрицательно. Для проверки этого предположения интересно было провести опыты по числам переноса на желатине при различной pH раствора, сохраняя постоянным количество желатины, и затем предпринять ряд опытов с различным количеством желатины при постоянной величине pH раствора.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты дезаминированная желатина и аминокислота — гликоль. Желатина марки „Ленжет“ дезаминировалась по указаниям Блазеля и Матулы [5] следующим способом: 200 г желатины растворяли в одном литре теплой воды, затем к раствору добавляли 200 г азотистокислого натрия в одном литре воды. После охлаждения осторожно добавляли 140 г ледяной уксусной кислоты; весь этот раствор отстаивался в течение 12 часов после чего раствор нагревался в течение 2-х часов на водяной бане. Дезаминированная таким образом желатина затем высаливалась сернокислым аммонием и помещалась в мешок из целлофана, в котором подвергалась диализу в проточной воде в течение 10 дней. После этого оставшиеся в желатине неорганические соли удалялись посредством электродиализа при силе тока от 0 до 0,5 мА. Во избежание получения кислой желатины и для ускорения процесса электродиализа применялись две различные диафрагмы: положительно заряженная — анодная (из желатины, дубленной формалином) и отрицательно заряженная — катодная (из пергамента). Применение этих диафрагм обеспечивает отсутствие свободной кислоты в среднем пространстве и ускорение процесса очистки, создавая условия для удаления различно заряженных ионов с одинаковой скоростью. После окончания электродиализа содержание солей в желатине контролировалось определением электропроводности системы „желатина + дистиллированная вода“. На основании этих данных устанавливалась чистота желатины и она переносилась из диализатора на фарфоровую чашку, а потом на водяную баню, с целью удаления избытка воды. Когда желатиновая масса становилась достаточно густой, она наливалась на чашку и сушилась под отражательной электрической печью в течение 24 часов при температуре не выше $50^{\circ}C$. Полученная таким образом воздушно-сухая желатина имела характерный вид желатины и давала Биуретовую реакцию.

Данные по влиянию дезаминированной желатины на числа переноса¹ соляной кислоты графически представлены на рис. 1.

Приведенные числа переноса (рис. 1) для дезаминированной желатины, по сравнению с обычной желатиной, показывают, что дезаминиро-

¹ Числа переноса ионов определяли аналитическим методом.

ванная желатина влияет на числа переноса Cl^- значительно менее, чем обычная желатина. Кривая на рисунке располагается значительно ниже кривой обычной желатины, а также и желатины, подвергшейся тер-молизу.

Предположение того, что увеличение чисел переноса аниона хлора соляной кислоты, среди других факторов, обуславливается аминогруппами, содержащимися в желатине, проверялось опытным путем на изменение чисел переноса хлор-иона в присутствии гликоля, как простейшего

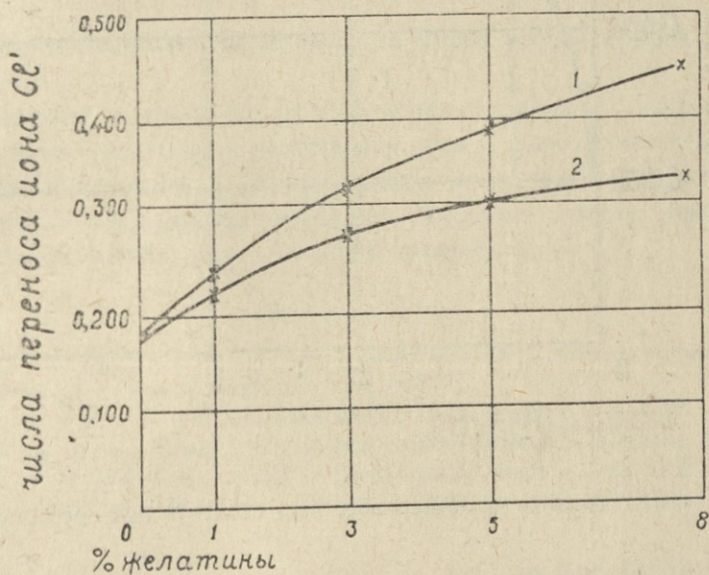


Рис. 1.

Влияние желатины на числа переноса иона Cl^- (0,1 N HCl) при 45°C .

- 1 — числа переноса иона Cl^- в исходной желатине.
2 — " " " " Cl^- в дезаминированной желатине.

представителя аминокислотных групп. Результаты определения графически представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, числа переноса иона Cl^- в начале при малой концентрации гликоля резко возрастают, затем идут более полого и приближаются к некоторому пробелу, обусловленному тем, что весь гликоль вступает в соединение с HCl.

Попутно нами была поставлена задача выяснить влияние pH на числа переноса иона Cl^- в системе „0,1 N HCl + желатина“ при различном значении величины pH и постоянном %-ом (1,0) содержании желатины и наоборот. Результаты графически представлены на рис. 3.

Рассмотрение этих кривых показывает, что числа переноса Cl^- при увеличении pH равновесного раствора от 2,10 до 3,43 изменяются от 0,398 для pH=2,10 до 0,636, тогда как при постоянном значении pH изменение количества желатины от 1,0 до 8,0% приводит к сравнительно небольшому изменению чисел переноса от 0,218 до 0,288. В данном интер-

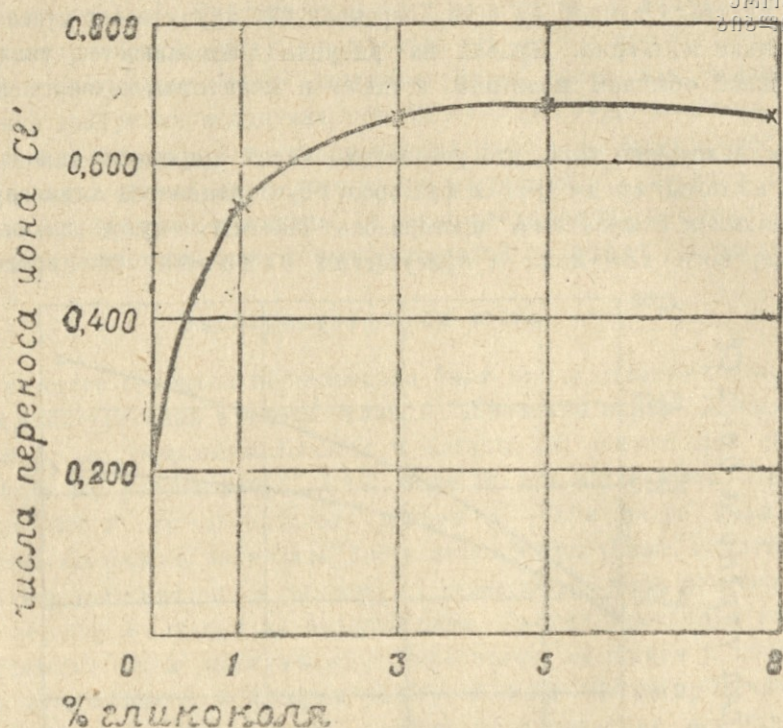
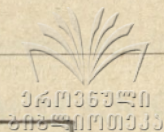


Рис. 2.

Влияние гликоля на числа переноса иона Cl^- 0,1 N HCl при 45°C

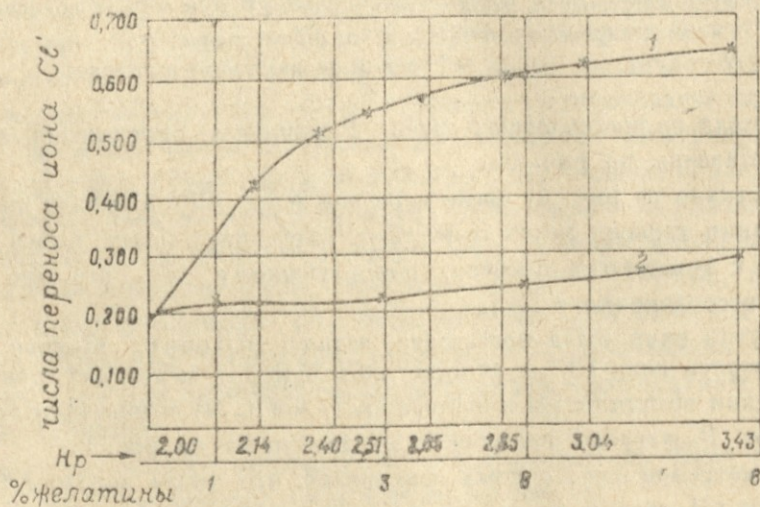


Рис. 3.

1—числа переноса иона Cl^- при постоянном $\%$ -ом содержании желатинь и при различном значении рН. 2—числа переноса иона Cl^- при рН=Const и при изменении $\%$ -го содержания желатинь

ვალე рН мы во всех случаях имеем дело с увеличением чисел переноса Cl^- и следовательно, как и можно было ожидать, желатиновая золь, если рассматривать её как диафрагму с определенной структурой, вела себя как положительно заряженная мембрана.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что по сравнению с исходной, дезаминированная желатина оказывает меньше влияния на числа переноса иона Cl^- соляной кислоты.

2. Определено влияние гликоля на числа переноса иона Cl^- соляной кислоты.

3. Изучено влияние рН на числа переноса иона Cl^- соляной кислоты в присутствии желатины и установлено, что с повышением рН числа переноса при постоянном %-ом содержании желатины возрастают; при постоянном рН с увеличением содержания желатины числа переноса иона понижаются по сравнению с исходной желатиной.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Я. Вардукадзе — Диссертационная работа „Влияние коллоидов на числа переноса иона Cl^- соляной кислоты“, ЛГУ, 1938 г.
2. Z. C. Loebel — Chem. Zentralblat, II, 27 (1928).
3. Жак Леб — Белки и теории коллоидных явлений, Бизлегпром, Москва (1939)
4. E. S. Bigwood — Trans. of the Faraday Society, Vol. XXXI, 385 (1935).
5. Blasel und Matula — Biochem. Zeitsch., 58, 417 (1914).

Кафедра физической химии
(Поступило в редакцию 23. V. 1963).

3. ვარდუკაძე, ი. შუკოვი

დეამინირებული ქელატინისა და გლიკოკოლის გავლენა მარილმჟავას ქლორიონის (0,1 N HCl) გადატანის რიცხვზე რეზიუმე

შესწავლილია დეამინირებული ქელატინისა და გლიკოკოლის გავლენა ქლორიონის (0,1 N HCl) გადატანის რიცხვზე. ცდების შედეგად დადგენილია, რომ გლიკოკოლი, დეამინირებული და ჩვეულებრივი ქელატინი ქლორიონის გადატანის რიცხვს ზრდის. დეამინირებული ქელატინი, რომელიც ჩვეულებრივთან შედარებით ამინოჯგუფების მცირე რაოდენობას შეიცავს, ქლორიონის გადატანის რიცხვზე ნაკლებ გავლენას ახდენს. ხსნარზე დამატებული ქელატინის %-ული რაოდენობის მუდმივობისა და рН-ის გაზრდის პირობებში ქლორიონის გადატანის რიცხვი მატულობს, ხოლო მუდმივი рН-ისა და ხსნარში ქელატინის %-ული შეცულობის გაზრდით ქლორიონის გადატანის რიცხვი მცირდება საკონტროლოს რიცხვთან შედარებით.

ა. ვარლუჰაძე, თ. კაციტაძე

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ -ის, $\text{Fh}(\text{OH})_2$ -ისა და SiO_2 -ის გავლენა ქლორიონის გელაზინის რიხსზე

დაბალმოლეკულური ელექტროლიტების წყალხსნარების იონთა გადატანის რიცხვის შესახებ არსებობს საგულისხმო გამოკვლევები, რომელთა საფუძველზე შესაძლებელი გახდა დაედგინათ ხსნარში იონთა ფარდობითი ძვრადობის სიჩქარე, მათი ჰიდრატაციის ხარისხი, კომპლექსწარმოქმნის მოვლენები, ელექტროდებზე მიმდინარე მეორადი რეაქციების კინეტიკა და მრავალი სხვა საკითხი. ეს გამოკვლევები საფუძვლად დაედო თანამედროვე ქიმიური მრეწველობის უმნიშვნელოვანესი სახის ტექნოლოგიურ პროცესებს.

ელექტროლიტების იონთა გადატანის რიცხვის შესწავლის პარალელურად მკვლევართა ყურადღება იმთავითვე მიიპყრო დღეისათვის ჯერ კიდევ მეტად აქტიურმა პრობლემამ, რომლის მიზანია გაირკვეს რა მიმართულებით ცვლის ნახევრად გამტარი მემბრანები ელექტროლიტების იონთა გადატანის რიცხვს და როგორია გამყოფ ფაზათა ზედაპირზე მიმდინარე ქიმიური პროცესების დინამიკა. აქვე უნდა შევნიშნოთ, რომ ურთიერთშეხებაში მყოფი ფაზების (ელექტროლიტი-მემბრანა ან ელექტროლიტი-მყარი სხეული) რთული ქიმიური ბუნება აღნიშნული საკითხების ერთგვაროვნად გადაჭრის შესაძლებლობას ართულებს. ამ დაბრკოლების მიუხედავად ყოველთვის ტარდებოდა და ამჟამადც სისტემატურად სრულდება საგულისხმო გამოკვლევები იონთა მიმოცვლის მექანიზმის დადგენის შესახებ მყარი და თხევადი ფაზების შეხების ზედაპირზე.

აღსანიშნავია ისიც, რომ ამ საკითხის დადებითად გადაჭრაში დიდ დახმარებას გვიწევს ელექტროოსმოსისა და გადინების პოტენციალის შესწავლის შედეგად მიღებული გამოკვლევები. h პოტენციალის რაიმე მიმართულებით ცვლილების მიხედვით წარმატებით ხერხდება დავადგინოთ ფაზათა შეხების ზედაპირის ელექტრული თვისებები [1, 2]. ეს თვისებები კი იზომება ზედაპირის ფართის ერთეულით სორბირებულ ელექტრულ მუხტთა სიმკვრივით.

გარდა მემბრანებისა, იონთა გადატანის რიცხვის ცვლილება შესწავლილია იონოგენური ჯგუფების (NH_2 , COOH , $-\text{OSO}_3^-$) მაღალმოლეკულური კოლოიდური ელექტროლიტების თანდასწრებით. ყველა შემთხვევაში იონთა გადატანის რიცხვის ცვლილება ახსნილია ელექტროლიტის იონებსა და მაკრომოლეკულებს შორის მიმდინარე ქემოსორბციის მოვლენებით. განსაზღვრის შედეგებიდან დგინდება: დადებითად დამუხტული მაკრომოლეკულები ანიონთა



გადატანის რიცხვს ზრდის, ხოლო უარყოფითად დამუხტული მაკრომოლეკულები მას პირიქით—ამცირებს.

აღნიშნულიდან გამომდინარე აუცილებელი გახდა გაგვერკვია რამდენად მართებულია მაკრომოლეკულური ხსნარებისათვის დამახასიათებელ იონთა გადატანის რიცხვის ცვლილების კანონზომიერებანი მეტალთა ჰიდროზოლების თანაობისას. ჩვენ მიერ ადრე შესრულებული გამოკვლევა [4] ვერცხლის, რკინისა და ალუმინის ჰიდროჟანგის თანდასწრებით ქლორიონის გადატანის რიცხვის ცვლილების შესახებ მიგვითითებს მასზე, რომ ხსენებული ჰიდროჟანგების თანდასწრებით ქლორიონის გადატანის რიცხვი მცირდება. ანალოგიური შედეგებია მიღებული ქლორიონის გადატანის რიცხვის ცვლილების შესახებ კადმიუმისა და თორიუმის ჰიდროჟანგის დამატების შემთხვევაშიც. გამონაკლისს შეადგენს SiO_2 -ის დაბალი კონცენტრაციის გელები, რომელთა თანდასწრებით ქლორიონის გადატანის რიცხვი თითქმის უცვლელია, ხოლო დისპერსიული ფაზის მაღალი კონცენტრაციის პირობებში ის მიისწრაფის გადილებისაკენ.

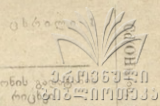
მასპერიმენტული ნაწილი¹

ცდისათვის საჭირო თორიუმის ჰიდროჟანგი მივიღეთ $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -ის წყალხსნარზე NH_4OH -ის მოქმედებით [5], ხოლო SiO_2 მივიღეთ Na_2CO_3 -სა და HCl -ის წყალხსნარების ურთიერთქმედებით. $\text{Cd}(\text{OH})_2$ კი გვექონდა ქიმიურად სუფთა პრეპარატის სახით. გადატანის რიცხვი ისაზღვრებოდა ანალიზური გზით პოტენციომეტრულად ქლორვერცხლის ელექტროდის გამოყენებით. 1-ელი და მე-2 ცხრილის მონაცემებიდან ირკვევა, რომ თორიუმისა და კადმიუმის ჰიდროჟანგის თანდასწრებით ქლორკალიუმის წყალხსნარების ანიონის გადატანის რიცხვი ეფექტურად მცირდება ხსნარში შეტანილი ჟანგეულების $\frac{1}{10}$ -ული კონცენტრაციის ზრდის მიხედვით. ქლორკალიუმის იგივე წყალხსნარებისათვის ქლორიონის გადატანის რიცხვის ცვლილების ანალოგიური შემთხვევები დავადგინეთ რკინის, ალუმინის ჰიდროჟანგისა და Ag_2O -ს თანდასწრებითაც [4].

რით შეიძლება ავხსნათ 0,1 N KCl-ის ხსნარში ქლორიონის გადატანის რიცხვის ეფექტური შემცირება თორიუმისა და კადმიუმის ჰიდროჟანგის თანდასწრებით? შეიძლება თუ არა ვივარაუდოთ, რომ დენის გადატანაში კოლოიდური დისპერსია ლებულობს მონაწილეობას? ან კიდევ აღნიშნული დისპერსიის როგორც ფუძის ნაწილობრივი იონური დისოციაციის შედეგად მიღებული მეტალისა და OH^- -ის იონებით გადაიტანება დენი? უნდა შევნიშნოთ, რომ არც ერთი ეს დაშვება არ დადასტურდა ექსპერიმენტულად, შემდეგი მონაცემების გამო: ა) კოლოიდური დისპერსია რომ მონაწილეობდეს დენის გადატანაში უნდა მომხდარიყო მისი ელექტროფორეზულად გამოყოფა ელექტროდებზე, საიდანაც ჰიდროჟანგები 25 სმ-ის სიგრძის მქონე 0,1 N KCl-ით სავსე შინის სვეტითაა დაცილებული. ცდის დროს ჰიდროჟანგის კათაფორეზულად გამოყოფა არ ხდება ელექტროდებზე. აღსანიშნავია ისიც, რომ აღებული კონცენტრაციის KCl-ის ხსნარებში კათაფორეზული მოვლენები შეუძ-

¹ იონთა გადატანის რიცხვის განსაზღვრის მეთოდის შესახებ დაწვრილებით იხილეთ რიგით მეოთხე დამოწმებული ლიტერატურა.

Ca(OH)₂ ის გავლენა Cl⁻ იონის გადატანის რიცხვზე აგარ-აგარის სარქულზე 1 20°C



Ca(OH) ₂ ის მარცხენა რაოდენობა	სწნარის ერთ გ-ში KCl-ის რაოდენობა გრ-ბით		ანოდის არის სითბის წილი		ქლორის ნა- მატი გრ-მეწ- ვაკლენ- ტებით	ანოდის სითბის წონა Ni+Cl- გარეშე	ქვლონ- მეტრში გამოყოფი- ლი Ag-ს რაოდენო- ბა გ-ბით	Cl ⁻ იონის გა- რცედილობა				
	ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო	ანოდის არის სით- ბის წონა გრ-ბით	KCl-ის რაოდენობა				ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო	ერთეული ცდის მი- ხედვით	საშუალო	
				ერთეული ცდის მიხედვით								საშუალო
0.00	0,007858 0,007822	0,007840	44,6942	0,4060 0,4095	0,40775	0,000816	44,2593	0,00161	0,5068 0,5198	0,5133		
0.00	0,007771 0,007767	0,007769	44,7970	0,3971 0,3964	0,3978	0,000633	44,1679	0,00141				
1.00	0,006622 0,006590	0,006606	47,6022	0,3516 0,3505	0,35105	0,0005358	47,2130	0,0013	0,4122	0,4128		
"	0,007310 0,007319	0,0073175	46,6320	0,3830 0,3849	0,33385	0,0006078	46,2555	0,00147	0,4135			
3.00	0,004523 0,004402	0,004462	45,9592	0,2300 0,2347	0,2323	0,0003781	45,7934	0,0011	0,3413	0,3566		
"	0,004655 0,004612	0,004623	43,7003	0,2331 0,2335	0,2333	0,0004345	43,4320	0,0012	0,3620			
5.00	0,004661 0,004667	0,004664	46,0930	0,2421 0,2408	0,2414	0,0003755	45,8141	0,0014	0,2682	0,2546		
"	0,004537 0,004536	0,004536	44,5140	0,2310 0,2262	0,2286	0,000334	44,0462	0,00133	0,2511			
8.00	0,004650 0,004621	0,004625	44,9798	0,2356 0,2269	0,2332	0,0003956	44,7117	0,00146	0,2672	0,2506		
8.00	0,004510 0,004530	0,004520	44,6084	0,2209 0,2219	0,2214	0,0002816	44,3515	0,0012	0,2340			

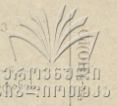
Ca(OH)₂ ის და SiO₂ ის გავლენა ქლოროფორმის გადატანის რიცხვზე 379



Th(OH)₄-ის გავლენა Cl⁻-იონის (0,1N KCl) გადატანის რიცხვზე აგარ-აგარის სარჩულზე t=20°C

Th(OH) ₄ -ის %-ული რაოდენობა	ხსნარის ერთ გრამში KCl-ის რაოდენობა		ანოდის არის სითხის ანალიზი			ქლორის ნამატი გრამეზე- ვალენტე- ბით	ანოდის არის სით- ხის წონა Ni + Cl-ს გარეშე	ქლორო- მეტრში გამოყოფი- ლი ვერცხ- ლის რაოდენობაზე	Cl ⁻ -ის იონის გადატანის რიცხვი	
	ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო	სითხის წონა გრ-ობით	KCl-ის რაოდენობა გრ-ბით						
				ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო				ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო
1,00	0,007160	0,007005	59,5182	0,4533	0,4568	0,000579	59,0393	0,00119	0,4865	0,4914
	0,006859			0,4604					0,4964	
"	0,007431	0,007441	58,6452	0,4790	0,4808	0,0006479	58,1248	0,001348	0,4964	0,3635
	0,007461			0,4827					0,3017	
3,00	0,004657	0,004655	59,7742	0,3065	0,3069	0,000406	59,4318	0,00121	0,3355	0,3816
	0,004654			0,3073					0,2266	
"	0,006880	0,006878	59,7220	0,4442	0,4336	0,000350	59,2544	0,00116	0,3017	0,3041
	0,006915			0,4231					0,2920	
5,00	0,006495	0,006838	61,3656	0,4592	0,4519	0,000477	60,8788	0,00125	0,3816	0,2320
	0,007181			0,4447					0,1516	
"	0,004424	0,004456	55,1898	0,2670	0,2687	0,0002697	57,8864	0,00119	0,2266	0,1918
	0,004489			0,2704					0,1516	
8,00	0,006382	0,006613	54,7568	0,3789	0,3792	0,0002668	54,3254	0,00115	0,2320	0,1516
	0,006845			0,3795					0,1516	
"	0,007136	0,006821	57,9388	0,4071	0,4057	0,000118	57,5112	0,00118	0,1516	0,1516
	0,006507			0,4043					0,1516	

სტანდარტების ინსტიტუტი



სილიკატების გავლენა Cl⁻-იონის (0,1 NKCl) გადატანის რიცხვზე აგარ აგარის სარჩულზე t 20°C

სილიკატის კონცენტრაცია %	ხსნარის ერთ გრამში KCl-ის რაოდენობა		ანოდის არის სითხის ანალიზი			ქლორის ნაშთი გრამეულ ვალენტებით	ანოდის არის სითხის წონა Ni+Cl-ს გარეშე	კვლევის-მეტრებში გამოყენებული ვერცხლის რაოდენობა	Cl ⁻ -იონის გადატანის რიცხვი			
	ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო	სითხის წონა გ-ით	KCl-ის რაოდენობა გ-ით					ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო	ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო
				ერთეული ცდის მიხედვით	საშუალო							
0,00	0,007858	0,0007840	44,6942	0,4060	0,40775	0,000816	44,2100	0,00161	0,5068	0,5052		
	0,007822			0,4095								
"	0,0007771	0,0007768	44,7970	0,3971	0,3964	0,0007001	44,3573	0,00139	0,5036	0,415		
	0,0007767			0,3964								
1,00	0,006622	0,006610	47,6022	0,3516	0,3510	0,000521	47,2122	0,00133	0,3917	0,415		
	0,005599			0,3505								
"	0,005448	0,005464	48,1254	0,3066	0,3062	0,0006048	47,7802	0,00147	0,4114	0,4162		
	0,005480			0,3058								
3,00	0,005319	0,005375	43,9830	0,2705	0,2703	0,0004774	43,6781	0,00118	0,4047	0,4162		
	0,005431			0,2701								
"	0,006570	0,006573	44,4918	0,3279	0,3286	0,0005177	44,1277	0,00121	0,4278	0,4647		
	0,006577			0,3294								
5,00	0,006445	0,006482	46,6820	0,3482	0,3500	0,006706	46,2939	0,0013	0,5158	0,4647		
	0,006519			0,3518								
"	0,005396	0,0053655	43,9130	0,2760	0,2740	0,0005378	43,6009	0,0013	0,4136	0,5185		
	0,005335			0,2720								
8,00	0,006459	0,006488	44,4276	0,3474	0,3373	0,0006907	44,0518	0,00131	0,5274	0,5185		
	0,006517			0,3273								
"	0,006536	0,006506	43,9144	0,3308	0,3308	0,0006370	43,5487	0,00125	0,5096	0,5185		
	0,006476			0,3303								

Fr(OH)₂-ისა და SiO₂-ის გავლენა ქლორბრომის გადატანის რიცხვზე



ლებელია. ბ) ასევე არ მართლდება მეორე დაშვების შესაძლებლობა მინერალიზაციაში მინერალიზაციის პროცესის შედეგად წყალბადი უნდა გამოყოფილიყო, რაც აღებული ცდის პირობებში აგრეთვე არ ხდება.

ქლორიონის გადატანის რიცხვის შემცირების მეტად სააღბათო მიზეზად უნდა ჩაითვალოს ის, რომ სუსტ მუყავე არეში თორიუმისა და კადმიუმის ჰიდროქსიანი $0,1 N KCl$ -ის ხსნარში ნაწილობრივად დისოცირდება როგორც ფუძე-დისოცირებული იონებიდან კატიონი აღსორბირდება არადისოცირებული უხსნადი ფაზის ზედაპირით, რის შედეგად მიიღება დადებითად დამუხტული მყარი ფაზა, რომლის ორმაგი ელექტრული შრის გარე შემონაფენში მყოფი OH^- იონები ხსნარიდან Cl^- იონებით ჩაინაცვლება, ხოლო გამოძევებული OH^- იონები კალიუმთან ტუტეს წარმოქმნის.

მყარი ფაზის ორმაგი ელექტრული შრის აღნაგობის თეორიიდან გამომდინარე უარყოფითად დამუხტული სილიკაგელი ქლორიონის გადატანის რიცხვს არ უნდა ცვლიდეს. მაგრამ, თუ ეს ჩვენი მონაცემებით არ დადასტურდება (ცხრილი 3) და სილიკაგელი მცირე დანაშაუტის პირობებში ქლორიონის გადატანის რიცხვს რამდენადმე მაინც ამცირებს, ეს ფაქტი უნდა მიეწეროს ანა სილიკაგელის, არამედ, ცდებში სარჩულად გამოყენებული აგარ-აგარის მოქმედებას, რომელიც ქლორიონის გადატანის რიცხვს ამცირებს [6].

დასკვნები

1. შესწავლილია იონთა გადატანის რიცხვი კადმიუმის, თორიუმის ჰიდროქსიანისა და სილიკაგელის თანდასწრებით ქლორკალიუმის ($0,1 N KCl$) წყალხსნარებში.

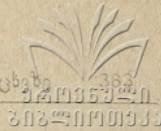
2. დადგენილია, რომ ქლორიონის გადატანის რიცხვი ეფექტურად მცირდება ხსნარში შეტანილი თორიუმისა და კადმიუმის ჰიდროქსიანის $\frac{1}{10}$ -ულის რაოდენობის ზრდის მიხედვით.

3. აგარ-აგარის სარჩულად გამოყენებისას KCl -ის ხსნარზე დამატებული სილიკაგელი უმნიშვნელოდ ამცირებს ქლორიონის გადატანის რიცხვს.

4. ორმაგი ელექტრული შრის აღნაგობის თეორიიდან გამომდინარე, თორიუმის, კადმიუმისა და სილიკაგელის თანდასწრებით ქლორიონის გადატანის რიცხვის ცვლილების განმსაზღვრელად გვევლინება იონთა მიმოცვლის პროცესები მყარ ფაზასა და ელექტროლიტის ხსნარს შორის.

ლიტერატურა

1. А. Н. Григоров—Уч. зап., серия естеств. наук, № 2 (63)1, (1944).
2. И. И. Жуков, Крюков, Уч. зап. ЛГУ, серия естеств. наук. Сообщ. сессии (1945).
3. ა. ვარლუკაძე, თ. კაციტაძე—იონური სორბცია ტრაგანტი ელექტროლიტების წყალხსნარებიდან, თსუ შრომები, ტ. 80, 1961 წ.
4. ა. ვარლუკაძე, თ. კაციტაძე—იონთა შერჩევით აღსორბციაზე დამოკლებით



გადატანის რიცხვის ცვლილება სხვადასხვა კოლოიდურ სისტემებში; თსუ შრომები, ტ. 80, 1961 წ.

5. Ю. В. Карякин—Чистые химические реактивы, Ленинград, 1936.

6. А. Я. Вардукадзе — Влияние коллоидов (желатини и агар-агара) на числа переноса иона Cl⁻ соляной кислоты. Диссертационная работа, представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, 1938.

ფიზიკური ქიმიის კათედრა

(შემოვიღა რედაქციაში 27.V. 1966 წ.).

А. Я. ВАРДУКАДЗЕ, Т. С. КАЦИТАДЗЕ

**ВЛИЯНИЕ ГИДРООКСИДЕЙ МЕТАЛЛОВ ТОРИЯ, КАДМИЯ И SiO₂
НА ЧИСЛА ПЕРЕНОСА ИОНОВ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ**

Резюме

Исследовалось влияние гидроксидов металлов тория, кадмия и силикагеля на числа переноса хлора (0,1 N KCl). В результате проведенной работы показано, что с увеличением процентного содержания гидроксидов тория и кадмия числа переноса иона хлора сильно уменьшаются, а при отсутствии силикагеля—почти не изменяются. Исходя из теории строения двойного электрического слоя, предполагается возможность ионного обмена между твердой и жидкой фазами.



გამომცემლობის რედაქტორები { ა. სვანიძე
ლ. აბუაშვილი

ტექნოლოგიური ი. ჩაგელიშვილი

კორექტორები { ლ. რაზმაძე
ნ. ქანთარია

ხელმოწერილია დასაბეჭდად 23/IX-68
ქალაქის ფორმატი 70X108/16
ნაბეჭდი თაბახი 24
საალრიცხვო-საგამომცემლო თაბახი 25,63

შეკვეთა 2207

უე 02861

ტირაჟი 500

ფასი 2 მან. 05 კაპ.

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა თბილისი, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 1.
Издательство Тбилисского университета, Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, 1.
თბილისის უნივერსიტეტის სტამბა, თბილისი, ი. ჭავჭავაძის პროსპექტი, 1.
Типография Тбилисского университета, Тбилиси, пр. И. Чавчавадзе, 1.