

CHEMICAL SERIES

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საცნობარო

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

7847/2
2000

ქიმიკის

სერიის
სერია

ХИМИЧЕСКАЯ

2000 №1-2

ტომი
TOM
VOL.

26

თბილისი - თბილისი - TBILISI

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ



ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი

Vol. 26 № 1-2

Том

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

წელიწადში 4 ნომერი
4 number yearly
4 номера в год

თბილისი
TBILISI
ТБИЛИСИ

"მეცნიერება"
"METSNIEREBA"
"МЕЦНИЕРЕБА"

2000

სარედაქციო კოლეგია

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ი. ბარათაშვილი, ფ. ბროუჩეკი (სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, ი. რუჯილო (პოლონეთი), შ. სიდამონიძე, ე. ქემერტილიძე, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ციციშვილი, ლ. ხანაშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯ. ჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г. Андроникашвили (редактор), Т.Р. Агладзе, И.Б. Бараташвили, Ф.И. Броучек, (ученый секретарь), Г.Г. Гвелесиани, Дж.И. Джапаридзе, К.Г. Джапаридзе (зам. редактора), Э.П. Кемертелидзе, Я.К. Ружи́ло (Польша), Ш.И. Сидамонидзе, Л.М. Хананашвили, Г.В. Цицишвили, Г.В. Цинцадзе (зам. редактора), В.Д. Эристави

Ответственный секретарь В.В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. Andronikashvili (Editor), T. Agladze, I. Baratashvili, F. Brouchek (Scientific Secretary), G. Gvelესiანი, K. Japaridze (Associate Editor), G. Japaridze, E. Kemertelidze, Jan K. Rózułо (Poland), Sh. Sidamonidze, L. Khananashvili, G. Tsitsishvili, G. Tsintsadze (Associate Editor), V. Eristavi

Excutive Secretary V. Shubladze

რედაქციის მისამართი:

380060, თბილისი-60, დ. გამრეკელის ქ. 19, ოთახი 18

Сдано в набор 27.04.2000. Подписано в печать 31.07.2000

Формат 70×100 1/16. Бумага №1. Печать офсетная.

Макет подготовлен на компьютере.

14 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 134

ქართუელის მეცნიერებათა აკადემიის საწარმოო-საგამომცემლო გაერთიანება
"მეცნიერება"

380060, თბილისი, დ. გამრეკელის ქ. 19, ტელ. 37-22-97

Производственно-издательское объединение "Мецинерება"

380060, Тбилиси, ул. Д. Гамрекели №19, тел. 37-22-97

შიხარსი



არაკობანული და ანალიზური ძიშია

გ ციციშვილი, გ ცინცაძე, მ ცინცაძე ქიმიურ ელემენტთა პერიოდული სისტემა და ახალი ელემენტები	9
თ. ხომტარია, თ. ცინცაძე, ნ. ქვიჩინაძე დიოქსიდოლონიზებნო [b] თიოფენები	14
თ. მანჭვალაძე, ფ. ბროუზევი, ნ. თელოა, ლ. გველუსიანი, ნიკელის (II) ფერადი რეაქციები და როდნინული ოქსაზონაწარმების ფოტომეტრიული შესაძლებლობები	22
ნ. ჩიკვაძე, ნ. რაზმაძე, რ. თუმურაშვილი, შიპოფოსფიტ-იონების დაჯანგვა ოზონით	25
თ. ლუკაძე, ა. ანანიშვილი, მ. კეკელიძე, მ. ცანავა, pH-ის და ამინომეტაბოლური ბუნების გაგებნა Cu (II) და Cd (II) იონების დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდებზე	26
თ. მაჩალაძე, ი. სამადაშვილი, ო. ცაგარეიშვილი, ბორის სუბოქსიდის თერმოგრაფიკული კვლევა	32
გ ცინცაძე, თ. მაჩალაძე, მ. კერესელიძე, ლ. სხირტლაძე, ვ. ვარაზაშვილი, თ. ფაკელიანიშვილი, დ. ლაზოშვილი, ორთო-ამინო-4 და 5-მეთილბირინდენტთან სპილენძის (II) სულფატის კოორდინაციული ნაერთები	36
დ. ანჭავაძე, დ. ტორონაძე, ოსმონის ექსტრაქციული-ფოტომეტრიული განსაზღვრა დითიოპირილმეთანით	44
რ. მაჩოშვილი, დ. მირველაშვილი, ჟ. გოგიტიძე, გ. რაზმაძე, მ. გოგელაშვილი, ლანთანოიდების კოორდინაციული ნაერთები ჰიდრაზიდებთან-ტეტრაათიო-არსენატო-ნაწარმები	45
რ. მაჩოშვილი, მ. მაჩოშვილი, ჟ. გოგიტიძე, გ. რაზმაძე, მ. გოგელაშვილი, ლანთანოიდების კოორდინაციული ნაერთები ჰიდრაზიდებთან - არსენატო-ნაწარმები	50
თ. ენუქიძე, ვ. შავგელიძე, ჟ. ჭაფარიძე, ნიკელის, კობალტისა და სპილენძის ნიკოტინმეტაბოლური აზიდთან კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრაფია	55
ი. დიდბარიძე, მ. რუსია, მ. მუსკერიძე, ა. ხიდუშელი, რ. გიგაური, ლ. კუცია, 3d-მეტალთა ტეტრაათიოარსენატების სინთეზი და გამოკვლევა	59

ობანული ძიშია

ი. მიქიძე, ვ. კასრაძე, მ. ციციშვილი, ა. დოლოძე, 3-მეთილ-2E, Z, 4E-დეკადენის მტაგის გერანილის ეთერის-პოტენციური ილენილის სინთეზი	65
გ. სამსონია, მ. ვაშაკიძე, დ. ქავჭავანიძე, რ. აბელედიანი, თ. კოჭბერიძე, 1,2,5,6-დინებნო-3,3,7,7,2',3',2''-ოქტამეთილციკლოქტანდიონ-4,8-ის ამიაცთან, მეთილამინთან და ეთილამინთან ურთიერთქმედების პროდუქტები	69
ო. მუტანიანი, მ. მაცაბერიძე, მ. ქარჩხაძე, ლ. ხანანაშვილი, თ. ნასუაშვილი, 1,3-დისილა-1,3-დიფენილ-2-ოქსაინდანის ფრაგმენტის შემცველი ბლოკ-თანაპოლიმერები	76
გ. გურგენიძე, ს. მელაძე, ო. მუტანიანი, ლ. ხანანაშვილი, მეთილბირინდისლოქსანების ჰიდრიდული მიერთება ალაგლიციდილის ეთერთან	82
გ. ქვარცხავა, რ. ქედიანი, ა. დოლოძე, თ. ქარქია, ილენალური ჰორმონის ანალოგის - N-(4-ფენილციკლოქსილილ)-O-ეთილარბამატის სინთეზის შესახებ	83

ფიზიკური ძიშია

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ებრაიშვილი, მ. ზაუტაშვილი, დ. ქავჭავანიძე, M41S ტიპის მუხოფორულ ადსორბენტებზე პოლიციკლოქსილი არომატული ნაწილაკების ადსორბირების ქრომატოგრაფიული დაყოფა	92
გ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალექსიშვილი, მ. ნიჟარაძე, დ. ქიპაშვილი, თ. გვახარია, გ. წინწკალაძე, გ. სტურუა, ბუნებრივი ანალიტიკების მოდიფიკირება და თვისებების კვლევა, 2. ფორიანი სისტემის თავისებურებების გამოკვლევა	94
გ. ციციშვილი, გ. მაისურაძე, ლ. შამანური, მ. ბურჯანაძე, დ. ქიპაშვილი, თ. შარაშენიძე,	

169

საქართველოს
ქიმიკოსთა
საზოგადოება



ნ. გოგობაძე შუხუთის (საქართველოს) ფილიფსიტის მოდიფიკირებული ფორმების მიღება და მათი თვისებების შესწავლა

ო. გოგობაძე, გ. მშველიძე, ე. ციციშვილი, ი. ბაქრაძე, მ. ჯანელიძე, ვ. ვილაშვილი, ტ. შენგელაია, კ. კლინგსმიტინი. მინის მატრიცაში მოთავსებული CuI ნანოკრისტალების ოპტიკური თვისებები 116

ი. ვილაშვილი, ს. ჩიქვილაძე, ლ. თაფურაძე, რ. აბოშაძე, თ. გაბუნია, ციკლოპქსენის კატალიზური ეპოქსიდირების რეაქციის პირობების და კინეტიკური კანონზომიერებების კვლევა 118

ი. მდივნიშვილი, შ. სამგალაშვილი, კ. ბახატურიანი. ასკანგელის საწყისი და მალაქიტის მწვენიოთ მოდიფიკირებული ფორმების დაყოფითი თვისებები 126

ნ. ლეკავა, ნ. ძანდიძე. შპინელის სტრუქტურის მქონე ოქსიდური მყარი ხსნარების შერყევის თერმოდინამიკული პარამეტრების დამოკიდებულება მათ სტრუქტურულ თვისებებთან 128

მ. მამარდაშვილი, რ. თაყაიშვილი, ი. ბახტაძე, ვ. ასათიანი. სხვადასხვა აქცეპტორების გაყვანა თიორასენიტების რადიაციულ-ჭიმოვარ გარდაქმნაზე 133

თ. მაზალაძე, ი. სამადაშვილი, მ. ცარაბოვი, მ. ჯალაშვილი. ზოგიერთი თერმოშინილის მაგნიტური თვისებების კვლევა 137

მ. ხუნდაძე. ცერუმის და ნეოდიმის ფაზური გარდაქმნების თბური თვისებების შესწავლა 144

დ. ცაგარეიშვილი, ა. ნადირაძე, გ. გველესიანი, ი. ბარათაშვილი, ჯ. ბაღდავაძე, კ. ნადირაძე. ინტერმეტალური ნაერთების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის საანგარიშო ახალი განტოლება 153

მ. ჯლანტიაშვილი, ჯ. ბაღდავაძე. Sb-S, Sb-S-O, Sb-O-C, Sb-O-CO სისტემების თერმოდინამიკური ანალიზი 159

თ. ლაფერაშვილი, მ. ბახტაძე, გ. ჯორჯიშვილი, ნ. გაბრაძე, ი. კახბარიშვილი. მეტალის ელექტროქიმიური დაფენით მიღებული შოტკის კონტაქტები 160

ს. ურობაძე, მ. ბურჯანაძე. წყლის ორთქლის ადსორბცია საქართველოს ზოგიერთი ადგილმდებარეობის ბუნებრივი და მოდიფიკირებული ლომონტიტის ფორმებზე 167

ბაქნოლოგია

მ. მიქაბერიძე, ი. ლორთქიფანიძე, ნ. მდინარაძე, გ. ჯიშკარიანი. ტიტან-ნიკელ-გერმანიუმის სისტემების შენადნობების სტრუქტურა და კოროზიული მედეგობა 170

ვ. მოსიძე, ვ. ბახტაძე, ნ. ბარდაველიძე, ნ. ჯანტურია, მ. სუკაშვილი, მ. ფაჩიშვილი. წყალბადად ნაზმირბადის (II) ოქსიდად მეთანოლის კატალიზური დაშლა 171

გ. ცაგარელი, ნ. მისურაძე, ლ. ბაცანაძე, ა. შექარაშვილი. მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროქიმიური მიღება ნეიტრალური ხსნარიდან 176

გ. გეასალია, მ. მუქელაშვილი, ე. ფრედოშვილი, ნ. ბურჯული, ზ. ბარდაჩიძე. ბუნებრივი აირების გოგირდორგანული ნაერთებისაგან გაწმენდის პროცესის თერმოდინამიკა 183

აკოლოგია

ქ. ქოჩიაშვილი, რ. ცისკარიშვილი, მ. კვაკანტირაძე, ა. დოლოძე. მცენარეთა დაცვის ბუნებრივი და ქიმიური საშუალებების შესახებ 185

მოკლე წერილები

ვ. ანანიშვილი, რ. აბულედიანი, ს. ვაფრინაშვილი. ახალი ელექტროგამტარი და ფოტომგრძობიარე პოლიმერული სისტემების სინთეზი და კვლევა 192

თ. დოქსოპულა, რ. პაპავა, მ. გვერდწითელი. 3-ფენილპროპინ-1-ოლ-3-ის ამინოეთილირების რეაქცია და მისი თეორიული შესწავლა 195

თ. გუნცაძე, მ. გვერდწითელი. ზოგიერთი დიენური გერმანიუმ-მემცველი კარბინოლის თეორიული დახასიათება რნგ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში 198

СОДЕРЖАНИЕ



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Г.В. Цицишвили, Г.В. Цицадзе, М.Г. Цицадзе.</i> Периодическая система химических элементов и новые элементы	13
<i>Т.Е. Хоштария, Т.Г. Цицадзе, Н.З. Чичинадзе.</i> Дикоксииндолинбензо[b]-тиофены	19
<i>О. В. Манджгалაძე, Ф. И. Броучек, Н. М. Телия, Л. Г. Гвелесiani.</i> Цветные реакции никеля (II) и фотометрические возможности оксиазопроизводных на основе роданина	20
<i>Н. М. Чикваидзе, Н. А. Размадзе, Р. Г. Тушурашвили.</i> Окисление гипофосфит-ионов озонном	23
<i>Т. И. Лежава, Н. Ш. Анианишвили, М. П. Кикабидзе, Б. В. Цанава.</i> Влияние рН и природы аминокислот на величину коэффициента диффузии ионов Cu (II) и Cd (II)	30
<i>Т. Е. Мачаладзе, И. Д. Самадашвили, О. А. Цагареишвили.</i> Термогравиметрическое исследование субоксида бора	34
<i>Г.В. Цицадзе, Т.Е. Мачаладзе, М.К. Кереселидзе, Л.И. Схиртладзе, В.С. Варазашвили, Т.А. Павленишвили, Д.М. Лочошвили.</i> Координационные соединения сульфата меди(II) с орто-амино-4- и -5-метилпиридинами	40
<i>Д. И. Анджапаридзе, Д. Д. Торонджадзе.</i> Экстракционно-фотометрическое определение осмия с помощью дитиопирилметана	41
<i>Р. И. Мачхонишвили, Д.М. Мирелашвили, Д.А. Гогитидзе, Г.Б. Размадзе, М.И. Гоголашвили.</i> Гидразидокомплексы лантаноидов - тетратиоарсенатопроизводные	48
<i>Р.И. Мачхонишвили, П.Р. Мачхонишвили, Д.А. Гогитидзе, Г.Б. Размадзе, М.И. Гоголашвили.</i> Координационные соединения лантаноидов с гидразидами - арсенатопроизводные	53
<i>А.Г. Енукидзе, В.В. Шавгулидзе, Д.И. Джанпаридзе.</i> Полярография водных растворов комплексов никеля, кобальта (II) и меди (II) с амидом никотиновой кислоты	58
<i>И.С. Дидбаридзе, М.Ш. Русия, М.Д. Мусеридзе, А.В. Хидемели, Р.Д. Гигаური, Л.А. Куция.</i> Синтез и исследование тетратиоарсенатов 3d-металлов	63

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>И.И. Микадзе, В.Г. Касрадзе, М.В. Цицаги, А.В. Долидзе.</i> Синтез геранилового эфира 3-метил-2Е-, 4Е-декадиеновой кислоты - потенциального ювеноида	67
<i>Г.Г. Самсопия, М.Ш. Вашикидзе, Д.Г. Чавчанидзе, Р.Н. Ахведиани, Т.А. Ковзиридзе.</i> Продукты взаимодействия 1,2,5,6-добензо-3,3,7,7,2',3',2''-октаметилциклооктандиона-4,8 с аммиаком, метиламином и этиламином	71
<i>О.В. Мухбаниани, М.Г. Мацаберидзе, М.Г. Карчхадзе, Л.М. Хананашвили, Т.И. Насуашвили.</i> Блок-сополимеры, содержащие 1,3-дисила-1,3-дифенил-2-оксаиндановых фрагментов	76
<i>Г. Гургенидзе, С. Меладзе, О. Мухбаниани, Л. Хананашвили.</i> Гидридное присоединение метилгидридсилоксанов к алилглицидиловому эфиру	81
<i>Г. Р. Кварцхава, Р. В. Чедия, А. В. Долидзе, Т. Т. Коркия.</i> Синтез N-(4-феноксифеноксиптил)-O-этилкарбамата (феноксикарб)	86

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Т. Г. Андроникашвили, Л. Г. Эприкашвили, М. Г. Зауташвили, Д. Г. Чавчанидзе.</i> Хроматографическое разделение смеси полициклических углеводородов на мезопористом адсорбенте семейства M41S.	88
<i>В. Цицишвили, Н. Долаберидзе, М. Нижарадзе, М. Алелишвили, Д. Читашвили, Т. Гвахария, Г. Цицхаладзе, Г. Стуруа.</i> Модификация и изучение свойств природных альбуминов. 2. Исследование особенностей системы пор	98



<i>Г.В. Цицишвили, Г.В. Майсурадзе, Л.Г. Шамакаури, М.Н. Бурджанадзе, Д.С. Читайшвили, Т.В. Шарашенидзе, Н.И. Годозде.</i>	Получение и исследование модифицированных форм филиппита месторождения Шухути (Грузия)	
<i>О. Гоголи, Г. Мишвелидзе, Е. Цицишвили, О. Бахрадзе, М. Джанелидзе, В. Эдилашвили, Т. Шенгелия, К. Клингсхирн.</i>	Оптические свойства нанокристаллов CuI , помещенных в стеклянную матрицу	116
<i>И.Л. Эдилашвили, С.А. Чиквалидзе, Л.Ф. Топуридзе, Р.Н. Ахобадзе, Т.И. Габуния.</i>	Исследование условий и кинетических закономерностей каталитического окислирования циклогексена	122
<i>О. М. Мдивнишвили, Ш. Д. Сабелашвили, К. К. Хачатурян.</i>	Разделительные свойства аскангеля в исходной и модифицированной малахитовым зеленым формах	123
<i>Н. Лежава, Н. Дзаснидзе.</i>	Термодинамические параметры смешения оксидных твердых растворов со структурой шпинели и структурные свойства твердых растворов	131
<i>М.И. Мамардашвили, Р.Г. Тунирашвили, И.Г. Бахтадзе, Е.Э. Асатиани.</i>	Влияние различных акцепторов на радиационно-химическое превращение титарсенитов	136
<i>Т.Е. Мачаладзе, И.Д. Самадашвили, М.С. Царахов, М.Н. Джалиашвили.</i>	Исследование магнитных свойств некоторых феррошпинелей	141
<i>М. Г. Хундадзе.</i>	Теплоты фазовых превращений церия и неодима	143
<i>Д.Ш. Цагарелишвили, А.А. Надирадзе, Г.Г. Гвелесиани, И.Б. Бараташвили, Дж.И. Багдавадзе, К.А. Надирадзе.</i>	Новое уравнение для расчета стандартной энтальпии образования интерметаллических соединений	146
<i>М. В. Джглатишвили, Д. И. Багдавадзе.</i>	Термодинамический анализ систем Sb-S , Sb-S-O , Sb-O-C , Sb-O-CO	155
<i>Т. Лаперашвили, М. Бахтадзе, Г. Джорджишвили, Н. Габриадзе, И. Кахабришвили.</i>	Контакты Шоттки полученные электрохимическим методом	163
<i>С. Л. Уротадзе, М. Н. Бурджанадзе.</i>	Адсорбция паров воды на природных и модифицированных формах ломонитов некоторых месторождений Грузии	165

ТЕХНОЛОГИЯ

<i>М. П. Микаберидзе, И. Н. Лорджитанидзе, Н. П. Мдинарадзе, Г.И. Джлишкарцани.</i>	Структура и коррозионная стойкость сплавов системы титан-никель-германий	168
<i>В. П. Мосидзе, В. Ш. Бахтадзе, Н. В. Бардавелидзе, Н. М. Чантурия, М. Г. Суджашвили, М. В. Паджшвили.</i>	Каталитическое разложение метанола на водород и оксид углерода (II)	175
<i>Е. А. Цагарели, Н. Г. Майсурадзе, Л. И. Бацападзе, А. Г. Шакаришвили.</i>	Получение электролитического диоксида марганца из нейтральных растворов	179
<i>Л.И. Гвасалия, М.И. Мchedlishvili, Э.Г. Грозелишвили, Н.Я. Бучукури, З.С. Бардачидзе.</i>	Термодинамика процесса очистки природных газов от сероорганических соединений	180

ЭКОЛОГИЯ

<i>К. Н. Кочиашвили, Р. Д. Цискаришвили, М. С. Квачантирадзе, А. В. Долидзе.</i>	О природных и химических средствах защиты растений	190
--	--	-----

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>В. О. Анациашвили, Р. Н. Ахведиани, Х. А. Гаприндашвили.</i>	Синтез и исследование электропроводящих и фоточувствительных полимерных систем	193
<i>Т. П. Доксуполо, Р. Ю. Папава, М. И. Гвердцители.</i>	Реакция аминотилирования 3-фенилпропин-1-ола-3 и ее теоретическое изучение	196
<i>Т. П. Гунцадзе, М. И. Гвердцители.</i>	Теоретическое исследование некоторых диеновых герман-содержащих карбинолов в рамках метода ГНС-матриц	200

CONTENTS



INORGANIC AND ORGANIC CHEMISTRY

<i>G. Tsitsishvili, G. Tsintsadze, M. Tsintsadze.</i> Periodic Table of Chemical Elements and New Elements	13
<i>T. Khoshtaria, T. Tsintsadze, N. Chichinadze.</i> Dioxindolinbenzo[b]tiofens	19
<i>O. Manjgaladze, F. Brouchek, N. Telia, L. Gvelesiani.</i> Colour Reactions of Nickel (II) and the Photometric Ability of Oxy-Azo-Derivatives of Rodanine	22
<i>N. Chikvaidze, N. Razmadze, R. Tushurashvilio.</i> Ozon Oxidation of Hypophosphite-Ions	25
<i>T. Lezhava, N. Ananiashvili, M. Kikabidze, B. Tsanava.</i> Influence of pH and the Aminoacids Nature on the Value Copper (II) and Cadmium (II) Ions Diffusion Coefficient	31
<i>T. Machaladze, I. Samadashvili, O. Tsagareishvili.</i> Thermogravimetric Study of Boron Suboxide	35
<i>G. Tsintsadze, T. Machaladze, M. Kereselidze, L. Skhirtladze, V. Varazashvili, T. Pavlenishvili, D. Lochoshvili.</i> Coordination Compounds of Copper (II) Sulphate with Ortho-Amino-4- and -5-Methylpyridins	40
<i>D. Anjaparidze, D. Torondjadze.</i> Extraction-Photometric Definition of Osmium with Dithiopyrimethane	44
<i>R. Machkhoshvili, D. Mirvelashvili, D. Gogitidze, G. Razmadze, M. Gogilashvili.</i> Coordination Compounds of Lanthanoides with Hydrazides and AsS_4^3- Group	48
<i>R. Machkhoshvili, P. Machkhoshvili, D. Gogitidze, G. Razmadze, M. Gogilashvili.</i> Coordination Compounds of Lanthanoides with Hydrazides and AsO_4^3- Group	53
<i>A. Enukidze, V. Shavgulidze, S. Japaridze.</i> Polarography of Nickel, Cobalt and Copper (II) Complexes with the Nicotine Acid Amide	58
<i>I. Didbaridze, M. Rusia, M. Museridze, A. Khidesheli, R. Gigauri, L. Kutsia.</i> Synthesis and Research of Tetrathioarsenates of 3d-Metals	63

ORGANIC CHEMISTRY

<i>I. Mikadze, V. Kasradze, M. Tsitsagi, A. Dolidze.</i> Synthesis of Geranyl Ester of 3-Methyl-2E,Z,4E-Decadienic Acid, a Potential Juvenoides	68
<i>G. Samsonia, M. Vashakidze, D. Chavchanidze, R. Achvlediani, T. Kovziridze.</i> Products of Interaction of 1,2,5,6-Dibenzo-3,3,7,7,2',3',2'',3''-Octamethylcyclooctandione-4,8 with Various Primary Amines	71
<i>O. Mukbaniani, M. Matsaberidze, M. Karchkhadze, L. Khananashvili, T. Nasuashvili.</i> 1,3-Disila-1,3-Diphenyl-2-Oxaindane Fragments Containing Blok-Copolymers	1,3-
<i>G. Gurgenidze, S. Meladze, O. Mukbaniani, L. Khananashvili.</i> Hydrid Addition of Methylhydridsiloxane to Allyl Glycidyl Ether	78
<i>G. Kvartskhava, R. Chedia, A. Dolidze, T. Korkia.</i> The Synthesis of N-(4-Phenoxyphenoxyethyl)-O-ethylcarbamate(Fenoxycarb)	87

PHYSICAL CHEMISTRY

<i>T. Andronikashvili, L. Eprikashvili, M. Zautashvili, D. Chavchanidze.</i> The Chromatographic Separation of Mixtures of Polycyclic Hydrocarbons on the M41S Mezoporous Adsorbent	93
<i>V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Nijaradze, M. Alelishvili, D. Chipashvili, T. Gvakharia, G. Tsintskaladze, G. Sturua.</i> Modification and Characterization of Natural Analcimes. 2. Study of Particularities of the Porous System	99
<i>G. Tsitsishvili, G. Maisuradze, L. Shamanauri, M. Burdjanadze, D. Chipashvili,</i>	

<i>T. Sharashenidze, N. Gogodze.</i> Preparation of the Modified Forms of Shukhuti (Georgia) Philipsite and Investigation of their Properties	
<i>O. Gogolin, G. Mshvelidze, E. Tsitsishvili, O. Bakradze, M. Djanelidze, V. Edilashvili, T. Shengelia, C. Klingshirn.</i> Optical Properties of CuI Nanocrystallites Embedded in Aluminoborosilicate Host Network Structures	106
<i>I. Edilashvili, S. Chikviladze, L. Topuridze, R. Akhobadze, T. Gabunia.</i> Study of Conditions and Kinetic Regularities of Catalytic Epoxidation of Cyclohexene	122
<i>O. Mdivnishvili, Sh. Sabelashvili, K. Khachaturian.</i> Separational Features of Askanite Gel in Initial and Malachite Green-Modified Forms	127
<i>N. Lezhava, N. Dzagnidze.</i> Thermodynamic Parameters of Mixing of Oxide Solid Solutions with Spinel Structure and Structural Properties of Solid Solutions	132
<i>M. Mamardashvili, R. Tushurashvili, I. Bakhtadze, E. Asatiani.</i> The Effect of Various Scavengers on the Radiation-Chemical Transformation of Thioarsenites	136
<i>T. Machaladze, I. Samadashvili, M. Tsarakhov, M. Jaliashvili.</i> Investigation of the Magnetism of Some of Ferrites with Spinel Structure	142
<i>M. Khundadze.</i> Investigation of Thermal Properties of Phase Transitions of Cerium and Neodymium	145
<i>D. Tsagareishvili, A. Nadiradze, G. Gvelesiani, I. Baratashvili, J. Bagdavadze, K. Nadiradze.</i> A New Equation for Calculation of Standard Enthalpy of Formation of Intermetallic Compounds	153
<i>M. Jlantashvili, J. Bagdavadze.</i> Thermodynamic Analysis of the Sb-S, Sb-S-O, Sb-O-C, Sb-O-CO Systems	159
<i>T. Laperashvili, M. Bakhtadze, G. Jorjishvili, N. Gabriadze, I. Kachabrishvili.</i> Schottky Contacts Formed by Electrochemical Deposition	163
<i>S. Urotadze, M. Burjanadze.</i> Water Vapour Adsorption on Natural and Modified Forms of Lomontites of Some Deposits in Georgia	167

TECHNOLOGY

<i>M. Mikaberidze, I. Lordkipanidze, N. Mdinaradze, G. Jishkariani.</i> The Corrosion Resistance and the Structure of the Titanium-Nickel-Germanium Alloy Systems	170
<i>V. Mosidze, V. Bakhtadze, N. Bardavelidze, N. Chanturia, M. Sujashvili, M. Pajishvili.</i> Catalytic Decomposition of Methanol to Hydrogen and Carbon Oxide (II)	175
<i>G. Tsagareli, N. Maisuradze, L. Batsanadze, A. Shakarishvili.</i> Production of the Electrolytic Manganese Dioxide from Neutral Solutions	179
<i>L. Gvasalia, M. Mchedlishvili, V. Grdzlishvili, N. Buchukuri, Z. Bardachidze.</i> Thermodynamics of the Process of Cleaning Natural Gases from Sulphur-Organic Substances	184

ECOLOGY

<i>K. Kochiashvili, P. Tsiskarishvili, M. Kvachantiradze, A. Dolidze.</i> On Natural and Chemical Means of Plant Protection	191
---	-----

BRIEF REPORTS

<i>V. Ananiashvili, R. Akhvlediani, Kh. Gaprindashvili.</i> Synthesis and Study of Electroconductive Photosensitive Polymer Systems	194
<i>T. Doxopulo, R. Papava, M. Gverdtseteli.</i> The Reaction of Aminoethylation of 3-Phenylpropin-1-OL-3 and Its Theoretical Investigation	197
<i>T. Guntsadze, M. Gverdtseteli.</i> Theoretical Characterization of Some Germanium-Containing Dienic Carbinols in the Context of the ANB-Matrices Method	200

არარეგულარი და ანალიზური ქიმიის

№3 546; 669

ბ. ციციშვილი, ბ. ცინცაძე, მ. ცინცაძე

ქიმიურ ელემენტთა პერიოდული სისტემა და ახალი ელემენტები

130 წელი გავიდა მას შემდეგ, რაც დიდმა რუსმა მეცნიერმა დიმიტრი ივანეს ძე მენდელეევიმ აღმოაჩინა პერიოდულობის კანონი. მან შეადგინა ცხრილი – „ელემენტების სისტემის ცდა, დაფუძნებული მათ ატომურ წონასა და ქიმიურ მსგავსებაზე“ და შექმნა ქიმიურ ელემენტთა პერიოდული სისტემის რამდენიმე ვარიანტი. ამის საფუძველზე დ. მენდელეევიმ შეასწორა იმ დროისთვის ცნობილი ზოგიერთი ელემენტის ატომური მასა, იწინასწარმეტყველა რამდენიმე უცნობი ელემენტის არსებობა და მათი თვისებები. დ. მენდელეევის მიერ ნაწინასწარმეტყველები ქიმიური ელემენტების (გალიუმი, გერმანიუმი, სკანდიუმი) აღმოჩენის შემდეგ პერიოდულობის კანონმა საყოველთაო აღიარება პოვა. დ. მენდელეევის ელემენტთა პერიოდული სისტემა არაორგანული ქიმიის შემდგომი განვითარების საფუძველი გახდა.

დღეისთვის ქიმიურ ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში ბევრი რამ ჩამოყალიბდა, განვითარდა, შესწორდა, დაიხვეწა და დაზუსტდა. აღმოჩენილ იქნა მთელი რიგი ახალი ელემენტები. განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს ურანის შემდეგი (ტრანსურანული) ელემენტები (ცხრ. 1).

პერიოდული სისტემა თეორიული და გამოყენებითი ქიმიის საერთაშორისო კავშირის (IUPAC) მიერ რეკომენდებული სახით წარმოდგენილია ცხრილით (ცხრ. 2), სადაც მოცემულია ქიმიური ელემენტების 18 კლასი. 1, 2, 13, 14, 15, 16, 17 და 18 კლასებში შედის მთავარი ჯგუფების ელემენტები. ყოველ ჯგუფში ყველაზე მცირე ატომური ნომრის მქონე ელემენტები წარმოდგენენ ტიპურ ელემენტებს. 3-12 კლასებში შედის გარდამავალი ელემენტები. წყალბადი – პირველი ელემენტი - არის ანომალური თავისი თვისებების გამო და საკუთარ კლასს შეადგენს [1].

ყველა ქიმიურ ელემენტს 1-109-მდე მინიჭებული აქვს სახელი და სიმბოლო, რომელიც აღნიშნულია ორი ლათინური ასოთი. ჯერჯერობით აღმოუჩენილი ელემენტებისათვის რეკომენდირებულია შემდეგი აღნიშვნები: Suu (რიგითი ნომერი A=110), Uuu (A=111), Uub (A=112), Uut (A=113), Uuq (A=114), Uup (A=115), Uuh (A=116), Uus (A=117), Uuo (A=118) (ცხრ. 3).

პერიოდული სისტემა უკანასკნელი მონაცემებით წარმოდგენილია მე-4 ცხრილში [2]. აქ ფარდობითი ატომური მასები მოცემულია 1983 წლის საერთაშორისო ცხრილით (სიზუსტე მითითებულია უკანასკნელი ციფრისთვის). ახალი ელემენტებისათვის კვადრატული ფრჩხილებით აღნიშნულია შედარებით დიდი სიცოცხლის ხანგრძლივობის მქონე იზოტოპების მასური რიცხვები. აქვეა მოცემული ურანისა და ლითიუმისთვის 4 მახასიათებელი (ატომური მ-

ურანის შემდეგი (ტრანსურანული) ელემენტები

სახელწოდება	სიმბოლო	ატომური ნომერი
ნეპტუნიუმი Neptunium	Np	93
პლუტონიუმი Plutonium	Pu	94
ამერიციუმი Americium	Am	95
კიურიუმი Curium	Cm	96
ბერკელიუმი Berkelium	Bk	97
კალიფორნიუმი Californium	Cf	98
აინშტაინიუმი Einsteinium	Es	99
ფერმიუმი Fermium	Fm	100
მენდელევიუმი Mendelevium	Md	101
ნობელიუმი Nobelium	No	102
ლოურენსიუმი Lawrencium	Lr	103
რეზერფორდიუმი Rutherfordium	Rf	104
დუბნიუმი Dubnium	Db	105
სიბორგიუმი Seaborgium	Sb	106
ბორიუმი Bohrium	Bh	107
ჰასიუმი Hassium	Hs	108
მაიტერიუმი Meitnerium	Mt	109

თეორიული და გამოყენებითი ქიმიის საერთაშორისო კავშირის (IUPAC) მიერ რეკომენდებული დეზუმიერული ელემენტების პერიოდული სისტემა

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	n
1 <i>H</i>																	2 <i>He</i>	1
3 <i>Li</i>	4 <i>Be</i>											5 <i>B</i>	6 <i>C</i>	7 <i>N</i>	8 <i>O</i>	9 <i>F</i>	10 <i>Ne</i>	2
11 <i>Na</i>	12 <i>Mg</i>											13 <i>Al</i>	14 <i>Si</i>	15 <i>P</i>	16 <i>S</i>	17 <i>Cl</i>	18 <i>Ar</i>	3
19 <i>K</i>	20 <i>Ca</i>	21 <i>Sc</i>	22 <i>Ti</i>	23 <i>V</i>	24 <i>Cr</i>	25 <i>Mn</i>	26 <i>Fe</i>	27 <i>Co</i>	28 <i>Ni</i>	29 <i>Cu</i>	30 <i>Zn</i>	31 <i>Ga</i>	32 <i>Ge</i>	33 <i>As</i>	34 <i>Se</i>	35 <i>Br</i>	36 <i>Kr</i>	4
37 <i>Rb</i>	38 <i>Sr</i>	39 <i>Y</i>	40 <i>Zr</i>	41 <i>Nb</i>	42 <i>Mo</i>	43 <i>Tc</i>	44 <i>Ru</i>	45 <i>Rh</i>	46 <i>Pd</i>	47 <i>Ag</i>	48 <i>Cd</i>	49 <i>In</i>	50 <i>Sn</i>	51 <i>Sb</i>	52 <i>Te</i>	53 <i>I</i>	54 <i>Xe</i>	5
55 <i>Cs</i>	56 <i>Ba</i>	57-71 <i>La-Lu</i>	72 <i>Hf</i>	73 <i>Ta</i>	74 <i>W</i>	75 <i>Re</i>	76 <i>Os</i>	77 <i>Ir</i>	78 <i>Pt</i>	79 <i>Au</i>	80 <i>Hg</i>	81 <i>Tl</i>	82 <i>Pb</i>	83 <i>Bi</i>	84 <i>Po</i>	85 <i>At</i>	86 <i>Rn</i>	6
87 <i>Fr</i>	88 <i>Ra</i>	89-103 <i>Ac-Lr</i>	104 <i>Rf</i>	105 <i>Db</i>	106 <i>Sg</i>	107 <i>Bh</i>	108 <i>Hs</i>	109 <i>Mt</i>	110 <i>Uun</i>	111 <i>Uuu</i>	112 <i>Uub</i>	113 <i>Uut</i>	114 <i>Uuq</i>	115 <i>Uup</i>	116 <i>Uuh</i>	117 <i>Uus</i>	118 <i>Uuo</i>	7

57 <i>La</i>	58 <i>Ce</i>	59 <i>Pr</i>	60 <i>Nd</i>	61 <i>Pm</i>	62 <i>Sm</i>	63 <i>Eu</i>	64 <i>Gd</i>	65 <i>Tb</i>	66 <i>Dy</i>	67 <i>Ho</i>	68 <i>Er</i>	69 <i>Tm</i>	70 <i>Yb</i>	71 <i>Lu</i>
89 <i>Ac</i>	90 <i>Th</i>	91 <i>Pa</i>	92 <i>U</i>	93 <i>Np</i>	94 <i>Pu</i>	95 <i>Am</i>	96 <i>Cm</i>	97 <i>Bk</i>	98 <i>Cf</i>	99 <i>Es</i>	100 <i>Fm</i>	101 <i>Md</i>	102 <i>No</i>	103 <i>Lr</i>

6
7

აღმოუჩენელი ელემენტების სახელწოდებები (IUPAC-ის რეკომენდაციით)

სახელწოდება	სიმბოლო	ატომური ნომერი	ჯგუფი
Ununilium	Uun	110	გარდამავალი
Ununium	Uuu	111	გარდამავალი
Unubium	Uub	112	გარდამავალი
Ununtrium	Uut	113	3
Ununquadium	Uuq	114	4
Ununpentium	Uup	115	5
Ununhexium	Uuh	116	6
Ununseptium	Uus	117	ჰალოგენები 7
Ununoctium	Uuo	118	კეთილშობილი

პერიოდი	ჯგუფები																	
	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII		IX		X		XI		XII		
1	H																	He
2	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne										
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ni							
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd								
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt								
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
f-ბლოკი																		
Ce 58 Pr 59 Nd 60 Pm 61 Sm 62 Eu 63 Gd 64 Tb 65 Dy 66 Ho 67 Er 68 Tm 69 Yb 70 Lu 71																		
d-ბლოკი																		
Zn 30 Ga 31 Ge 32 As 33 Se 34 Br 35 Kr 36 Rb 37 Sr 38 Y 39 Zr 40 Nb 41 Mo 42 Tc 43 Ru 44 Rh 45 Pd 46 Ag 47 Cd 48 In 49 Sn 50 Sb 51 Te 52 I 53 Xe 54 Cs 55 Ba 56 La 57 Ce 58 Pr 59 Nd 60 Pm 61 Sm 62 Eu 63 Gd 64 Tb 65 Dy 66 Ho 67 Er 68 Tm 69 Yb 70 Lu 71																		

ატომური მასა

ატომური
ნომერი

U	92	2
238,0289+1	92	32
5f ³ 6d ¹ 7s ²		18
ურანი		8
		2

ელექტრონების განაწილება
დონეებზე (გარსებზე)

ელექტრონების განაწილება მშენებარე
და მასთან აბლომდებარე ჭევიანებზე

3 1
Li
2s¹ 2
6,941+2
ლითიუმი

ნახ.1. ელემენტთა პერიოდული სისტემაში 1998 წლის მონაცემებით 4 მახასიათებელია [2].

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. შელაკიშვილის სახელობის ფიზიკური და
ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულა 15.05.1999

Г.В. ЦИЦИШВИЛИ, Г.В. ЦИНЦАДЗЕ, М.Г. ЦИНЦАДЗЕ

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И НОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Резюме

Дается современная таблица периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. В ней приведены все открытые за последние годы химические элементы, а также рекомендованные IUPAC названия и обозначения для еще не открытых элементов (атомные номера 110-118).

G. TSITSISHVILI, G. TSINTSADZE, M. TSINTSADZE

PERIODIC TABLE OF CHEMICAL ELEMENTS AND NEW ELEMENTS

Summary

Up-to-date D.I. Mendeleev's periodic table of chemical elements is presented. All newly discovered elements are included. IUPAC recommended names and signs for the elements not yet discovered (atomic numbers 110-118) are also given.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Principles of Chemical Nomenclature. A Guide to IUPAC Recommendations. G.J. Leigh, H.A. Favre and W.V. Metanomski, Edited by G. J. Legh. 1998. Blackwell Science. London.
2. Химическая энциклопедия. Том 5. М.: Большая Российская энциклопедия. 1998; Форзац.

შპს 547.728.3759.3:543.51 422.25

თ. ხოშტარია, თ. ცინცაძე, ნ. შიშინაძე

დიოქსინდოლინბენზო [b] თიოფენები

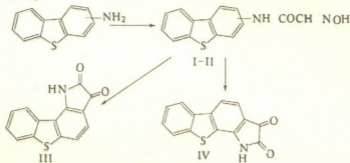
იზომერული დიოქსინდოლინ [7,6-d]- და დიოქსინდოლინ [6,7-d]ბენზო[b]თიოფენების სინთეზი და ზოგიერთი თვისებები

ინდოლის წარმოებულებს შორის უკვე მრავალი წელია მეცნიერთა გამახვილებულ ყურადღებას იპყრობს იზატინი. მის საფუძველზე მიღებულია მრავალი საღებავები, პესტიციდები, მცენარეთა ზრდის სტიმულატორები, ანალიზური რეაგენტები და მრავალი სხვა. განსაკუთრებულ ყურადღების ცენტრში იზატინი მოიქცა მას შემდეგ, როდესაც მის წარმოებულებს შორის აღმოჩენილ იყო მთელი რიგი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებისა და მათ შორის ისეთი ძლიერმოქმედი ვირუსსაწინააღმდეგო პრეპარატი, როგორცაა მეთისაზონი (მარბორანი) [1-4].

განვავრძობთ რა მუშაობას ახალი თაობის სამკურნალო საშუალებების შექმნის მიზნით, საინტერესოდ მიგვაჩნდა შეგვექმნა ისეთი ახალი ჰეტეროციკლური სისტემა, რომელშიც იზატინის ბიციკლური სისტემასთან ერთად, ერთ მოლეკულაში, ერთდროულად იქნებოდა შერწყმული მეორე ბიციკლური სისტემა, ასეთად, ჩვენს მიერ, შერჩეულ იქნა იზომერული დიოქსინდოლინბენზო[b]თიოფენების ტეტრაციკლური კონდენსირებული სისტემა, რომელშიც იზატინის ბიციკლური სისტემა დაკავშირებულია ფარმაკოლოგიური ქმედების თვალთახედვით არა ნაკლებად მნიშვნელოვან ბენზოთიოფენის ბიციკლური სისტემასთან.

ასეთი ორი ქიმიურად განსხვავებული სისტემათა თავმოყრა ერთ მოლეკულაში საფუძველს იძლევა მათ წარმოებულებს შორის ვივარაუდოთ არა მარტო ახალი თაობის სამკურნალო საშუალებების მიღება, არამედ უცვალათ მათი სამკურნალო თვისებები ამა თუ იმ მიმართულებით.

აღნიშნული ჰეტეროციკლური სისტემების სინთეზი ჩვენს მიერ განხორციელებულ იქნა ზანდმეიერის ცნობილი რეაქციის მიხედვით, ქვემოთ მოყვანილი სქემის თანახმად:

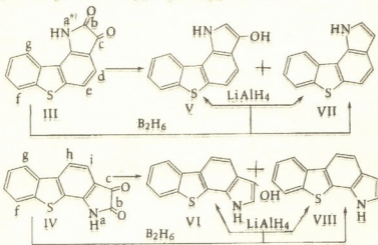


გამოსავალ პროდუქტებად გამოყენებულ იქნა 1- და 4-ამინოდიბენზოთიოფენები [5-6].

აღნიშნული ამინების ურთიერთქმედებით ქლორალჰიდრატთან და ჰიდროქსილამინის ჰიდროქლორიდთან შეკავა არეში სინთეზირებულ იქნა შესაბამისი ოზონიტროზოაცეტამიდოდიბენზოთიოფენები I და II, რომელთა ციკლიზაციით კონცენტრირებულ H_2SO_4 -ში ჩვენ შევძელით გამოგვეყო და დაგვეხასიათებინა შესაბამისი დაოქსინდოლინ[7,6-d]- III და დიოქსინდოლინ[6,7-დ]ბენზო[b]თიოფენები IV.

აღნიშნული ჰეტეროციკლური სისტემების ქიმიური თვისებების შესწავლისას ჩვენს მიერ დადგენილია, რომ ნაერთები III და IV წარმატებით შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ჩაუნაცვლებელი ინდოლობენზო[b]თიოფენების მისაღებად, რომლის სინთეზი ადრე იყო განხორციელებული ერთერთი ჩვენთაგანის მიერ ე. ფიშერის კლასიკური რეაქციის გამოყენებით [7], აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ამ უკანასკნელთა გამოსავალი მკვეთრად და დამოკიდებული რეაქციის ჩატარების პირობებზე. ასე მაგალითად, დაიოქსინდოლინბენზო[b]თიოფენების (ნაერთები III და IV) აღდგენისას $LiAlH_4$ -ით აბსოლუტურ პირიდინში წარმოიქმნება ნარევი, რომელიც შედგება: 3-ოქსინდოლინბენზო[b]თიოფენების (ნაერთები V და VI), უმნიშვნელო რაოდენობით ინდოლობენზო[b]თიოფენების (ნაერთები VII და VIII) და რეაქციაში შეუსვლედი საწყისი პროდუქტებისაგან, გამოსავალით 40-45% (V,VI) და 5-10% (VII, VIII) შესაბამისად.

აღმდგენელად დიბორანის გამოყენებისას ტეტრაჰიდროფურანში $-78^{\circ}C$ ტემპერატურაზე, ცალსახად წარმოიქმნება ჩაუნაცვლებელი ინდოლობენზო[b]თიოფენები VII და VIII მისაღები გამოსავლიანობით.



ჩვენს მიერ შემუშავებული ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა მნიშვნელოვნად შევამციროთ ადრე ე. ფიშერის რეაქციით მიღებული ნაერთების (VII და VIII) სინთეზის სტადიები და, რაც არანაკლებად მნიშვნელოვანია, აღდგენისას გამოყოფილია და დახასიათებულია ლიტერატურაში ჯერ არ აღწერილი ოქსიფარ-

* ასოებით აღნიშვნები შემოტანილია ბმრ სპექტრში წანაცვლებების შედარების გასამარტივებლად

მოცულები V და VI, რომლებიც თავის მხრივ, საინტერესო არიან, როგორც ფარმაკოდინამიური მატარებელი, ფართო ფიზიოლოგიური ქმედების მქონე რის მქონე სამკურნალო საშუალებების მისაღებად [8].

I და II ნაერთების IR -სპექტრში დაიკვირვება კარბონილის ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 1680 და 1670 cm^{-1} უბნებში შესაბამისად. მოტანილ ნაერთებში NH ჯგუფის არსებობაზე მიუთითებს შთანთქმის ზოლები 3250 და 3260 cm^{-1} უბნებში შესაბამისად.

$C=O$ ჯგუფის შთანთქმის ზოლი ნაერთებში III და IV (1725 და 1735 cm^{-1} შესაბამისად) ახლოსაა იზატინის შესაბამის ზოლთან, ხოლო მათი IR -სპექტრი მოგვაგონებს იზატინის სპექტრს, გრძელტალღოვანი მაქსიმუმების უმნიშვნელო ბატოქრომული წანაცვლებით.

ბმრ სპექტრში AB სისტემის სპექტრის არსებობა, მისთვის დამახასიათებელი სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტის ორთო-განლაგებით ($J=8,9$ და $J_{\alpha\beta}=9,0$ ჰც შესაბამისად) ნაერთებში III და IV, მიუთითებს მათ ანგულერულ აღნაგობაზე.

III და IV ნაერთების მასს სპექტრში დაიკვირვება მოლეკულური იონის ინტენსიური პიკი $[M^+]$ 253, ხოლო მათი შემდგომი ფრაგმენტაცია, მეტასტაბილური გადასვლებით დადასტურებული, არ ეწინააღმდეგება ჩვენს მიერ მოწოდებულ სტრუქტურებს.

V და VI ნაერთებისათვის, მათ IR -სპექტრში, იდენტიფიცირებულია ჰიდროქსილის ჯგუფისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი 3475-3510 და 3480-3515 cm^{-1} უბნებში შესაბამისად, ხოლო IR -სპექტრი მოგვაგონებს ინდოლის სპექტრს.

V და VI ნაერთების ბმრ სპექტრში აღინიშნება ჰიდროქსილის პროტონის ეწრო სინგლეტი - 8,4 და 8,3 მ.წ. უბანში შესაბამისად.

ცხრილი 1

ქიმიური წანაცვლების (ბ, მ.წ.) და სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტები ნაერთებისათვის (III-VIII)

ნაერთი №	გამსნელი	ბ, მ.წ.									J, ჰც
		a	b	c	d	e	f	g	h	i	
III	აცეტონი-d6	9,8	-	-	7,9	8,2	8,0	8,1	-	-	Jde=8,9
IV	აცეტონი-d6	9,9	-	-	-	-	8,0	8,2	8,3	8,0	Jhi=8,9
V	აცეტონი-d6	10,0	7,2	8,3*	7,4	8,2	8,0	8,4	-	-	Jde=8,8
VI	აცეტონი-d6	10,1	7,0	8,1*	-	-	7,9	8,2	8,4	7,3	Jhi=8,9
VII	DMSO-d6	11,5	-7,4	-7,0	7,6	7,8	8,0	9,0	-	-	Jab=1,8; Jac=1,5; Jbc=2,7; Jde=8,2
VIII	DMSO-d6	11,7	-7,4	-6,6	-	-	-8,2	8,0	7,9	7,6	Jac=2,2; Jab=2,5; Jbc=2,7; Jai=0,5; Jhi=8,4

* ჰიდროქსილის ჯგუფის პროტონი

მასპერიმენტული ნაწილი

შთანთქმის ელექტრონული სპექტრები ულტრაიისფერ უბანში (U) გაზომილია ხელსაწყო „Specord-UV-vis“-ზე. გაზომვა ხორციელდებოდა კიუვეტებში 1 სმ ფენის სისქით. მოტანილია λ_{max} -ი ნანომეტრებში (ნმ) და (Iფ).

ინფრაწითელი სპექტრები (IR) გადაღებულია სპექტროფოტომეტრ “UR-



20"-ზე NaCl და LiF პრიზმებით (ვახელინის ზეთში), სკანირების სიჩქარე 160 სპექტრალური ფენის განისას 4 სმ.

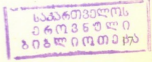
ბირთვულ მაგნიტური რეზონანსის (ბმრ) სპექტრები ჩაწერილია დეკორირებულ გამხსნელებში სპექტრომეტრ „Varian“-ზე, მუშა სიხშირით 250 მკც. ქიმიური წანაცვლება ტეტრამეთილსილანის მიმართ, როგორც სტანდარტისა, გამოიძლია 0,01 მ.წ. სიზუსტით. სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტა - 0,1 ჰც სიზუსტით.

მას სპექტრი გადაღებულია ხელსაწყო „MX-1303“, ნიმუშის უშუალო შეყვანით იონურ წყაროში. ემისიის დენის ძალა - 1,5 მკა, მაიონიზირებელი ძაბვა - 50 ევ.

1-იზონიტროზოააცეტამიდოდიბენზოთიოფენი I. ხუთლიტრიან კოლბაში 16,5 გ (0,1 მოლი) ქლორალჰიდრატის ხსნარს 240 მლ წყალში თანმიმდევრობით უმატებენ 260 გ (0,8 მოლი) კრისტალურ ნატრიუმის სულფატს (Na₂SO₄·10H₂O), 18,3 გ (0,09 მოლი) 1-ამინოდიბენზოთიოფენს, გახსნილს 3 ლ წყალში 20 მლ კონც. HCl-ის დამატებით და 22,3 გ (0,23 მოლი) ჰიდროქსილამინის ჰიდროქლორიდს, გახსნილს 100 მლ წყალში. მიღებულ ნარევს სწრაფად აცხელებენ აღუღებამდე და მუდმივი მორევის პირობებში აყოვნებენ 2 საათს. რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო მასას აცივებენ გამდინარე წყლით. გამოლექილ კრისტალებს ფილტრავენ, კარგად რეცხავენ წყლით და ამრობენ. ეთილაცეტატიდან გადაკრისტალების შემდეგ პროდუქტი I მიიღება ლ.ტ. 218-210°C. გამოსავალი - 22,8 გ (90%). იწ სპექტრი: 3245 (NH), 1670 სმ⁻¹ (C=O). ში სპექტრი, λ_{max}(Ige): 245(4,40), 260(4,00), 275(4,15), 295(4,25), 310(4,00), 340 ნმ (3,90). ნაპოვნია: C 62,0; H 3,5; N 10,1; S 11,7%. C₁₄H₁₀N₂O₂S. გამოთვლილია: C 62,2; H 3,7; N 10,4; S 11,9%.

4-იზონიტროზოააცეტამიდოდიბენზოთიოფენი II მიიღება ნაერთი I-ის მსგავსად 4-ამინოდიბენზოთიოფენიდან. გამოსავალი - 80%. იწ სპექტრი: 3250 (NH), 1700 სმ⁻¹ (C=O). ში სპექტრი, λ_{max}(Ige): 250(4,35), 260(4,10), 280(4,20), 300(4,15), 325 ნმ (3,95). ნაპოვნია: C 62,4; H 4,0; N 10,6; S 12,0%. C₁₄H₁₀N₂O₂S. გამოთვლილია: C 62,2; H 3,7; N 10,4; S 11,9%.

დიოქსინდოლინ [7,6-d]ბენზო[b]თიოფენი III. 100 მლ მოცულობის ჭიქაში ათავსებენ 29,4 გ (0,3 მოლი) 75%-იან გოგირდმკვავას, აცხელებენ 50°C-მდე და მორევის პირობებში, მკირე ულუფებით უმატებენ 25,2 გ (9,09 მოლი) კარგად გამოშრალ 1-იზონიტროზოააცეტამიდოდიბენზოთიოფენს. სარეაქციო ნარევის ტემპერატურა არ უნდა ავიდეს 80°C-ზე ზევით. რეაქციის დამთავრების შემდეგ, ჭიქის შიგთავსი გადმოაქვთ ყინულზე (12 ჯერად) და მორევის პირობებში აყოვნებენ 1 საათს. გამოლექილ კრისტალებს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით, გადააქვთ 5 ჯერად რაოდენობის ცხელ წყალში და მორევის პირობებში ფრთხილად უმატებენ 12%-იან NaOH-ის წყალხსნარს ნალექის სრულ გახსნამდე. მიღებულ ხსნარს წვეთწვეთობით უმატებენ კონც. HCl-ის pH 3-4-მდე და აყოვნებენ 1 საათს. გამოლექილ კრისტალებს ფილტრავენ, კარგად რეცხავენ წყლით და ამრობენ. ნედლ პროდუქტს აკრისტალებენ ყინულოვანი ძმარმკვადან. მიიღება 23,6 გ ნივთიერება III 80% გამოსავლით. ლ.ტ. 275-276°C. იწ სპექტრი: 3400 (NH), 3250(NH·O=C), 1720 სმ⁻¹ (C=O). ში სპექტრი, λ_{max}(Ige): 265(4,25), 290(4,00), 305(4,00), 350 ნმ (3,90). ნაპოვნია: C 66,2; H 2,8; N 5,3; S 12,4%. C₁₄H₇NO₂S. გამოთვლილია: C 66,4; H 2,8; N 5,5; S 12,6%.



დიოქსინდოლინ[6,7-d]ბენზო[ხ]თიოფენი IV მიიღება მსგავსად ნაერთი III-ისა, 4-იზონიტროზოაცეტამიდობენზოთიოფენისაგან. გამოსავალი - 75%. ლ.ტ. 215-217°C. იწ სპექტრი: 3410 (NH), 3235 (NH·O=C), 1710 (C=O), 1510 (C=O). უი სპექტრი, λ_{\max} (Ige): 250(4,30), 320(3,90), 400(3,80), 410 მმ (3,00). ნაპოვნია: C 66,5; H 3,0; N 5,7; S 12,6%. $C_{14}H_7NO_2S$. გამოთვლილია: C 66,4; H 2,8; N 5,5; S 12,6%.

3-ოქსინდოლო[7,6-d]ბენზო[ხ]თიოფენი V, 1,7 გ (0,045 მოლი) ლითიუმის ალუმოპიკრიდის, შერეულს აბსოლუტურ პირიდინთან დაბალ ტემპერატურაზე, მორევის პირობებში, მცირე ულუფებით უმატებენ 2,4 გ (0,009 მოლი) კარგად გამოშრალ დიოქსინდოლო[7,6-d]ბენზო[ხ]თიოფენს (III) ისე, რომ სარეაქციო არის ტემპერატურა არ აღემატებოდეს 25°C. 8 საათის მორევის შემდეგ, ოთახის ტემპერატურაზე, წვეთ-წვეთობით უმატებენ 10 მლ წყალს და შემდეგ 120 გ ღვინის მჟავას გახსნილს 480 მლ წყალში. პროდუქტს აწობენ ეთერით, რეცხავენ ღვინის მჟავას განზავებული ხსნარით და კვლავ წყლით. ამრობენ Na_2SO_4 -ზე და გამხსნელს აცილებენ. მიიღება 0,9 გ ბლანტი მასა, რომელიც დროთა განმავლობაში კრისტალდება. გამოსავალი - 40%. ლ.ტ. 198-200°C. იწ სპექტრი: 3310 (NH), 3460-3500 სმ⁻¹ (OH). უი სპექტრი, λ_{\max} (Ige): 230(4,50), 270(4,80), 290(4,70), 310 მმ (4,15). ნაპოვნია: C 66,3; H 3,4; N 5,7; S 12,8%. $C_{14}H_8NO_2S$. გამოთვლილია: C 66,1; H 3,1; N 5,5; S 12,6%.

3-ოქსინდოლო[6,7-d]ბენზო[ხ]თიოფენი VI მიიღება მსგავსად ნაერთი V-სა დიოქსინდოლინ[6,7-d]ბენზო[ხ]თიოფენიდან (IV). გამოსავალი - 40%. იწ სპექტრი: 3290 (NH), 3480-3510 სმ⁻¹ (OH). უი სპექტრი, λ_{\max} (Ige): 230(4,50), 250(4,65), 270(4,60), 290(4,30), 310 მმ (4,00). ნაპოვნია: C 66,0; H 3,3; N 5,4; S 12,4%. $C_{14}H_8NOS$. გამოთვლილია: C 66,1; H 3,1; N 5,5; S 12,6%.

ინდოლო[7,6-d]ბენზო[ხ]თიოფენი VII. - 78°C-დე გაცივებულ 2,4 გ (0,01 მოლი) დიოქსინდოლინ [7,6-d]ბენზო[ხ]თიოფენის(III) ხსნარს 2,5 მლ აბსოლუტურ ტეტრაპიკრიდიურანში, განუწყვეტელ მორევის პირობებში, წვეთ-წვეთობით უმატებენ 1,7 გ (0,06 მოლი) დიბორანს გახსნილს 20 მლ ტეტრაპიკრიდიურანში და აყოვნებენ 30 საათს 0°C ტემპერატურაზე. სარეაქციო მასა გადააქვთ 1,5 ლ წყალში, შეამჟავებენ სუსტ მჟავა რეაქციამდე და სამიზნე პროდუქტს აწობენ ეთერით. ექსტრაქტს კარგად რეცხავენ წყლით და ამრობენ Na_2SO_4 -ზე. გამხსნელის მოცილების შემდეგ სამიზნე პრიდუქტს ასუფთავებენ სილიკატული დატენილ სვეტზე. მიიღება 1,7 გ VII. გამოსავალი - 80%. ლ.ტ. 150-151°C. იწ სპექტრი: 3490 სმ⁻¹ (NH). უი სპექტრი, λ_{\max} (Ige): 206(4,29), 215(4,29), 225(4,34), 236(4,39), 246(4,50), 251(4,56), 264(3,92), 305(4,09), 327(3,83), 340 მმ (3,79). ნაპოვნია: C 75,0; H 3,9; N 6,0; S 14,0%. C_4H_9NS . გამოთვლილია: C 75,3; H 4,0; N 6,3; S 14,3%.

ინდოლო[6,7-d]ბენზო[ხ]თიოფენი VIII მიიღება ნაერთი VII-ის მსგავსად დიოქსინდოლინ[6,7-d]ბენზო[ხ]თიოფენიდან (IV). გამოსავალი - 70%. ლ.ტ. 260-261°C. იწ სპექტრი: 3380 სმ⁻¹ (NH). უი სპექტრი, λ_{\max} (Ige): 213(4,35), 234(4,45), 242(4,61), 249(4,74), 256(4,76), 267(4,12), 274(4,66), 287(4,36), 297(4,41), 317 მმ (4,69). ნაპოვნია: C 75,1; H 4,2; N 6,5; S 14,5%. C_4H_9NS . გამოთვლილია: C 75,3; H 4,0; N 6,3; S 14,3%.

ДИОКСИИНДОЛИНБЕНЗО[b] ТИОФЕНЫ

1. Синтез и изучение свойств изомерных диксоиндолин[7,6-d]- и диксоиндолин[6,7-d]бензо[b]тиофенов

Резюме

Впервые осуществлен синтез изомерных диксоиндолин[7,6-d]- и диксоиндолин[6,7-d]бензо[b]тиофенов, ранее не описанных в литературе. Изучены свойства указанных соединений. Показано, что изомерные диксоиндолинбензо[b]тиофены могут быть использованы для получения индолсодержащих конденсированных систем - изомерных индолобензо[b]тиофенов, полученных реакцией Э. Фишера.

T. KHOSHTARIA, T. TSINTSADZE, N. CHICHINADZE

DIOXIINDOLINBENZO[b]TIOFENS

1. Synthesis and study of characteristics of isomeric dioxiiindolin[7,6-d]- and dioxiiindolin[6,7-d]benzo[b] tiofens

Summary

The synthesis of isomeric dioxiiindolin[7,6-d]- and dioxiiindolin-[6,7-d]-benzo-[b] tiofens has been first performed. The properties of the mentioned compounds are studied. It is shown that isomeric dioxiiindolinbenzo[b]tiofens can be used for production of indol-containing condensed systems-isomeric indolobenzo[b]tiofens obtained earlier by E. Fisher reaction.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

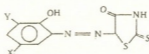
1. *M. Mueller*, Med. Exptl., 1962, 7,155.
2. *J.D. Edmond* Brit. J. Pharmacol. Chemotherapy, 1966,27,415.
3. *M. Alexandrescu, J. Handrache, C. Murgelescu, M. Duca* Rev. Rum. Inframicrobiol., 1949, 6, 219.
4. *R. Carier, R. Royer, R. Rips, L. Rene* Chem. Ther., 1969, 4, 21.
5. *Gilman H., Swiss I. J.* Am. Chem. Soc., 1934, vol. 56, p. 2473.
6. *Gilman H., Ingham R. J.* Am. Chem. Soc., 1953, vol. 75, p. 4845.
7. *Т.Е. Хоштария, М.Л. Кахабришвили, М.И. Сухарулидзе, Л.Н. Курковская, Н.Н. Суворов* ХГС, 1985, 5, с. 631.
8. *M. Mueller, R. Schmiedel*. Acta Biol. Med. Ger., 1965, 14, 158.

УДК 543.541

О. В. МАНДЖЛАДЗЕ, Ф. И. БРОУЧЕК, Н. М. ТЕЛИЯ,
Л. Г. ГВЕЛЕСИАНИ**ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ НИКЕЛЯ (II) И ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ
ВОЗМОЖНОСТИ ОКСИАЗОПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ
РОДАНИНА**

Несмотря на то, что органические реагенты (далее - ОР) на основе ортоаминофенолов и роданинов широко применяются в химическом анализе [1, 2], их практические возможности до конца еще не выяснены.

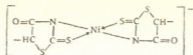
Проведено сравнительное сопоставление результатов взаимодействия ионов никеля (II) с некоторыми оксиазороданинами:



в частности, родазолом ($X=Y=H$: 2-оксибензолазороданин или фенолазороданин), а также хлор- ($X=Cl$, $Y=H$), сульфо- ($X=SO_3H$, $Y=H$), дисульфо- ($X=Y=SO_3H$) и сульфонитрородазолом ($X=NO_2$, $Y=SO_3H$) для разработки методик фотометрического определения микросодержаний никеля с помощью наилучших из них. На основании экспериментальных данных [3-6] можно отметить, что из роданиновых оксиазосоединений два (сульфо- [3, 6] и дисульфородазол [3, 5]) ведут себя аналогично. В частности, с ионами никеля указанные ОР образуют оранжевые внутрикомплексные соединения (ВКС), растворы которых интенсивно окрашены при 10-кратном избытке реагента по отношению к концентрации металла. Равновесие в системах наступает через 30 мин, и окрашенные растворы остаются прозрачными в течение двух часов.

В системе никель-хлорродазол [3, 5] равновесие наступает почти сразу же после смешивания растворов реагирующих компонентов, и образуется красноватый комплекс. При этом полное взаимодействие ионов металла с ОР происходит при 10-кратном избытке последнего, а окрашенные растворы остаются неизменными в течение одного часа. В системе никель-сульфонитрородазол [4] равновесие наступает при нагревании растворов до 40° . Максимальная окраска развивается при 5-кратном избытке ОР и остается неизменной в течение трех часов.

При взаимодействии в слабокислой или нейтральной среде (рН 6,0-7,5) во всех случаях образуется по одному комплексу (за исключением сульфонитрородазола) одинакового состава 1:2. На основании полученных экспериментальных результатов [3-6] с учетом литературных данных [1, 2] можно судить о строении комплексов никеля(II) с оксиазосоединениями на основе роданина:



Ввиду наличия в молекулах оксиазороданинов кислотных групп комплексы заряжены отрицательно. Ионы никеля(II), вероятно, вытесняют при реакции два иона водорода из иминогруппы ОР с образованием ионной связи. Координация между ионом металла и лигандом осуществляется через атомы серы тиогруппы, в результате чего образуются два четырехчленных цикла.

Сопоставление спектрофотометрических данных ВКС (таблица) показывает, что лучшим фотометрическим ОР из изученных оксиазороданинов является сульфонитрородазол. Этот реагент дает более контрастную ($\Delta\lambda=130$ нм) и чувствительную (0,1 мкг/мл) цветную реакцию; в результате которой образуются интенсивно окрашенные ($\lambda_{\text{онт.}}=500$ нм) растворы комплекса ($\epsilon_{\text{к}} = 1 \cdot 10^5$). Кроме того, возможность работы в водных растворах, минимальное количество избыточного реагента и устойчивость растворов комплексов позволили разработать простую и удобную методику аналитического определения микросодержаний никеля(II) [4]. Единственным его недостатком как фотометрического реагента является медленное развитие интенсивности окраски, для ускорения которой приходится нагревать растворы до 40°C .

Т а б л и ц а

Спектрофотометрические характеристики оксиазороданиновых комплексов никеля (II) [3-6]

N	M:L	pH	$\lambda_{\text{нм}}$	$\Delta\lambda_{\text{нм}}$	$\epsilon_{\text{к}}$	Чувств. (мкг/мл)
I	Хлорродазол					
	1:2	7,5	510	100	$2,3 \cdot 10^4$	0,12
II	Сульфородазол					
	1:2	6,5	500	80	$2 \cdot 10^4$	0,10
III	Дисульфородазол					
	1:2	6,0	510	100	$3,8 \cdot 10^4$	0,23
IV	Сульфониуроодазол					
	1:2	6,0	560	130	$1 \cdot 10^5$	0,10

Определению ионов никеля(II) с помощью вышеуказанной методики не мешает любое количество марганца(II); в соотношении 1:1 - цинк и золото(III); в соотношении 1:10 - серебро, олово (II) и ртуть (II); а также свинец(II, 1:50) и кадмий (1:100). Что касается ионов кобальта(II), меди(II), железа(III) и хрома(III), они в любых количествах мешают определению.

Обработка полученных результатов методом математической статистики показала, что относительное стандартное отклонение составляет $S_r = 0,060$, а доверительный интервал лежит в пределах $\mu = 4,80 \pm 0,30$. На этом основании можно заключить, что разработанную методику определения микросодержаний ионов никеля с помощью сульфониуро-



თ. მანჯგალაძე, ფ. ბროუჩეკი, ნ. თელია, ლ. გველესიანი

**ნიკელის (II) ფერადი რეაქციები და როდანიული
ოქსიზონაზო-რეაქტივის ფოტომეტრიული შესაძლებლობები**

რ ე ზ ი ე მ ე

დადგენილია პირველადსინთეზირებული ორგანული რეაგენტების (ქლორ-, სულფო-, დისულფო- და სულფონიტროროდაზოლი) ვარგისიანობა ნიკელის (II) ფოტომეტრიული განსაზღვრისათვის. ნაჩვენებია, რომ მათ შორის საუკეთესო წარმოდგენს სულფონიტროროდაზოლი. ფერადი რეაქცია მისი მონაწილეობით გამოირჩევა მაღალი კონტრასტულობითა და მგრძობიარობით, ხოლო შეფერილი პროდუქტი - საუკეთესო სპექტროფოტომეტრიული მახასიათებლებით.

O. MANJGALADZE, F. BROUCHEK, N. TELIA, L. GVELESIANI

COLOUR REACTIONS OF NICKEL (II) AND THE PHOTOMETRIC ABILITY OF OXY-AZO-DERIVATIVES OF RODANINE

Summary

The suitability of new-synthesized organic reagents (chlor-, sulpho-, disulpho- and sulphonitrorodazole) for photometric determination of nickel (II) was established. The best reagent is sulphonitrorodazole - its colour reaction is highly contrast and sensitive and the coloured product exhibits the best spectrophotometric characteristics.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. В. М. Иванов. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982. 229 с.
2. Ю. Г. Розовский. Канд. дисс. М., 1974, 152 с.
3. X. Н. Бочоришвили, Н. Н. Басаргин, О. В. Манджгаладзе, Ю. Г. Розовский, Н. М. Телия. III регион. конф. "Химики Северного Кавказа - народному хозяйству", тез. докл., Нальчик, 1991, с. 41.
4. X. Н. Бочоришвили, Н. М. Телия, О. В. Манджгаладзе, Л. Т. Гвелესიანი, Н. Н. Басаргин. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1992, 18, 4, 252.
5. X. Н. Бочоришвили, О. В. Манджгаладзе, Н. М. Телия, Л. Т. Гвелესიანი, Н. Н. Басаргин. Сообщ. АН Грузии, 1992, 146, 3, 550.
6. О. В. Манджгаладзе, Л. Т. Гвелესიანი, Н. М. Телия, Н. Н. Басаргин. Сообщ. АН Грузии, 1995, 152, 4, 730.



Н. М. ЧИКВАИДЗЕ, Н. А. РАЗМАДЗЕ, Р. Г. ТУШУРАШВИЛИ

ОКИСЛЕНИЕ ГИПОФОСФИТ-ИОНОВ ОЗОНОМ

Очистка и обезвреживание производственных сточных вод (СВ) от ионов тяжелых металлов и утилизация отходов производств являются одной из актуальных проблем для разработки чистых современных технологий.

Ранее (1) нами был предложен метод очистки медьсодержащих СВ гальванопроизводств, заключающийся в восстановлении ионов меди до металлического состояния с использованием гипофосфита.

В процессе восстановления ионов меди гипофосфит-ионы окисляются до фосфат-ионов через промежуточную стадию фосфит-ионов.



После полного восстановления ионов меди гипофосфитом в растворе остаются избыток гипофосфит-ионов и образовавшиеся фосфит- и фосфат-ионы. Для возможного сброса отработанного раствора в сток необходимо окислить гипофосфит- и фосфит-ионы до их стабильной фосфатной формы с последующим извлечением в виде фосфорных удобрений.

В качестве окислителя в данном исследовании был использован озон. Систематические исследования по возможности использования озона для очистки производственных СВ, проводящиеся в нашей лаборатории, показали высокую эффективность данного способа [2, 3].

Гипофосфит- и фосфат-ионы определялись спектрофотометрически, молибдатным методом [4, 5], а концентрация озона в озono-воздушной смеси (ОВС) - иодометрически.

Окисление гипофосфит-ионов озоном было изучено в зависимости от времени озонирования и скорости потока ОВС.

Окисление гипофосфит-ионов озоном исследовалось при двух значениях скорости потока ОВС - 0,2 и 0,52 л/мин. Увеличение скорости потока ОВС приводит к уменьшению времени озонирования, необходимого для количественного окисления гипофосфит-ионов.

На рис. 1 приведены экспериментальные данные окисления гипофосфит-ионов озоном в зависимости от времени озонирования. Кинетические кривые окисления в обоих случаях имеют идентичный характер. На начальной стадии процесс протекает наиболее эффективно и с постоянной скоростью, на что указывает прямолинейность кривых. Однако в дальнейшем линейность кривых нарушается, и скорость окисления падает. В начале процесса, в основном, имеет место окисление только гипофосфит-ионов. По мере накопления фосфит-ионов в растворе протекают конкурирующие реакции между гипофосфит- и фосфит-ионами за захват окислительных частиц (O_3 , OH и др), что и приводит к уменьшению скорости окисления



гипофосфит-ионов. Здесь же следует заметить, что с увеличением кислотности исследуемого раствора по мере озонирования, за счет образования фосфористой и фосфорной кислот, саморазложение H_2O_2 уменьшается и, как следствие, скорость процесса окисления также падает.

Изложенное выше находится в соответствии с экспериментальными данными по накоплению фосфат-ионов. Как видно из рис. 2, S-образный характер кривых накопления фосфат-ионов при тех же скоростях потока ОВС также идентичен. Кривую накопления фосфат-ионов условно можно разделить на три участка: первый - начальный, второй - средний, линейный и третий - конечный.

Фосфат-ионы образуются лишь при окислении фосфит-ионов. Как было отмечено выше, вначале, в основном, протекает процесс окисления гипофосфит-ионов до фосфит-ионов. Поскольку концентрация фосфит-ионов в начале процесса мала, то и накопление фосфат-ионов незначительное. С увеличением концентрации фосфит-ионов по мере озонирования они становятся конкурентоспособными с гипофосфит-ионами за захват окислительных частиц. Наличие в системе двух основных акцепторов окислительных частиц и объясняет относительно медленное накопление фосфат-ионов на начальной стадии процесса.

После ~ 30 мин озонирования (рис. 1), когда процесс окисления гипофосфит-ионов до фосфит-ионов подходит к концу, в растворе протекает, в основном, процесс окисления фосфит-ионов. Подтверждением этому является средний прямолинейный участок кривых накопления фосфат-ионов (рис. 2) - здесь у фосфит-ионов нет конкурента за захват окислительных частиц.

Уменьшение угла наклона кривых накопления фосфат-ионов на своем конечном участке обусловлено, по-видимому, уменьшением значения

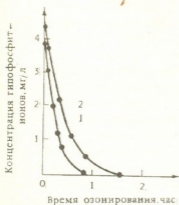


Рис. 1 Зависимость окисления гипофосфит-ионов от времени озонирования при разных скоростях потока ОВС: 1 - 0,2 л/мин; 2 - 0,25 л/мин

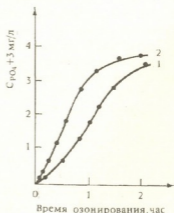


Рис. 2 Накопление фосфат-ионов при озонировании гипофосфита: 1 - скорость потока ОВС - 0,2 л/мин; 2 - скорость потока ОВС - 0,52 л/мин

pH რაствორა ზა სჩეტ ობრავონაია, ვ დანნიმ სლუჩაე, თოლკო ფოსფორნი კისლოთა - ელქტროლითა სრედნიე სილთა.

Полученные данные указывают на возможное эффективное использование озона для окисления фосфорсодержащих соединений в сточных водах до стабильной фосфатной формы с последующим извлечением последней в виде фосфорных удобрений.

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

Поступило 7.12.1998

ბ. ჩიკვაიძე, ნ. რაზმაძე, რ. თუშურაშვილი

ჰიპოფოსფიტ-იონების დაჟანგვა ოზონით

რეზიუმე

შესწავლილია ჰიპოფოსფიტ-იონების დაჟანგვის დამოკიდებულება ოზონირების დროსა და ოზონ-ჰაერის ნარევის ნაკადის სიჩქარეზე.

ჰიპოფოსფიტ-იონების დაჟანგვას ოზონით ვიკვლევდით ოზონ-ჰაერის ნარევის ნაკადის სიჩქარის ორ მნიშვნელობაზე.

ნაკადის სიჩქარის გაზრდით მცირდება ოზონირების დრო. ამავე დროს ორივე შემთხვევაში დაჟანგვის კინეტიკურ მრუდებს აქვთ იდენტური ხასიათი.

დადგინდა, რომ ჰიპოფოსფიტ-იონები ადვილად იჟანგება სტაბილურ ფოსფატურ ფორმაზე ფოსფიტ-იონების წარმოქმნის შუალედური სტადიის გავლით.

N. CHIKVAIDZE, N. RAZMADZE, R. TUSHURASHVILI

OZON OXIDATION OF HYPOPHOSPHITE-IONS

Summary

The dependence of hypophosphite-ions oxidation on the time of ozonation and rate of ozon-air mixture flow has been studied.

An oxidation of hypophosphite-ions by ozon was investigated at two various values of ozone-air mixture flow rate.

With an increase in the mixture rate the time of ozonation decreases. At the same time in the both cases the kinetic curves of oxidation have an identical character.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *თუშურაშვილი პ. გ., ჩიკვაიძე ნ. მ., პანჭვიძე მ. ვ., ასლანიშვილი ნ. ა.* Изв. АН Грузии, сер. химич., 1997, т. 23, 1-4, с. 56.
2. *Абрамшиვილი Н. В., Басиладзе Ц. М., Тушурашвили Р. Г., Мачарадзе Г. И., Мамардашвили М. И.* Тез. докл. У Всесоюзного совещания по радиационногетерогенным процессам. Кемерово, 1990 г.
3. *Размадзе Н. А., Тушурашвили Р. Г.* Изв. АН Грузии, сер. химич., 1998, т. 24, 1-4, с. 164-169.
4. *Anton A.* Analyt. Chem., 1965, v. 37, p. 1422.
5. *Abbott D., Emsden G., Harris J.* Analyt. Chem., 1963, v. 88, p. 814.

შპს 541.49+546.27

თ. ლეჟავა, ნ. ანანიუშვილი, მ. კიკაბიძე, ბ. ცანავა

рН-ის და ამინომჟავის გუნების გავლენა Cu (II) და Cd (II) იონების დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე

ეკოლოგიური სტრეს-ფაქტორების სკალაში მძიმე ლითონებით ბიოსფეროს დაბინძურება პირველ ადგილზეა [1]. ბიოსფეროსათვის საშიში მძიმე ლითონების იონებით გარემოს დაბინძურების ერთ-ერთი ძირითადი წყაროა გალვანური სააქქროები. 1988 წელს მოსკოვში ჩატარებული სემინარის მასალების [2] მიხედვით, გალვანოტექნიკაში სასარგებლოდ გამოიყენება მოხმარებული ფერადი ლითონების მხოლოდ 30-40%, რაც მიუთითებს არა მარტო გარემოს სერიოზულ დაბინძურებაზე, არამედ რესურსების მიმართ მფლანგველურ დამოკიდებულებაზე. ამიტომ ტექნოლოგიური პროცესი და ამ დროს წარმოქმნილი ნარჩენების რეგენერაციისა თუ ჩამრეცხი წყლების გაწმენდის საშუალებები უნდა განიხილებოდეს, როგორც ერთიანი ამოცანა. ეს კი მოითხოვს ისეთი ფუნდამენტური მიმართულების განვითარებას, როგორცაა განზავებული ხსნარებიდან ხარისხოვანი დანაფარების მიღების პროცესების მექანიკური საფუძვლების დამუშავება.

ამ პრობლემის გადაწყვეტის ერთ-ერთი საშუალებაა ხსნარში კათოდისაგან მასაგადაცემის პროცესის ინტენსიფიკაცია, რადგან ელექტროკრისტალიზაციის პროცესის ნორმალურად წარმართვისათვის აუცილებელია კათოდისპირა შრეში შენარჩუნებული იყოს განსამუხტავი იონების კონცენტრაციის გარკვეული დონე, რომლის ქვემოთ სასურველი ხარისხის დანაფარის მიღება ვერ ხერხდება.

მასაგადატანის პროცესის დაჩქარების შესაძლებლობები ჰიდროდინამიკური რეჟიმის (იძულებითი კონვექციის) ინტენსიფიკაციის გზით დღეისათვის კარგად დამუშავებულია და მისი ეფექტიანობა განისაზღვრება მოსაზღვრე დიფუზიური შრის მინიმალური სიდიდის მიღწევით. აქედან გამომდინარე, იძულებითი კონვექციის პირობებში მასაგადატანის პროცესის სიჩქარე ლიმიტირებული (შეზღუდულია) მოსაზღვრე დიფუზიურ შრეში იონთა მიგრაციის და მოლეკულური დიფუზიის სიჩქარეებით. მიგრაციის პროცესის მართვის თეორია დამუშავებულია და დადასტურებულია ექსპერიმენტით [3,4], თუმცა, უნდა აღინიშნოს, რომ მიგრაციის სიჩქარის რეგულირების შესაძლებლობები შეზღუდულია ისეთ სისტემებში, სადაც გარდა ძირითადი, განსამუხტავი იონებისა, მუხტის გადამტანად გვევლინებიან სხვა იონებიც, ანუ ხსნარში არის ფონური ელექტროლიტი.

რაც შეეხება მოლეკულურ დიფუზიას, ფიკის პირველი კანონის შესაბამისად, მისი სიჩქარის რეგულირება შესაძლებელია დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე ზეგავლენით. ბლანტ გარემოში იონის მოძრაობა დაკავშირებულია გარკვეული ხახუნის ძალის დაძლევისთან, რომელიც წარმოიქმნება სოლვატირებული, ან კომპლექსური იონის შიდა კოორდინაციულ სფეროში არსებული



ნაწილაკების (წყალი, ლიგანდი) ურთიერთქმედების შედეგად გამხსნელის მოლეკულებთან. ბუნებრივია, რომ რაც ნაკლებია ცენტრალურ იონთან ურთიერთქმედების ენერგია გამხსნელის მოლეკულებთან, მით უფრო გაიოლებულია იონის გადაადგილება ბლანტ გარემოში და შესაბამისად, მეტი იქნება დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეც.

ამრიგად, კომპლექსური იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე დამოკიდებული იქნება, როგორც ლიგანდების გეომეტრიულ ზომებზე, ასევე იმაზე, რჩება თუ არა ლიგანდს ცენტრალურ იონთან კოორდინაციის შემდეგ ჯგუფები, რომელთაც შეუძლიათ წყალბადური ბმების დამყარება გამხსნელის მოლეკულებთან.

ამ მოსაზრებას, ადასტურებს ჩვენს მიერ $\text{CuSO}_4/\text{NH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ სისტემაში კომპლექსწარმოქმნის შესწავლის შედეგები [5]. კერძოდ, ნაჩვენებია, რომ ხსნარის შედარებით დაბალი pH-ის ფარგლებში ($\text{pH}=8,3-9,5$) მონოეთანოლამინი იქცევა, როგორც მონოდენტატური ლიგანდი ($\text{p}=4$) და სპილენძის (II) კომპლექსურ იონს შეუძლია დაამყაროს გამხსნელის მოლეკულებთან წყალბადური ბმები ოთხი სპირტული ფუნქციონალური ჯგუფით. ხსნარის შეტუტინების შედეგად ($\text{pH}=11,7+13,0$) ეთანოლამინი იქცევა, როგორც ბიდენტატური ლიგანდი, წარმოქმნის ხელატურ ციკლებს ($\text{p}=2$) სპილენძის (II) იონთან და მას აღარ რჩება თავისუფალი ფუნქციონალური ჯგუფი გამხსნელის მოლეკულებთან წყალბადური ბმების დასამყარებლად. შესაბამისად იზრდება სპილენძის (II) დიფუზიის კოეფიციენტი $1,9 \cdot 10^{-6}$ $\text{სმ}^2/\text{წმ}$ -დან $5,42 \cdot 10^{-6}$ $\text{სმ}^2/\text{წმ}$ -მდე, ანუ 2,8-ჯერ.

ქვემოთ ნაჩვენებია ზოგიერთ ამინომჟავასთან სპილენძის და კადმიუმის კომპლექსების დიფუზიის კოეფიციენტების ცვლილება pH-საგან დამოკიდებულებით.

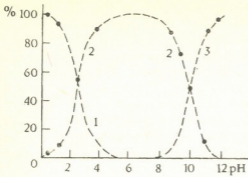
ამინომჟავების მოლეკულებში ამინოჯგუფისა და კარბოქსილის ჯგუფის არსებობა ამ ნივთიერებებს საინტერესო თვისებებს ანიჭებს კომპლექსწარმოქმნის თვალსაზრისით. ქვემოთ მოყვანილია გლიცინისათვის დამახასიათებელი პროტოლიტური წონასწორობანი წყალხსნარში



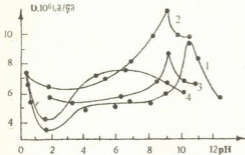
ამრიგად, pH-გან დამოკიდებულებით წყალხსნარში გლიცინის 3 სხვადასხვა ფორმიდან შესაძლებელია დომინირებდეს ერთ-ერთი.

დიფუზიის კოეფიციენტი ითვლებოდა პოლაროგრაფიული მეთოდით, განსაზღვრული ზღვრული დიფუზიური დენების მიხედვით ილუვიჩის ფორმულიდან [6]. ელექტროაქტიური იონის ანალიზური კონცენტრაცია შეადგენდა 10^{-3} მოლ/ლ. ფონის ელექტროლიტად გამოყენებული იყო 0,25 მოლ/ლ Na_2SO_4 , ლიგანდის კონცენტრაცია ხსნარში შეადგენდა $2 \cdot 10^{-2}$ მოლ/ლ-ს. ექსპერიმენტი ტარდებოდა 25°C-ის პირობებში.

სურ. 1-ზე მოტანილია გლიცინის სხვადასხვა ფორმების პროცენტული განაწილება ხსნარის pH-ის მიხედვით. სურათიდან ჩანს, რომ მჟავა გარემოში, $\text{pH}=2,35$ -ის ქვემოთ დომინირებს გლიცინის კათიონური ფორმა, $\text{pH}=2,35-9,88$ ხსნარში უმეტესად იმყოფებიან გლიცინის ბიპოლარული იონები (ცვიტერ-იონები), ხოლო ტუტე გარემოში დომინირებს გლიცინის ანიონური ფორმა. აღ-



სურ. 1. წყალხსნარში გლიცინის პროტოლიტუ-
არი წონასწორობის სხვადასხვა ფორმების
პროცენტული განაწილება pH-გან და-
მოკიდებულებით: 1 - კათიონური ფორ-
მა; 2 - ცვიტერ-იონი (ბიპოლარული იო-
ნი); 3 - ანიონური ფორმა



სურ. 2. სპილენძის (II) და კადმიუმის (II) დი-
ფუზიის კოეფიციენტების ცვლილება pH-
გან დამოკიდებულებით. (ფონი - 0,25
მოლი/ლ Na_2SO_4): 1 - 10^{-3} მოლ/ლ
 $\text{CuSO}_4 + 2.10^{-2}$ მოლ/ლ გლიცინი; 2 - 10^{-3}
მოლ/ლ $\text{CdSO}_4 + 2.10^{-2}$ მოლ/ლ გლიცი-
ნი; 3 - 10^{-3} მოლ/ლ $\text{CuSO}_4 + 2.10^{-2}$
მოლ/ლ β - ალანინი; 4 - 10^{-3} მოლ/ლ
 $\text{CuSO}_4 + 2.10^{-2}$ მოლ/ლ α - ალანინი

კოეფიციენტის გაზრდა, რაც ჩვენთვის ჯერჯერობით აუხსნელი რჩება, რადგან ამ უბანში ხდება მხოლოდ ცვიტერ-იონების კონცენტრაციის მატება და სხვა ფორმები არ უნდა იყოს. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ხელატწარმოქმნა მონო-ეთანოლამინის შემთხვევაში დადასტურებული ფაქტია [7] და ეს მოვლენა და-კავშირებული უნდა იყოს სპირტული ჯგუფის დეპროტონიზაციასთან, არ არის გამორიცხული, რომ ამინომჟავების შემთხვევაში აზოტის დონორული ელექტ-რონების გათავისუფლება დეპროტონიზაციის შედეგად უფრო დაბალ pH-ზე იწყება, ვიდრე ეს მოსალოდნელია pK_2 -ის სიდიდის მიხედვით, რაც შეიძლება გამოწვეული იყოს ენერჯის მოგებით ხელატწარმოქმნის ხარჯზე.

ნიშნული ფორმებიდან კოორდინა-
ციულად აქტიურია ცვიტერ-იონი
და ანიონური ფორმა, ამათგან პირ-
ველს კარბოქსილის OH - ჯგუფის
ქანგბადით კოორდინაციის უნარი
გააჩნია, ხოლო ანიონური ფორმა
შეიცავს ორ დონორულ ატომს -
როგორც კარბოქსილის ქანგბადს,
ასევე ამინოჯგუფის აზოტს. შესაბა-
მისად, ამ უკანასკნელს შეუძლია ხე-
ლატური ცვლებების წარმოქმნა.

როგორც სურ. 1-დან ჩანს,
 $\text{pH}=0,35$ -ის (ანუ $\text{pH}=\text{pK} - 2$) ქვე-
მოთ სპილენძის (II) იონები წყალხს-
ნარში უნდა იყოს აქვა-იონების სა-
ხით, რადგან აღნიშნულ pH-ზე გლი-
ცინის 99% კოორდინაციულად
არააქტიური ფორმით - კათიონუ-
რი ფორმითაა წარმოდგენილი და
მხოლოდ 1% იმყოფება ცვიტერ-იო-
ნების სახით. $\text{pH}=2,35$ -ზე ხსნარში
გლიცინის 50% ცვიტერ-იონების სა-
ხით იმყოფება, რაც ლიგანდის საყ-
მარ სიჭარბეს ქმნის ($\text{Cu (II)}/\text{ლიგან-
დი}=1:10$). pH-ის ამ უბანში მოსა-
ლოდნელია აქვა-იონების შეცვლა
გლიცინატური კომპლექსებით, სა-
დაც კოორდინაცია მიმდინარეობს
დეპროტონირებული ჰიდროქსილის
ჯგუფის ქანგბადით. ამ პროცესს თან
ახლავს Cu (II) -ის დიფუზიის კოეფი-
ციენტის მკვეთრი შემცირება (სურ.
2, მრ. 1), რაც უნდა მიეწეროს მცი-
რე ზომის წყლის მოლეკულების ჩა-
ნაცვლებას გლიცინის შედარებით
დიდი მოლეკულებით. pH-ის შემდ-
გომ ზრდას თან ახლავს დიფუზიის
კოეფიციენტის მატება, რაც ჩვენთვის
აუხსნელი რჩება, რადგან ამ უბანში
ხდება მხოლოდ ცვიტერ-იონების კონ-
ცენტრაციის მატება და სხვა ფორმები
არ უნდა იყოს. თუ გავითვალისწინებთ,
რომ ხელატწარმოქმნა მონო-ეთანოლამინის
შემთხვევაში დადასტურებული ფაქტია [7]
და ეს მოვლენა დაკავშირებული უნდა იყოს
სპირტული ჯგუფის დეპროტონიზაციასთან,
არ არის გამორიცხული, რომ ამინომჟავების
შემთხვევაში აზოტის დონორული ელექტ-
რონების გათავისუფლება დეპროტონიზაციის
შედეგად უფრო დაბალ pH-ზე იწყება,
ვიდრე ეს მოსალოდნელია pK_2 -ის სიდიდის
მიხედვით, რაც შეიძლება გამოწვეული იყოს
ენერჯის მოგებით ხელატწარმოქმნის ხარჯზე.



pH-ის უბანში, სადაც გაბატონებული ფორმაა ცეტიერ-იონი, Cu(II)-ის დიფუზიის კოეფიციენტი მუდმივ სიდიდეს ინარჩუნებს. pH-ის შემდგომი მატებისას გლიცინის წონასწორული ფორმების pH-გან დამოკიდებულების გრაფიკზე (სურ. 1) იწყება გლიცინის ანიონური ფორმის წარმოქმნა, რასაც თან სდევს Cu(II)-ის დიფუზიის კოეფიციენტის მკვეთრი ზრდა (სურ. 2). უნდა ვიფიქროთ, რომ pH-ის გაზრდის კვალობაზე პროტონირებული ამინოჯგუფის დეპროტონირების შედეგად (იხ. ტაბულა 2) აზოტს უთავისუფლდება დონორული წყვილი და Cu(II)-იონთან წარმოქმნის ხელატურ კომპლექსს [8]. ხელატური კომპლექსის წარმოქმნის გამო ლიგანდის ორივე ფუნქციონალური ჯგუფი დაკავებულია კოორდინაციულ ბმებში, რის გამოც მას აღარ რჩება თავისუფალი ჯგუფი წყალბადური ბმების წარმოსაქმნელად. სწორედ ამის შედეგი უნდა იყოს Cu(II)-ის დიფუზიის კოეფიციენტის მკვეთრი ზრდა, რაც პირველად გამოვლენილი იქნა მონოეთანოლამინის შემთხვევაში. pH-ის შემდგომი ზრდისას შეიქმნევა დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდის შემცირება. ხსნარის შემოწმება ტინდალის ელექტრზე pH-ის აღნიშნულ უბანში მიუთითებს უხსნადი ფაზის წარმოქმნაზე. აქედან გამომდინარე, დიფუზიის კოეფიციენტის მოჩვენებითი შემცირება გამოწვეულია სპილენძის (II) იონების კონცენტრაციის ცვლილებით. ანალოგიური სურათია pH-გან დიფუზიის კოეფიციენტის დამოკიდებულებაში Cd(II)-ის შემთხვევაში იმ განსხვავებით, რომ მინიმუმი აქ ნაკლებად არის გამოხატული, ხოლო დიფუზიის კოეფიციენტის მაქსიმალური მნიშვნელობა უფრო მეტად ქარბობს აქეა-იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეს, ვიდრე სპილენძის შემცველ ხსნარშია დაფიქსირებული (სურ. 2; მრ. 2).

მსგავსი დამოკიდებულება შეიმჩნევა დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდის pH-საგან დამოკიდებულებაში β-ალანინის შემთხვევაში (სურ. 2, მრ. 3). თვისობრივად განსხვავებული სურათი მიიღება α-ალანინის შემთხვევაში (სურ. 2, მრ. 4), რაც გამოიხატება მაღალი pH-ის უბანში მკვეთრი მაქსიმუმების არ არსებობაში. სერინის შემთხვევაში (pH=8,2-ზე) შეიმჩნევა დიფუზიის კოეფიციენტის მკვეთრი შემცირება ($D_{Cu(II)} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ სმ}^2/\text{წმ}$), რაც არ უნდა იქნეს განხილული, როგორც მოულოდნელობა. საქმე ისაა, რომ ხელატური ციკლების წარმოქმნისას სერინისა და β-ალანინისაგან განსხვავებით, პერიფერიულ ნაწილში რჩება OH- ჯგუფი, რომელსაც გამხსნელთან შეუძლია წარმოქმნას წყალბადური ბმები და ამის შედეგად დააბრკოლოს იონის გადაადგილება ბლანტ გარემოში. ამას ემატება აგრეთვე კომპლექსური ნაწილაკის გეომეტრიული ზომების ზრდა $\text{CH}_2\text{-OH}$ - ჯგუფის ხარჯზე.

ამრიგად, მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები და ადრე გამოქვეყნებული მონაცემები [5] ადასტურებენ, რომ კომპლექსური ნაწილაკის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდეზე ლიგანდის შედგენილობისა და აღნაგობის გავლენა აისახება შემდეგი წარმოდგენების ჩარჩოებში:

- ა) იონის დიფუზიის კოეფიციენტი დამოკიდებულია არა მხოლოდ ლიგანდის გეომეტრიულ ზომებზე, არამედ იმ თავისუფალ ფუნქციონალურ ჯგუფებზე, რომელთაც უნარი აქვთ წარმოქმნან წყალბადური ბმები გამხსნელის მოლეკულბთან.
- ბ) კომპლექსწარმოქმნის პროცესი და შესაბამისად იონის დიფუზიის კოეფიციენტის სიდიდე დამოკიდებულია pH-გან იმ ზღვრებში, რომლებშიც იცვლება ლიგანდის პროტოლიტური წონასწორობა წყალხსნარში.
- გ) ხელატწარმოქმნა იწყებს იონის დიფუზიის კოეფიციენტის გაზრდას იმ



შემთხვევაში, თუ ლიგანდს არ რჩება თავისუფალი ისეთი ატომთა ჯგუფი, რომელიც უნარი აქვს წარმოქმნას წყალბადური ბმები გამხსნელის მოლეკულაზეთან.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. აგლაძის სახელობის არაორგანული
ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 29.06.1998

Т. И. ЛЕЖАВА, Н. Ш. АНАНИАШВИЛИ, М. П. КИКАБИДЗЕ,
Б. В. ЦАНАВА

**ВЛИЯНИЕ pH И ПРИРОДЫ АМИНОКИСЛОТ НА ВЕЛИЧИНУ
КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ИОНОВ Cu (II) И Cd (II)**

Резюме

Установлено, что при изменении pH раствора величина коэффициента диффузии ионов меди (II) и кадмия (II) в растворах, содержащих глицин и β-аланин, коррелирует с изменением протолитического равновесия адендов. Это связано с исчезновением координационно неактивных катионных форм аминокислот по мере подщелачивания раствора, а затем с появлением монодентатных цвиттерионов и, наконец, бидентатных анионных форм. Серин и α-аланин в этой корреляции вносят диссонанс в связи с наличием в бидентатных лигандах - OH и CH₃-групп соответственно.

Полученные экспериментальные данные подтверждают, что влияние состава и строения лиганда на величину коэффициента диффузии комплексной частицы описывается в рамках следующих представлений:

- а) коэффициент диффузии иона зависит не только от геометрических размеров лиганда, но и от наличия или отсутствия свободных функциональных групп атомов, образующих водородные связи с молекулами растворителя.
- б) хелатообразование вызывает резкое увеличение коэффициента диффузии иона лишь в том случае, если у лигандов не остаются свободные группы атомов, способных осуществить водородные связи с молекулами растворителя.
- в) процесс комплексобразования и соответственно величина коэффициента диффузии ионов зависят от pH раствора в той области кислотности, в которой меняется протолитическое равновесие.

INFLUENCE OF pH AND THE AMINOACIDS NATURE ON THE VALUE OF THE COPPER (II) AND CADMIUM (II) IONS DIFFUSION COEFFICIENT

Summary

It was revealed, that when pH of the solution changes the value of the diffusion coefficient of copper (II) and cadmium (II) ions in glycine and β -alanine containing solutions correlates with the changes in the protolytic equilibrium of addends. This is caused by the disappearance of coordinatively inactive cations of aminoacids with alkalisation of the solution, followed by appearance of monodentate zwitterions and finally - of bidentate anion forms.

In this correlation serine and α alanine cause dissonance, due to the presence of OH and CH_3 groups in bidentate ligands.

The experimental data confirm, that the influence of the solution and ligand system texture on the diffusion coefficient of complex particles is described according to the following statements:

1. The ion diffusion coefficient depends not only on the geometric size of the ligands, but also on the presence or absence of free functional groups, which form hydrogen bonds with solvent molecules.

2. Chelate formation causes the sharp increase of the ion diffusion coefficient only in the case, when in ligands there are no free groups of atoms, which can form hydrogen bonds with solvent molecules.

3. The process of complex formation and the ion diffusion coefficient value, correspondingly, depend on pH of the solution within the acidity region, where the protolytic equilibrium is changed.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. *Зубченко В.Л., Захаров В.И., Рогов В.М.* (под общ. ред. В.Л. Зубченко) Гибкие автоматизированные линии: (Справочник) М.: Машиностроение, 1989, 672 с.
2. *Гринберг Ю.М., Будрейко Е.Н.* Малоотходные и ресурсосберегающие процессы в гальванотехнике. Материалы семинара. М., 1988, с. 17.
3. *Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Бородихина Л.И., Нгуен Зуи Ши.* Электрохимия, 1983, т. XIX, вып. 8, с. 1149.
4. *Харкац Ю.И.* Электрохимия, 1988, т. XXI, вып. 2, с. 178-183.
5. *Ананиашвили Н.Ш., Лежава Т.И.* Координационная химия, 1997, т. 23, 2, с. 135-138.
6. *Гейровский Я., Кута Я.* Основы полярографии (под ред. Майрановского), М.: М, 1965, с. 559.
7. *I.F. Fisher, I.L. Hall.* Analytical Chemistry, 1967, v. 39, 13, p. 1550-1556.
8. *Norman C.Li and Edward Doody.* J. of American Chemical Society, 1954, v. 76, 1, p. 221-225.

№ 538.245:539.261

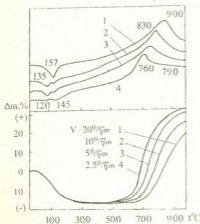
თ. მაჩალაძე, ი. სამაღვრილი, ო. ცაბარაძე

ბორის სუბოქსიდის თერმოგრაფიკული კვლევა

ბორი ქანგბადთან წარმოქმნის ოქსიდებს სხვადასხვა დაქანგვლობის ხარისხით. მყარ მდგომარეობაში ცნობილია შემდეგი ოქსიდები: B_2O , B_6O , B_2O , B_4O_3 , BO , B_4O_5 და B_2O_3 [1,2]. ბოლო წლებში ინტენსიურად იკვლევენ ბორის სუბოქსიდის – B_6O -ს თერმოდინამიკურ მახასიათებლებს [3-7], რაც განპირობებულია ახალ ტექნიკაში მისი გამოყენების სფეროს გაფართოებით.

ბორის სუბოქსიდის – B_6O -ს თერმოგრაფიკული კვლევა ჩავატარეთ F. Paulik, I. Paulik, L. Erdey-ს ტიპის დერივატოგრაფზე Q-1500D. ექსპერიმენტი ტარდებოდა ჰაერის ატმოსფეროში $1000^\circ C$ -მდე გახურებით, გახურების სხვადასხვა სიჩქარით. სასწორის მგრძნობიარობა – 100 მგ, DTA გალვანომეტრის მგრძნობიარობა – $250\mu V$, DTG – 500 μV , ეტალონური ნივთიერება – Al_2O_3 , ტიგელი – კერამიკული, საცვლევი ნიმუშის მასა ~ 100 მგ.

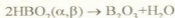
გამოიკვლიეთ ბორის სუბოქსიდი, რომელიც მიღებული იყო X_4 მარკის B_2O_3 -ის და 99,7% სისუფთავის ამორფული ბორის ფხვილთა ნარევის ცხელი დაწნების მეთოდით. სინთეზირებული ბორის სუბოქსიდის ნიმუშები მინარევებისგან გაწმენდის მიზნით დამუშავდა ტუტით. დეტალურად ბორის სუბოქსიდის ნიმუშის სინთეზისა და ანალიზის შესახებ იხილეთ [5]-ში. ანალიზის სხვადასხვა მეთოდების გამოყენებით დადგინდა, რომ ნიმუშში B_6O -ს შემცველობა აღემატება 99,8%-ს [5].



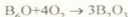
ნახ. 1. ბორის სუბოქსიდის გახურების თერმოგრაფიის DTA და TG მრუდები გახურების სხვადასხვა სიჩქარის დროს

თერმოგრაფიკული მეთოდით შევისწავლეთ ზემოთაღნიშნული მეთოდით სინთეზირებული ბორის სუბოქსიდის დაუშუშავებული და გამოტუტვით დამუშავებული ნიმუშები. დაუშუშავებული ბორის სუბოქსიდის თერმოგრაფიის DTA და მასის ცვლილების TG მრუდები გახურების სხვადასხვა სიჩქარეზე ნაჩვენებია ნახ. 1-ზე. B_6O -ს ტუტით დაუშუშავებული ნიმუშის რენტგენოგრაფიული ანალიზის დიფრაქტოგრაფიულზე ჩანს ბორის მჟავასათვის დამახასიათებელი ზანები, რაც ადასტურებს ნიმუშში B_2O_3 -ის ფაზის მინარევის სახით არსებობას. თერმოგრაფიის TG მრუდებზე აღინიშნება მასის კლება, რომელიც $250^\circ C$ -ზე მთავრდება. მასის კლება მაქსიმალურ მნიშვნელობას – 17%-ს აღწევს გახურების მინიმალური სიჩქარისას ($2.5^\circ/წთ$). გახურების მაქსიმალური სიჩქარისას ($20^\circ/წთ$) მასის კლება მინიმალურია ~ 13%. როგორც

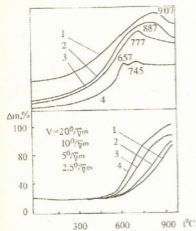
მასის კლების TG მრუდეზე, ისე DTA მრუდეზე ანომალია 120-250°C ტემპერატურულ ინტერვალში ადასტურებს ბორის მჟავას გაუწყლოების პროცესის მისი მეტაბორმჟავაში გადასვლის სტადიის გავლით [8]:



250⁰-600⁰C ტემპერატურულ უბანში საკვლევი ნიმუშის მასა ცვლილებას არ განიცდის. 600⁰C-დან B₂O₃ იწყებს ინტენსიურ ჟანგვას, რაც TG მრუდეზე აღინიშნება მასის მკვეთრი მატებით, რის საფუძველზეც დგინდება, რომ პროცესი მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციის შესაბამისად:



და ემთხვევა [9] მონაცემებს. ნიმუშის გახურების სიჩქარის ზრდასთან ერთად DTA მრუდეზე აღინიშნება ჟანგვის ეფექტის მაქსიმუმის მაღალი ტემპერატურისაკენ გადანაცვლება, რაც კანონზომიერია, რადგან ნელი გახურებისას ჟანგვის პროცესი უფრო სრულად მოიცავს მთელ ნიმუშს და უფრო ადრე მთავრდება, ვიდრე შედარებით სწრაფი გახურებისას.



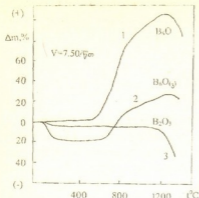
ნახ. 2. გამოტუტული ბორის სუბოქსიდის გახურების თერმოგრამის DTA და TG მრუდები გახურების სხვადასხვა სიჩქარის დროს

ნახ. 2-ზე მოყვანილია ბორის სუბოქსიდის გამოტუტვითი დამუშავებული ნიმუშის კვლევის შედეგები. 100-250⁰C ტემპერატურულ უბანში მასის კლება გახურების სხვადასხვა სიჩქარეზე უმნიშვნელოა და ~0.4%-ს შეადგენს, რაც იმაზე მიგვანიშნებს, რომ ნიმუში გამოტუტვით საკმაოდ კარგადაა გაწმენდილი B₂O₃-გან.

ნელი გახურებისას (2.5⁰/წთ) ინტენსიური დაჟანგვის პროცესი იწყება 600⁰C-ზე და ორ სტადიად მიმდინარეობს მაქსიმუმებით 660 და 750⁰C-ზე. 5⁰/წთ სიჩქარით გახურებისას 660⁰C-ზე შეიმჩნევა პირველი ეფექტის კვალი, ხოლო მეორე ეფექტის მაქსიმუმი გადაინაცვლებს 780⁰C-ზე. გახურების სიჩქარის შემდგომი გაზრდით ეს ორი ეფექტი ერთიანდება და მაქსიმუმები DTA მრუდეზე გადაინაცვლებს მაღალი ტემპერატურებისაკენ.

ნელი გახურების შემთხვევაში ბორის სუბოქსიდის გამოტუტვითი დამუშავებული ნიმუშების DTA მრუდეზე ორი მაქსიმუმის არსე-

ბობა განპირობებულია იმით, რომ გამოტუტვით ბორის სუბოქსიდის ნაწილაკები თავისუფლდება B₂O₃-ის აფსკისაგან და გახურებისას იწყება B₂O₃-ის ფენის წარმოქმნა, რასაც შეესაბამება DTA მრუდის პირველი მაქსიმუმი. ამ სტადიაზე დაჟანგვა კინეტიკურ რეჟიმში მიმდინარეობს [9], შემდეგ ხდება კინეტიკური რეჟიმის დიფუზურით შეცვლა, რომლის დროსაც მალიმიტირებელ პროცესს წარმოადგენს ჟანგბადის დიფუზია B₂O₃-ში B₂O₃-ის ფენის გავლით. 700⁰C-ის ზევით B₂O₃-ის სიბლანტე მკვეთრად მცირდება [10], აქედან გამომდინარე S



ნახ. 3. ბორის სუბოქსიდის (1), გამოტუტული ბორის სუბოქსიდის (2) და B_2O_3 -ის (3) გახურების თერმოგრამების TG მრუდები

B_2O_3 მაისის ცვლილების მრუდები ჰაერზე $7.5^{\circ}/წთ$ სიჩქარით გახურებისას. ბორის სუბოქსიდის ნიმუშების ინტენსიური აორთქლება და დისოციაცია იწყება $1300^{\circ}C$ -ზე, ხოლო B_2O_3 -ის შემთხვევაში — $1200^{\circ}C$ -ზე. ბორის სუბოქსიდის ინტენსიური აორთქლების საწყისი ტემპერატურა უფრო მაღალია იმის გამო, რომ $1300^{\circ}C$ -ზე სუბოქსიდი ჯერ კიდევ არ არის სრულად დაქანგული BO_3 -მდე და ქანგვის პროცესი გრძელდება, ხოლო $1300^{\circ}C$ -ზე ზევით ინტენსიურად იწყება B_2O_3 -ის აორთქლების და დისოციაციის პროცესი. ეს მონაცემები ადასტურებენ, რომ ჰაერზე B_2O იქანგება B_2O_3 -მდე, შემდეგ კი ორთქლდება. B_2O_3 -ის კონდენსირებული მდგომარეობიდან აირად ფაზაში გადასვლის ძირითად პროცესს წარმოადგენს მისი სუბლიმაცია [11]. B_2O_3 -ის დისოციაცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



ამ პროცესების შედეგად ექსპერიმენტებში BO და B_2O_3 ნიმუშები კვრამიკული ტიგელიდან მთლიანად ორთქლდება.

Т. Е. МАЧАЛАДЗЕ, И. Д. САМАДАШВИЛИ, О. А. ЦАГАРЕИШВИЛИ

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СУБОКСИДА БОРА

Резюме

Термогравиметрическим методом при разных скоростях нагрева изучен субоксид бора - BO . Показано, что процесс нагрева BO на воздухе сопровождается его полным превращением в B_2O_3 при температуре вы-

ше 600⁰С. Выше 1300⁰С происходит интенсивное испарение и уменьшение веса образца в результате испарения B₂O₃, а также образования газообразных оксидов, продуктов окисления B₂O₃.



T. MACHALADZE, I. SAMADASHVILI, O. TSAGAREISHVILI

THERMOGRAVIMETRIC STUDY OF BORON SUBOXIDE

Summary

B₆O was studied by thermogravimetry at different heating rate. It was found that B₆O was entirely transformed into B₂O₃ up to 600⁰С at heating in static air. Above 1300⁰С drive off and weight loss of the sample take place due to the evaporation of B₂O₃ and volatile oxides, the products of B₂O₃ oxidation, are formed.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975, с. 376.
2. Паслен Р. Получение бора. В кн.: Препаративные методы в химии твердого тела. М.: Мир, 1976, с. 466.
3. Petrak D.R., Ruch R., Goosy B.F. J. Nat. Bur. of Standarts (Special Publication), 1972, v. 364, p. 605.
4. Makarov V.B., Ugai Ya. J. Less-Common Metale, 1986, v. 197, 3, p. 277.
5. Цагареишвили Г.В., Цагареишвили Д.Ш., Туишишвили М.Ч., Омиадзе С.И., Наумов В.Н., Тагаев А.Б. Теплоемкость субоксида бора в широком интервале температур. Тбилиси: Мецниереба, 1990, 2.
6. Petrak D.R., Ruch R., Atkins Amer. Chem. Soc. Bull., 1974, v. 53, 8, p. 569.
7. Цагареишвили Д.Ш., Туишишвили М.Ч., Цагареишвили Г.В. Тепловое расширение, упругие и термоупругие характеристики субоксида бора. Тбилиси: Мецниереба, 1990, 6.
8. Чачатидзе Г.Д., Мачаладзе Т.У., Баирамашвили И.А., Кервалишвили П.Д., Джандиери Т.Г. Сообщения АН ГССР, 1982, т. 108, 3, с. 553.
9. Ugai La. A., Solivev N.E., Makarov V.S. Proceedings 9th International Symposium on Boron, Borides and related Compounds, Duisburg, FRG, 1987, p. 309.
10. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Самсонова Г.В. М: Металлургия, 1969, с. 456.
11. Куликов И.С. Термодинамика окислов. М.: Металлургия, 1986, с. 344.

შპს 541.49

ბ. ცინცაძე, თ. მაჩალაძე, მ. კამეხელიძე, ლ. სხირტლაძე,
მ. პარაზუშვილი, თ. ფავლიანიშვილი, ლ. ლოგოშვილი

ორთო-ამინო-4 და 5-მეთილპირიდინებთან სპილენძის(II) სულფატის კოორდინაციული ნაერთები

ამინოპირიდინებთან ლითონების კოორდინაციული ნაერთების შესახებ არსებული თეორიული (კომპლექსწარმოქმნის მექანიზმის გარკვევა) და პრაქტიკული (ბიოაქტიური თვისებების შესწავლა) ლიტერატურული მონაცემები [1-3] არ გვაძლევენ სრულ წარმოდგენას ამ ნაერთების მიღების მეთოდებზე და ამ კლასის კოორდინაციული ნაერთების აღნაგობაზე.

ზემოთ თქმულის გათვალისწინებით მიზნად დავისახეთ ჩაგვეტარებინა ორთო-ამინო-4- და 5-მეთილპირიდინებთან სპილენძის (II) სულფატების კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და შეგვესწავლა მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

მასპერიმენტალური ნაწილი

საწყის ნივთიერებად აღებული იყო სპილენძის (II) სულფატი PbSO_4 (კვალიფიკაციის), რომელსაც ვასუფთავებდით გადაკრისტალებით ეთანოლწყალხსნარებიდან.

ლიგანდებად აღებული იყო ორთო-ამინო-4- და 5-მეთილპირიდინები. ისინი გადაკრისტალებულ იქნა ეთანოლიდან.

სპილენძის (II) სულფატის კოორდინაციულ ნაერთებს ორთო-ამინო-4- (L) და ორთო-ამინო-5-მეთილპირიდინებთან (L) ვღებულობდით შესაბამისი მარილისა და ლიგანდების ურთიერთქმედების შედეგად ეთანოლ-წყალხსნარის (2:1) არეში, საწყისი ნივთიერებების მოლური თანაფარდობისას $\text{Me:Am}=1:2$, სადაც $\text{Am}=\text{L}$ ან L' .

სპილენძის (II) სულფატს ვხსნიდით ეთანოლ-წყალხსნარებში და ვუმატებდით ლიგანდის წყალხსნარებს. ნალექი გამოიყოფოდა მყისვე. გამოყოფილ ნალექებს ვფილტრავდით, ვრეცხავდით ეთანოლის მცირე ულუფებით და ვაშორებდით ვაკუუმ-ექსიკატორში CaCl_2 -ზე.

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2 (\text{H}_2\text{O})$ - 25 გრ (0,01M) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ეთანოლ-წყალხსნარს (50 მლ) ვუმატებთ 2,16 გრ (0,02 M) ორთო-ამინო-4-მეთილპირიდინის წყალხსნარს (30 მლ). მაშინვე გამოიყოფოდა ცისფერი კრისტალური ფხენილი.

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}'_2 (\text{H}_2\text{O})$ - 2,5 გრ (0,01 M) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ეთანოლ-წყალხსნარს (50 მლ) ვუმატებთ 2,16 გრ (0,02 M) ორთო-ამინო-5-მეთილპირიდინის წყალხსნარს (20-30 მლ). მაშინვე გამოიყოფოდა ცისფერი ნალექი.

სინთეზირებული ნაერთები მდგრადია ჰაერზე. ისინი ნაწილობრივ იხსნებიან წყალში, ეთანოლში, დიმეთილფორმამიდში, დიმეთილსულფოქსიდიში.

ნაერთების შედგენილობის დადგენის მიზნით, განსაზღვრულ იქნა სპილენძი (II) ტრილინოპეტრული მეთოდით [4] და გოგირდი წონითი მეთოდით [5]. მიღებული შედეგები უპასუხებს ფორმულებს $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Am}_2 (\text{H}_2\text{O})$, სადაც Am



ორთო-ამინო-4- ან 5-მეთილპირიდინები.

რენტგენოგრაფული მონაცემები. მიღებული კომპლექსების მონოფაზური რიბის დასადგენად ჩატარდა რენტგენოგრაფული კვლევა. მიღებულ მონაცემებიდან ჩანს, რომ ორივე ნივთიერება კრისტალურია და თვითეული მათგანის რენტგენოგრამა შეიცავს მათთვის დამახასიათებელ ინდივიდუალურ ფარდობითი ინტენსივობისა და სიბრტყეთაშორისი მანძილების ნაკრებს, რაც აღნიშნული საკვლევი ნივთიერებების ინდივიდუალობაზე მიუთითებს. გარდა ამისა ნაერთების ფარდობითი ინტენსივობები და სიბრტყეთაშორისი მანძილები ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან. ეს ერთის მხრივ, მიგვანიშნებს კომპლექსების განსხვავებულ განლაგებაზე კრისტალურ მესერაში და, მეორეს მხრივ, ნაერთების სტრუქტურების განსხვავებაზე ორთო-ამინოპირიდინის მოლეკულაში მეოთხის ჯგუფის სხვადასხვანაირი ჩანაცვლების გამო.

სპექტრული მონაცემები. მიღებულ კოორდინაციულ ნაერთებში ლითონებთან ლიგანდების ბმის ბუნების დასადგენად შესწავლილ იქნა შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები. შედეგები მოყვანილია ცხრილში.

ცხრილი

ორთო-ამინო-4 - (L) და 5-მეთილპირიდინებთან (L*) სპილენძის (II) სულფატის კოორდინაციული ნაერთების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში გამოვლენილი ტალღური რიცხვების (სმ⁻¹) მნიშვნელობები
(გ-გადახრა; ფ-ფართე ზოლი; შედარებით ინტენსიური ზოლები გახაზულია)

1. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$ - 415გ, 420, 460, 470გ, 495გ, 515, 520გ, 560, 570გ, 610, 630, 650გ, 715გ, 725, 780, 840, **880**, 930, 950, 990, 1040გ, **1090**, **1120**, 1130გ, 1180გ, 1190გ, 1215გ, 1300, 1370, **1460**, 1590გ, 1610გ, 1660, **3100-3600**ფ.

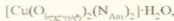
2. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2^*(\text{H}_2\text{O})$ - 420გ, 430ფ, 440გ, 455გ, 465გ, 470გ, 490გ, 515ფ, 560გ, 605, 630, 720, 790, 860, 880, 950, 980, 1020გ, 1080გ, 1090, 1120, 1130გ, 1140გ, 1190გ, 1220გ, 1240გ, 1280გ, 1290, 1370, 1440გ, 1450, 1505გ, 1550გ, 1580გ, 1610, 1630ფ, 1660გ, 3100-3600ფ.

თავისუფალი (არაკოორდინირებული) L და L* მოლეკულების $\nu(\text{NH}_2)$ სავალენტო რხევის სიხშირეების (3030-3490 სმ⁻¹) შედარება კოორდინირებული ლიგანდების სავალენტო რხევის სიხშირეებთან (3100-3610 სმ⁻¹) [6] გვიჩვენებს, რომ ისინი იზრდება, ე.ი. L და L* მოლეკულების NH_2 ჯგუფები კოორდინაციაში არ მონაწილეობენ [7]. გამოვლინებულია წყლის მოლეკულების სავალენტო რხევის სიხშირეებიც $\nu(\text{H}_2\text{O})$, იხ. ცხრილი, რაც მიუთითებს წყლის მოლეკულების გარე კოორდინაციულ სფეროში არსებობაზე [8].

ჰეტეროციკლის რხევის სიხშირეები ~800-865, ~1000-1080, ~1120-1240, ~1560-1600 სმ⁻¹ იცვლება თავისუფალი ორგანული ლიგანდების ჰეტეროციკლის რხევის სიხშირეებთან შედარებით, რაც იმაზე მიგვიითითებს, რომ L და L* მოლეკულების კოორდინაცია გამოსაკვლევ ნაერთებში ხორციელდება ჰეტეროციკლის აზოტის მეშვეობით.

სულფატო-ჯგუფების სავალენტო რხევის სიხშირეები $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ გადაფარულია L და L* ლიგანდების ზოლებით. მიუხედავად ამისა ზოლების არსებობა ~540-560 სმ⁻¹-თან და 1180-1190 სმ⁻¹-თან ახლოს, მიუთითებს სულფატო ჯგუფების შიგა კოორდინაციულ სფეროში არსებობაზე (მის მონო- ან ბიდენტატურობაზე) [9].

ამრიგად კომპლექსების აღნაგობა შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგნაირად:

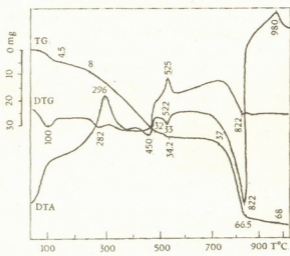


სადაც $\text{Am}=\text{I}$, და L^* .

თერმოგრაფიმეტრული და კალორიმეტრული კვლევის მონაცემები. ორგანული ლიგანდებისა და კოორდინაციულ ნაერთების თერმოგრაფიმეტრული კვლევა ჩატარდა უნგრული ფირმა MOM-ის წარმოების F.Paulik, I.Paulik, L.Erdely-ის ტიპის დერივატოგრაფზე Q-1500. დანადგარი გვაძლევს საშუალებას საკვლევი ნიმუშის შიგნით ერთდროულად გავზომოთ ტემპერატურა (T), მისი ცვლილება (TG), ენთალპიისა (DTA) და მასის ცვლილების სიჩქარე (DTG). საწყისი ლიგანდების კვლევა ტარდებოდა 2,50°C-მდე, გახურების სიჩქარე 2,5 °C/წთ. ყველა სხვა ნიმუშები ხურდებოდა 1000°C-მდე 10 °C/წთ-ში სიჩქარით. სასწორის მგრძობიარობა - 100 მგ. DTA გალვანომეტრის მგრძობიარობა 250 μV, DTG-500 μV ექსპერიმენტი ტარდებოდა ჰაერის ატმოსფეროში, პლატინის ტიგელში, ეტალონი - Al_2O_3 .

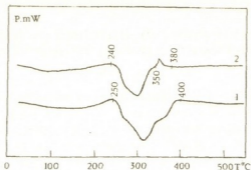
კალორიმეტრული კვლევები ჩატარდა ფრანგული ფირმა Setaram-ის დიფერენციალურ სკანირების კალორიმეტრ DSC-111-ზე. საკვლევი ობიექტების თვისებების გათვალისწინებით შერჩეულ იქნა კალორიმეტრული კვლევის შემდეგი რეჟიმი: ტემპერატურული ზღვრები 25-600°C სკანირების სიჩქარე 5 °C/წთ, გამაძლიერებლის მგრძობიარობა 250 μV. ექსპერიმენტი ტარდებოდა ალუმინის კონტეინერში მოცულობით ~0,3 მლ.

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$. პირველი ენდოთერმული ეფექტი მაქსიმუმით 100°C-ზე შეესაბამება ერთ მოლეკულა წვლის დაკარგვას (ნახ. 1). დეჰიდრატაციის პროცესის შემდეგ იწყება კომპლექსის დაშლა და შემადგენელი კომპონენტების ეტაპობრივი მოცილება. კალორიმეტრის კონტეინერის კონსტრუქციიდან გამომდინარე ჰაერის შეღწევა ნივთიერებამდე, კალორიმეტრული ცდის დროს გართულებულია, განსხვავებით თერმოგრაფიმეტრული კვლევებისაგან. ამიტომ ერთ

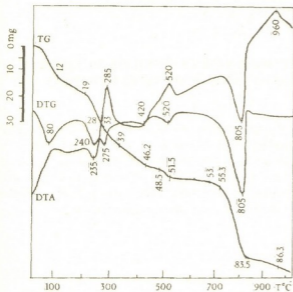


ნახ. 1. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$ -ს თერმოგრამა

თი ენდოთერმული ეფექტი წარმოადგენს გამურ ეფექტს, რომლის ხვედრითი სითბო შეადგენს -79,1 კალ/გ (ნახ.2).



ნახ. 2. კალორიმეტრული მრუდები: 1 - $\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$; 2 - $\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2^*(\text{H}_2\text{O})$



ნახ. 3. $\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2^*(\text{H}_2\text{O})$ -ს თერმოგრამა

$\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2^*(\text{H}_2\text{O})$. თერმოგრამაზე ჩანს სამი მკვეთრად გამოხატული ენდოთერმული ეფექტი (ნახ. 3). პირველი 80-125°C-მდე მაქსიმუმით 95°C-ზე, მეორე 215-240°C ინტერვალში, მაქსიმუმით 230°C-ზე და მესამე 315-345°C ინტერვალში მაქსიმუმით 330°C-ზე. პირველი ენდოთერმული ეფექტი, მაქსიმუმით 150°C-ზე შეესაბამება ერთი მოლეკულა წყლის დაკარგვას. აქაც დეჰიდრატაციის პროცესის შემდეგ იწყება კომპლექსის დაშლა და შემადგენელი კომპონენტების ეტაპობრივი მოცილება.

კალორიმეტრულ მრუდზე ჩანს ერთი გამური ეფექტი, შესაბამისი ხვედრითი სითბო - 56,76 კალ/გ.

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის 1997 წლის გრანტით დაფინანსების ფარგლებში.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. ავღაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 29.06.1999

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФАТА МЕДИ(II) С ОРТО-АМИНО-4- И -5-МЕТИЛПИРИДИНАМИ

Резюме

Синтезированы координационные соединения сульфата меди(II) с орто-амино-4- и -5-метилпиридинами состава $\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$.

На основании рентгенографического, ИК спектроскопического, термogravиметрического и калориметрического исследований установлены индивидуальность соединений, способы координирования азота аминогрупп и сульфатогрупп, схемы термоллиза комплексов и удельная теплота суммарных эндоэффектов.

G. TSINTSADZE, T. MACHALADZE, M. KERESSELIDZE,
L. SKHIRTLDADZE, V. VARAZASHVILI, T. PAVLENISHVILI,
D. LOCHOSHVILI

COORDINATION COMPOUNDS OF COPPER (II) SULPHATE WITH ORTHO-AMINO-4- AND -5-METHYLPYRIDINS

Summary

Coordination compounds of copper(II) sulphate with ortho-amino-4- and -5-methylpyridins of $\text{CuSO}_4 \cdot \text{L}_2(\text{H}_2\text{O})$ composition have been synthesized.

The individuality of compounds, ways of coordination of nitrogen of aminopyridins and sulphate-groups, schemes of thermolysis of complexes, specific heats of net endoeffects have been stated on the basis of X-Ray graphical, IR spectroscopic, thermogravimetric and calorimetric tests.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. *Mewhimee W.R.* J. Chem. Soc., 169, Sept., 2959.
2. *Uhlig e., Mutler Z.* Anorg. allegem. Chem., 1965, V. 333, 3-4, B. 199.
3. *Prasad S., Tzevadi S.R.C.* J. Indian Chem. Soc., 1967, v. 44, N12, p.1073.
4. *Пришибил Р.* Комплексоны в химическом анализе, М.: Химия, 1965, 975с.
5. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Ч. II, М.: Химия, 1965, 1924с.
6. *Накомото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 536с.
7. *Цинцадзе Г.В., Харитонов Ю.Я., Джашиашвили Т.К., Схиртладзе Л.И.* Коорд. Химия, 1982, 8, с. 11.
8. *Герцберт Г.* Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, М.: ИЛ, 1949, 570с.

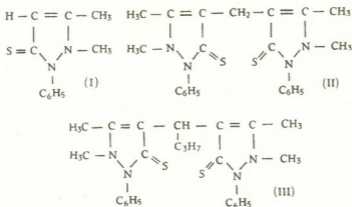


УДК 546.94:547.77:542.61

დ. ი. ანდჯაპარიძე, დ. დ. ტორიძე

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ С ПОМОЩЬЮ ДИТИОПИРИЛМЕТАНА

Серосодержащие аналоги производных пиразолона I-фенил-2,3-диметилтиопиразолон-5 (тиопирин - Т) - (I), дитиопирилметан - (ДТМ) - (II) и пропилдитиопирилметан - (ЦДТМ) - (III) нашли практическое применение как органические реагенты.



Указанные реагенты хорошо растворяются в минеральных и органических кислотах, ацетоне, хлороформе; не поглощают в видимой области спектра [1].

В неводных средах тиопирин, дитиопирилметан и пропилдитиопирилметан проявляют свойства слабых оснований и в зависимости от условий образуют с ионами многих металлов соединения: $\text{Me}(\text{R}_m)\text{X}_n$ (нейтральные или слабокислые растворы) или $(\text{RH})_{m-n}[\text{Me}_m\text{X}_n]$ (кислые растворы), где R - тиопирин или его производные, X - электроотрицательный лиганд. Установлено, что реагенты протонируются по атому серы [1].

Образующиеся с реагентами соединения в ряде случаев обладают ценными аналитическими свойствами: мало растворимы в воде, хорошо экстрагируются органическими растворителями, часто комплексные соединения интенсивно окрашены.

Эти свойства комплексов успешно используются для гравиметрических и фотометрических методов определения, экстракционного разделения и концентрирования следов металлов.

Область применения платиновых металлов в современной химии расширяется, чем и объясняется большой интерес к аналитической химии этих металлов [2,3].

Цель настоящей работы состояла в разработке нового экстракционно-фотометрического метода определения осмия (VIII) с помощью дитиопирилметана.

По данным литературы комплексы осмия с тиопирином, дитиопирилметаном и процилдитиопирилметаном в присутствии роданид-, перхлорат- или трихлорацетат- ионов полностью экстрагируются хлороформом [2]. Но экстракционно-фотометрический метод определения осмия в присутствии роданид- или перхлорат-ионов в литературе не описан.

Экстракт комплексного соединения осмия с тиопирином и дитиопирилметаном в присутствии перхлорат-ионов окрашен в голубовато-зеленый цвет. Кривая светопоглощения хлороформного экстракта комплекса с дитиопирилметаном имеет максимум при 670 нм.

Нами было найдено, что 1,5 - 4N HCl - область оптимальной кислотности среды, где оптическая плотность хлороформного экстракта сохраняет максимальное значение.

Изучено влияние концентрации дитиопирилметана и перхлоратионов на полное переведение осмия в комплексное соединение. Найдено, что для переведения 200 мкг осмия в комплексе достаточно добавить 1 мл 0,5 N раствора HClO₄ и 2 мл 1%-ного раствора дитиопирилметана.

Методом сдвига равновесия установлено соотношение [Os]: [ДТМ]=1:2 и [Os]:[ClO₄]=1:2. При взаимодействии осмия с производными тиопиразолона осмий восстанавливается до шестивалентного, а затем образуется комплексный катион [OsO₂(ДТМ)₂]²⁺ [2,3].

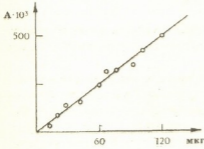


Рис. 1. Калибровочная кривая для экстракционно-фотометрического определения осмия с дитиопирилметаном

На основании этого можно сделать вывод, что при взаимодействии осмия (VIII) с дитиопирилметаном и перхлорат-ионами образуется комплексное соединение: [OsO₂(C₂₃H₂₄N₄S₂)₂](ClO₄)₂.

На основе полученных данных был разработан экстракционно-фотометрический метод определения осмия.

Оптическая плотность хлороформного экстракта комплекса достигает максимального значения через 15-20 мин после экстрагирования и практически не изменяется в течение 2 часов.

Закон Бутера-Ламберта-Бера соблюдается для 10-120 мкг осмия (рис. 1)

Построение калибровочной кривой. Из стандартного раствора OsO₄, титр которого по осмию T_{Os} = 10 мкг/мл, берут разные количества (от одного до двенадцати миллилитров) и переносят в делительную воронку, добавляют 2 мл 1%-го раствора дитиопирилметана и 1 мл 0,5

Н раствора HClO_4 . Для создания нужной кислотности прибавляют 4 мл 6N HCl , объем водной фазы доводят до 15 мл дистиллированной водой. Раствор встряхивают с 10 мл хлороформа. Оптическую плотность эктراكта измеряют относительно хлороформа на ФЭК-56 М ($l=1\text{ см}$, светофильтр N9).

Типичная калибровочная кривая представлена на рис. 1

Ход анализа. К водному раствору OsO_4 , содержащему 10 мкг Os, добавляют 2 мл 1%-ного раствора дитионирилметана и 1 мл 0,5 N раствора HClO_4 , затем добавляют 4 мл 6N HCl (для создания нужной кислотности), объем водной фазы доводят до 15 мл дистиллированной водой. Раствор встряхивают с 10 мл хлороформа в течение одной минуты. Оптическую плотность эктراكта измеряют относительно хлороформа на фотоэлектроролориметре марки ФЭК-56 М ($l=1\text{ см}$, светофильтр N9).

Определению осмия разработанным нами эктракционно-фотометрическим методом не мешают 10-100 кратные количества Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Ru^{4+} . Определению мешает: Hg^{2+} . Результаты определения осмия в присутствии перечисленных выше ионов приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Результаты эктракционно-фотометрического определения осмия с помощью дитионирилметана в присутствии некоторых катионов (взято 100 мкг Os)

Введено, Ме, мг	Найдено Os, мкг	Ошибка		Введено, Ме, мг	Найдено Os, мкг	Ошибка	
		мкг	%			мкг	%
1,0	103,0	+3,0	3,0	1,05	100,0	0	0
5,0	100,0	0	0	5,0	100,0	0	0
10,0	100,0	0	0	10,0	101,0	+1,0	1,0
1,05	102,0	+2,0	2,0	1,0	100,0	0	0
5,0	100,0	0	0	5,0	101,0	+1,0	1,0
10,0	98,0	-2,0	2,0	10,0	102,0	+2,0	2,0
1,0	103,0	+3,0	3,0	1,0	102,0	+2,0	2,0
5,0	102,0	+2,0	2,0	5,0	101,0	+1,0	1,0
10,0	98,0	-2,0	2,0	10,0	100,0	0	0

При статистической обработке результатов ($n=7$, $\alpha=0,95$); $\bar{x}=20,2$; $S=0,088$; $Sr=0,0044$.

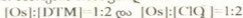
Таким образом, предложенный нами новый эктракционно-фотометрический метод определения осмия с помощью дитионирилметана дает достаточно точные результаты в платиновых материалах, содержащих рутений.



ოსმიუმის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული განსაზღვრა
დითიოპირილმეთანით

რეზიუმე

დითიოპირილმეთანი პერქლორატონების თანაობისას ოსმიუმთან წარმოქმნის კომპლექსს, რომელიც კარგად ექტრაგირდება ქლოროფორმით. დადგენილია კომპლექსის წარმოქმნის ოპტიმალური პირობები. წონასწორობის გადახრის მეთოდით ნაპოვნია თანაფარდობა:



კომპლექსის სავარაუდო ფორმულაა: $[\text{OsO}_2(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2)](\text{ClO}_4)$.

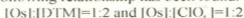
მოწოდებულია 10-120 მკგ ოსმიუმის განსაზღვრის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული მეთოდი.

D. ANJAPARIDZE, D. TORONDJADZE

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DEFINITION OF OSMIUM
WITH DITHIOPYRILMETHANE

Summary

In the presence of perchlorate-ions dithiopyrilmethane and osmium form a complex which is perfectly extractable with chloroform. Optimal conditions for complex formation have been established. Using the equilibrium shift method the following relationship has been found:



The assumed formula of the complex is: $[\text{OsO}_2(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{S}_2)](\text{ClO}_4)$

The extraction-photometric method of definition of osmium in amounts of 10-120 μg is proposed.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Абрадушкин Ю. С., Акимов В. К., Анджапаридзе Д. И* Сообщения АН ГССР, 1975, 79, 1, 97-99.
2. *Акимов В. К., Бусев А. И., Килот Л. Я* Ж. аналит. химии, 1977, 32, 5, 1004-1008.
3. *Аналитическая химия элементов. Сб.: Платиновые металлы, М.: Наука, 1972.*



შპს 541.49+541.6

რ. მაჩხოშვილი, დ. მირვალავილი, ჯ. გომბიტიძე, ბ. რაზმაძე,
ა. გომილავილი

ლანთანოიდების კოორდინაციული ნაერთები ჰიდრაზიდებთან-ბიტრათიოარსენატონაფარმები

კაპრონმჟეავს, კაპრილმჟეავს და 2,3-ტეტრამეტილენ-4-თიოფენკარბონ-მჟეავს ჰიდრაზიდებთან მეტალების, მათ შორის ლანთანოიდების კოორდინაციული ნაერთები ცნობილი არაა. ადრე [1] ჩვენს მიერ შესწავლილ იყო ლანთანოიდების არსენატების კომპლექსწარმოქმნა აღნიშნულ ჰიდრაზიდებთან. ვაგრაძელეზდით რა მეტალთა ჰიდრაზიდოკომპლექსების კვლევას, მზნად დავისახეთ შეგვესწავლა ტეტრათიოარსენატონის გავლენა ლანთანოიდების კომპლექსწარმოქმნაზე, მიღებული ნაერთების შედგენილობაზე, თვისებებსა და ანაგობაზე.

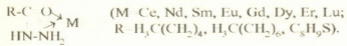
მოცემულ შრომაში მოკლედ წარმოდგენილია აღნიშნულ ჰიდრაზიდებთან ლანთანოიდების, კერძოდ, Ce(III), Nd(III), Sm(III), Eu(III), Gd(III), Dy(III), Er(III), Lu(III) ტეტრათიოარსენატების კოორდინაციული ნაერთების სინთეზის და ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის შედეგები.

ლანთანოიდების კომპლექსების მისაღებად მეტალის ან ქლორიდის წყალბნარს ვამატებდით შესაბამისი ჰიდრაზიდის ცხელ ეთანოლბნარს (მოლური თანაფარდობა მეტალი: ჰიდრაზიდი ტოლია 1:4). ბნარს კარგად ვუარევედით და ვაცხელედით წყლის აბაზანაზე ~2 საათის განმავლობაში. ცხელ ბნარსვე ვამატებდით Na_2AsS_4 წყალბნარს ქარბი რაოდენობით. ბნარს კარგად ვუარევედით და კვლავ ვაცხელედით ერთ საათის წყლის აბაზანაზე. ცხელ ბნარში გამოყოფილ წვრილკრისტალურ ნივთიერებას გადავფილტრავდით, ჩაერეცბდით წყლით, ეთანოლით, ვაშრობდით ჰაერზე და ვაანალიზებდით. მიღებული ნაერთების ქიმიური ანალიზის შედეგები წარმოდგენილია ცხრილში 1. ნაერთების ინდივიდუალობა, გარდა ქიმიური ანალიზისა, დადგენილია აგრეთვე რენტგენოფაზური ანალიზით.

სინთეზირებული კომპლექსები წარმოდგენენ წვრილკრისტალურ ნივთიერებებს; ლდებთან ან იმლებთან გარკვეულ ტემპერატურაზე; პრაქტიკულად უბნადებია წყალსა და ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელებში.

მეტალთა ცენტრალურ ატომებთან ჰიდრაზიდების მოლეკულების ბმების რაობის და ნაერთებში AsS_4^{3-} იონის ფუნქციის დასადგენად შესწავლილ იყო მათი შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები. სპექტრები (400-4000 სმ⁻¹, მიღებულია UR-20 სპექტროფოტომეტრზე, ვაზელინის ზეთთან კომპლექსების ნიმუშების მომზადების ჩვეულებრივი მეთოდის გამოყენებით. ვაზელინის ზეთის შთანთქმის უბნებში (1300-1500, 2800-3000 სმ⁻¹) სპექტრის მიღება ხდებოდა ჰექსაქლორბუთადიენში მომზადებული ნიმუშებისათვისაც. რენტგენოფაზური ანალიზი ჩატარებულია ДРОН-3 ხელსაწყოზე; CuK_{α} - გამოსხივება, Ni - ფილტრი, 13mA, 25kV; რენტგენოგრამის ჩაწერის სიჩქარე - 120 წუთში.

სინთეზირებული კომპლექსების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების ანალიზმა აჩვენა, რომ ჰიდრაზიდების მოლეკულები, როგორც მოსალოდნელი იყო, დაკავშირებული არიან მეტალთა ცენტრალურ ატომთან ციკლურ ჩანართით ტურად.



ცხრილი 1

ლანთანოიდების ტეტრააიორანატების ჰიდრაზიდოკომპლექსების ქიმიური ანალიზის შედეგები და ზოგიერთი თვისება

ნაერთი	მნახულო, %			გამოცულო, %			ფერი	ლუმინესცენციის ტემპერატურა, °C
	M	N	As	M	N	As		
Ce(Trn) ₄ As ₄	15,92	12,64	8,87	16,23	12,97	8,69	კრემი	172
Ce(Trn) ₄ As ₄	14,21	11,79	7,97	14,21	10,97	7,31	კრემი	151
Ce(Trn) ₄ As ₄	12,67	9,26	6,54	12,42	9,93	6,65	კრემი	168
Nd(Trn) ₄ As ₄ ·2H ₂ O	13,85	11,31	7,71	14,20	11,03	7,39	იასმის	227*
Nd(Trn) ₄ As ₄ ·H ₂ O	12,26	9,39	6,15	12,54	9,74	6,52	კრემი	185
Sm(Trn) ₄ As ₄	15,03	11,15	7,36	15,25	11,36	7,61	თეთრი	114
Sm(Trn) ₄ As ₄	12,89	9,57	6,35	13,21	9,84	6,59	თეთრი	107*
Gd(Trn) ₄ As ₄	17,47	12,26	8,78	17,86	12,72	8,52	მნაცხოსფერი	192*
Dy(Trn) ₄ As ₄	16,12	10,91	7,16	16,29	11,22	7,52	მნაცხოსფერი	144
Er(Trn) ₄ As ₄	18,57	12,35	8,61	18,78	12,58	8,42	მუქარდვფერი	131
Er(Trn) ₄ As ₄ ·H ₂ O	16,11	10,72	7,14	16,39	10,97	7,35	მუქარდვფერი	112*
Lu(Trn) ₄ As ₄ ·3H ₂ O	18,14	11,52	7,53	18,38	11,76	7,88	მუყაილი	187
Lu(Trn) ₄ As ₄	17,05	10,89	7,16	17,32	11,15	7,42	ყვითელი	124*
Lu(Trn) ₄ As ₄ ·2H ₂ O	14,08	9,34	6,26	14,23	9,10	5,95	მუყაილი-მუყანა	172*

ცხრილებში 2,3 მოცემულია ზოგიერთი კომპლექსის შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრში მონახული ძირითადი რხევათა სინშირეების მიკუთვნება. ეს მიკუთვნება შესრულებულია გამოდინარე [2,3] მონაცემებიდან, ჯგუფური მახასიათებელი სინშირეების ჩვეულებრივი ინტერვალებს [4,5] გათვალისწინებით. რხევათა სინშირეების ასეთი მიკუთვნება გამართლებულია, რადგანაც საკვლევი ნაერთებში რეალიზდება ანალოგიური [2,3] მეტალოციკლები.

კოორდინაციული ნაერთების M₄As₄ შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრებში ν(NH), ν_{as}(NH₂), ν_s(NH₂) შეესაბამებიან ინტენსიური შთანთქმის ზოლები (ცხრილი 2,3), მაშინ როდესაც კომპლექსების M₄As₄·nH₂O სპექტრებში მონახულია ფართი ინტენსიური შთანთქმის ზოლები, რაც განპირობებულია ნაერთებში არსებული წყლის მოლეკულების (H₂O). ამიტომ ცალკეული კომპონენტის იდენტიფიცირება პრაქტიკულად შეუძლებელია. C₁₃H₇S ჯგუფების ν(CH) როგორც წესი მდებარეობენ ~2800-3000 სმ⁻¹ სიხლოვეს.

როგორც ცნობილია [2-4, 6] ν(MN) და ν(MO) შეესაბამისი შთანთქმის ზოლები მდებარეობენ ~450-550 სმ⁻¹ ფარგლებში. საკვლევი ნაერთების სპექტრებშიც აღნიშნულ უბანში მდებარეობს მცირე ან საშუალო ინტენსივობის მქონე ორი ან სამი ზოლი. თანახმად [4] AsS₄³⁻ იონის მხოლოდ ν₃(AsS₄³⁻) (ν(F₂))

უკრთუმის და ნეოდიმის ტეტრააორსენატების პიდრზიდოკომპლექსების
 შიანოქმის ინტრაწიფელ სპექტრებში მონახული ზოგიერთი რხეის სინძირე (სმ)
 და შიიი მიქლუენება

ν_1	რხეის ფორმა	$Ce(Fe)_2As_2$	$Nd(Fe)_2As_2$	$Nd(Fe)_2As_2 \cdot H_2O$
$\nu_1(A'), \nu_2(A')$ $\nu_2(A'')$	$\nu(H_2O)$ $\nu(NH_2), \nu_2(NH_2), \nu_2(NH_2)$	3325, 3210 -3060	-	-3310
-	$\nu(CH), \nu(CH_2), \nu(CH_3)$	2940, 2880	2960, 2860	2940, -2865
$\nu_2(A')$	$\nu(CO), \nu(CC), \delta(HNH), \delta(HNC)$	-1630	1600	-1640
$\nu_2(A')$	$\delta(NH_2), \delta(NNH)$	-1610	?	-1620
$\nu_2(A')$	$\nu(CN), \nu(CO), \nu(CC), \delta(CCO)$	1540	-1525	-1540
-	$\delta(CH_2), \delta(CH_3)$	1470, 1390	1480, 1430	1450, 1410,
$\nu_2(A')$	$\nu(NH_2), \delta(HNC)$	1335	-1360	1330
$\nu_2(A')$	$\nu(CO), \delta(HNC), \delta(HNN)$	-1170	1210	-1190
$\nu_2(A')$	$\rho(NH_2)$	-730	-725	770
$\nu_2(A')$	$\nu(CN), \delta(HNH), \delta(CCO), \delta(NNC)$	690, 625	680, 660, 600	660, -625
$\nu_2(A')$	$\delta(CNN), \delta(OCN), \delta(MNN)$			
$\nu_2(A')$	$\nu(MN), \nu(MO), \delta(CCO), \delta(CCN)$	490, 460	-510, -455	-512, 470
$\nu_2(A')$	$\nu(MO), \nu(MN), \delta(CCO), \delta(CCN)$			
-	$\nu_2(AsS_4^{3-})$	-435	?	420

უხრილი 3

უკრთუმის და ლუტეციუმის ტეტრააორსენატების პიდრზიდოკომპლექსების
 შიანოქმის ინტრაწიფელ სპექტრებში მონახული რხეის სინძირეები (სმ)
 და შიიი მიქლუენება

ν_1	რხეის ფორმა	$Er(Fe)_2As_2$	$Lu(Fe)_2As_2$	$Lu(Fe)_2As_2 \cdot H_2O$
$\nu_1(A'), \nu_2(A')$ $\nu_2(A'')$	$\nu(H_2O)$ $\nu(NH_2), \nu_2(NH_2), \nu_2(NH_2)$	3235	3610, -3360 -3240	-3330
-	$\nu(CH), \nu(CH_2), \nu(CH_3)$	2960, 2950, 2875	2970, -2885	2950, -2860
$\nu_2(A')$	$\nu(CO), \nu(CC), \delta(HNH), \delta(HNC)$	1600	-1605	1640
$\nu_2(A')$	$\delta(NH_2), \delta(NNH)$?	?	-1615
$\nu_2(A')$	$\nu(CN), \nu(CO), \nu(CC), \delta(CCO)$?	-1510	1535
-	$\delta(CH_2), \delta(CH_3)$	1490, 1470, 1380	1480, 1425	-1450, 1410
$\nu_2(A')$	$\nu(NH_2), \delta(HNC)$?	1350	-1330
$\nu_2(A')$	$\nu(CO), \delta(HNC), \delta(HNN)$	1210	-1210	-1150
$\nu_2(A')$	$\rho(NH_2)$	730	730	740
$\nu_2(A')$	$\nu(CN), \delta(HNH), \delta(CCO)$	-670, -600	-665, 605	-660, 625
$\nu_2(A')$	$\delta(CNN), \delta(OCN), \delta(MNN)$			
$\nu_2(A')$	$\nu(MN), \nu(MO), \delta(CCO), \delta(CCN)$	-515, 455	540, 515	-530, -510
$\nu_2(A')$	$\nu(MO), \nu(MN), \delta(CCO), \delta(CCN)$			-450
-	$\nu_2(AsS_4^{3-})$	-430	-415	420



ელინდება $\sim 420 \text{ სმ}^{-1}$ სიახლოვეს, დანარჩენი სამი რბევის სიხშირე $\nu(\text{As-O})$, γ_4 ($\delta(\text{F}_2)$) და ν_2 ($\delta(\text{E})$) კი $\sim 400 \text{ სმ}^{-1}$ დაბლა, სპექტრის გრძელტალღოვან უბანში. საკვლევი კომპლექსების შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრებში ν_3 (AsS_4^{3-}) სიხშირე რაოდენ მიკუთვნებულია შთანთქმის ზოლი 415-435 სმ^{-1} უბანში. გამომდინარე აქედან ძნელია ცალსახად დადგინდეს თუ რა ფუნქციას ასრულებს AsS_4^{3-} ჯგუფი კომპლექსებში - არის ის უშუალოდ დაკავშირებული მეტალთან ცენტრალურ ატომთან თუ წარმოადგენს გარესფერულ ტეტრათიოარსენატ-იონს.

სულხან-საბა ორბელიანის სახ. თბილისის
სახელმწიფო პედაგოგიური უნივერსიტეტი

შემოსულია 26.05.1999

Р. И. МАЧХОШВИЛИ, Д.М. МИРВЕЛАШВИЛИ, Д.А. ГОГИТИДЗЕ,
Г.Б. РАЗМАДЗЕ, М.И. ГОГИЛАШВИЛИ

ГИДРАЗИДОКОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ - ТЕТРАТИОАРСЕНАТОПРОИЗВОДНЫЕ

Резюме

Из водно-этанольных растворов получены координационные соединения $\text{Ml}_4\text{AsS}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $\text{M}=\text{Ce(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Dy(III)}, \text{Er(III)}, \text{Lu(III)}$, $\text{L}=\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CONHNH}_2, \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CONHNH}_2, \text{C}_8\text{H}_9\text{CONHNH}_2$; $n=0,1,2$ или 3.

Индивидуальность комплексов установлена химическим и рентгенофазовым анализами.

Изучены ИК спектры поглощения синтезированных соединений и показано, что молекулы гидразидов связаны с центральным атомом металлов - комплексообразователей через атом кислорода карбонильной группы и атом азота первичной аминогруппы. Группы AsS_4^{3-} находятся во внешней сфере комплексов и являются тетрадиоарсенат-ионами.

R. MACHKHOSHVILI, D. MIRVELASHVILI, D. GOGITIDZE,
G. RAZMADZE, M. GOGILASHVILI

COORDINATION COMPOUNDS OF LANTHANOIDES WITH HYDRAZIDES AND AsS_4^{3-} GROUP

Summary

Complex compounds of lanthanoides with hydrazides $\text{Ml}_4\text{AsS}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, where $\text{M}=\text{Ce(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}, \text{Eu(III)}, \text{Gd(III)}, \text{Dy(III)}, \text{Er(III)}, \text{Lu(III)}$, $\text{L}=\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CONHNH}_2, \text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_6\text{CONHNH}_2, \text{C}_8\text{H}_9\text{CONHNH}_2$.



$n=0,1,2,3$, have been synthesized. The complexes have been characterized by elemental analysis and IR spectroscopy. The coordination bond was found to be located on the atoms of nitrogen and oxygen of the amino and carbonyl groups:



ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. რ. მაზხოშვილი, პ. მაზხოშვილი, ჯ. გოგიტიძე, გ. რაზმაძე, მ. გოგილაშვილი. საქართველოს მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2000, ტ. 26, 1-2, გვ. 50-54
2. Ю.Я. Харитонов, Р.И. Мачхошвили. Журн. неорганической химии, 1971, 16, 5, 1203-1211.
3. Ю.Я. Харитонов, Р.И. Мачхошвили. Коорд. химия, 1977, 3, 10, 1542-1547.
4. К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966.
5. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963.
6. Р.И. Мачхошвили. Химия гидразидокомплексов металлов. М.: Наука, 1996.



შპს 541.49+541.6

რ. მაჩხოვნილი, ვ. მაჩხოვნილი, ჯ. გომბიტიძე, ბ. რაზმაძე,
ბ. გომბილავნილი

**ლანთანოიდების კოორდინაციული ნაერთები
ჰიდრაზიდებთან - არსენატონაფარმაზები**

კაპრონიმეფავს, კაპრილმეფავს და 2,3-ტეტრამეტილენ-4-თიოფენკარბონმეფავს პირველად ჰიდრაზიდებთან ლანთანოიდების კოორდინაციული ნაერთები ლიტერატურაში აღწერილი არაა. საინტერესო იყო შეგვესწავლა აღნიშნულ ლიგანდებთან ლანთანოიდების კომპლექსწარმოქმნა, რადგანაც ცნობილია, რომ მათი ატომები ხასიათდებიან მაღალი საკოორდინაციო რიცხვით, რაც, როგორც ვარაუდობენ განპირობებულია ატომების დიდი იონური რადიუსებით და შესაბამის კომპლექსებში ბმების გარკვეულწილად იონური ხასიათით.

ლანთანოიდების ჰიდრაზიდოკომპლექსების მისაღებად მეტალის ნიტრატის ან ქლორიდის წყალხსნარს ვამატებდით შესაბამისი ჰიდრაზიდის ცხელ ეთანოლხსნარს (მოლური თანაფარდობა მეტალი: ლიგანდი ტოლია 1:4); ხსნარს ვაცხელებდით წყლის აბაზანაზე ~ 2 საათის განმელობაში და ვამატებდით მას NaH_2AsO_4 წყალხსნარს. ხსნარს კვლავ ვაცხელებდით ერთ საათს. ცხელ ხსნარში წარმოქმნილ ნალექს გადავფილტრავდით, ჩაერეცხავდით წყლით, ეთანოლით, ეთერით, ვაშრობდით ჰაერზე და ვაანალიზებდით. ქიმიური ანალიზის შედეგები წარმოდგენილია ცხრ. 1.

ცხრილი 1

ლანთანოიდების ჰიდრაზიდოკომპლექსების ქიმიური ანალიზის შედეგები და ზოგერთი თვისება

ნაერთი	მონახული, %			გამოთვლილი, %			ფერი	ღვთის ტემპერატურა, °C
	M	N	As	M	N	As		
$\text{Ce}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	20.70	12.37	10.74	20.94	12.55	11.21	თეთრი	128
$\text{Ce}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	18.19	10.83	9.49	18.60	11.15	9.96	თეთრი	94*
$\text{Ce}(\Gamma\text{K})_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15.41	9.24	8.05	15.82	9.49	8.47	კრემის	111*
$\text{Nd}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	21.19	12.15	11.55	21.42	12.47	11.14	ღია იასმის	133
$\text{Nd}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	18.73	10.86	9.67	19.04	11.09	9.90	იასმის	128*
$\text{Nd}(\Gamma\text{K})_2\text{AsO}_4$	16.42	9.37	8.64	16.55	9.64	8.60	კრემის	85
$\text{Sm}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	21.87	12.21	10.85	22.13	12.36	11.04	თეთრი	110
$\text{Sm}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	19.42	10.88	9.48	19.69	11.00	9.82	თეთრი	165*
$\text{Sm}(\Gamma\text{K})_2\text{AsO}_4$	16.95	9.81	8.53	17.13	9.57	8.54	თეთრი	97*
$\text{Dy}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	23.12	11.79	10.43	23.49	12.14	10.84	საღიათის	178*
$\text{Dy}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	20.74	10.52	9.64	20.95	10.83	9.67	საღიათის	58
$\text{Er}(\Gamma\text{K})_2\text{AsO}_4$	17.81	8.61	8.15	17.97	9.03	8.06	კრემის	78*
$\text{Lu}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	21.92	10.39	9.71	22.20	10.66	9.52	საცხის	95*
$\text{Er}(\Gamma\text{an})_2\text{AsO}_4$	23.7	11.87	10.91	24.02	12.06	10.77	შეფარდებული	130

* იწლები

სინთეზირებული კომპლექსები წარმოადგენენ წვრილრისტალურ ნივთიერებებს, რომლებიც ღრუბრიან ან იმლებიან გარკვეულ ტემპერატურაზე უხსნადია წყალსა და ჩვეულებრივი ორგანულ გამხსნელებში.

საკვლევი კომპლექსებში მეტალთა ცენტრალურ ატომთან ორგანული ლიგანდების მოლეკულების ბმების რაობის და $AsCl_3$ ჯგუფების ფუნქციის დასადგენად მიღებული იყო კომპლექსების შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრები ($400-4000$ სმ⁻¹). სპექტრების მიღებას ვახდენდით UR-20 სპექტროფოტომეტრზე. გამოიყენებოდა ვახელინის ზეთში ნიმუშების მომზადების ჩვეულებრივი მეთოდიცა. ვახელინის შთანთქმის უბნებში სპექტრების მიღება ხდებოდა ჰექსაქლორბუთადიენში მომზადებული ნიმუშებისთვისაც.

თერმოგრამები და თერმოგრაფიკამები მიღებულია პაულიკ, პაულიკ, ერდის სისტემის დერივატორაფზე. საკვლევი კომპლექსების რენტგენოფაზური ანალიზი ჩატარებულია $ДРОИ-3$ ხელსაწყოზე; CuK_{α} - გამოსხივება, Ni - ფილტრი, 13mA, 25kV; რენტგენოგრამის ჩაწერის სიჩქარე - 1/20 წუთში.

ჩატარებულმა ექსპერიმენტულმა კვლევამ აჩვენა, რომ ლანთანოიდების ნიტრატების ან ქლორიდების ჰიდრაზიდების სპირტწყალხსნარების ურთიერთქმედების პროდუქტებზე (ხსნარიდან გამოყოფის გარეშე) NaH_2AsO_4 წყალხსნარის დამატებით გამოიყოფა კოორდინაციული ნაერთები $M_3AsO_4 \cdot nH_2O$, სადაც $M=Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Lu$; $L=HC(CH_3)_4CONHNH_2, H_3C(CH_3)_2CONHNH_2, C_6H_5SCONHNH_2$; $n=0, 1$ ან 2 . კომპლექსების რენტგენოფაზურმა ანალიზმა ცხადყო, რომ ისინი წარმოადგენენ ინდივიდუალურ ნივთიერებებს.

ცხრ. 2,3 მოცემულია ზოგიერთი კომპლექსის შთანთქმის ინფრაწითელ სპექტრში მონახულ რხევის სიხშირეთა მიკუთვნება, რომელიც ჩატარებულია d - მეტალების კომპლექსებში აციტილჰიდრაზინის და ფორმალჰიდრაზინის კოორდინირებულ მოლეკულების ნორმალურ რხევათა თეორიული ანალიზის [1,2] საფუძველზე, ჯგუფურ მახასიათებელ სიხშირეთა ჩვეულებრივი ინტერვალების გათვალისწინებით [3,4]. რხევათა სიხშირეების ასეთი მიკუთვნება გამართლებულია, რადგანაც, როგორც ექსპერიმენტმა აჩვენა, ლანთანოიდების ჰიდრაზიდოკომპლექსებშიც მოცემული ჰიდრაზიდების მოლეკულები ასრულებენ ციკლურ-ბიდენტატური ლიგანდების ფუნქციას, წარმოქმნიან რა ანალოგიურ [1,2] მეტალოციკლებს.

NH და NH_2 ჯგუფების NH ბმების სავალენტო რხევათა სიხშირეებს მიეკუთვნებიან ინტენსიური შთანთქმის ზოლები $\sim 3050-3300$ სმ ფარგლებში (ცხრ. 2,3). საკვლევი კომპლექსების სპექტრებში აღნიშნული შთანთქმის ზოლები წანაცვლებულია გრძელტალღიან უბანში $\sim 100-150$ სმ⁻¹ -ით, თავისუფალი (არაკოორდინირებული) ლიგანდების სპექტრებთან შედარებით, რაც ადასტურებს $M \leftarrow NH_2$ ბმების წარმოქმნას. შთანთქმის ინფრაწითელი სპექტრების განხილვამ აჩვენა, რომ $\sim 1530-1650$ სმ⁻¹ უბანში შთანთქმის სამი ზოლის (ν_3, ν_4, ν_5 , ცხრ. 2,3) ნაცვლად ხშირად მხოლოდ ორი ზოლი ვლინდება. როგორც ვარაუდობენ (იხილე [5] და იქ ციტირებული ლიტერატურა) ეს გამოწვეულია წყალბადური ბმების არსებობით. ამიტომ, სპექტრის აღნიშნულ უბანში ყველაზე მაღალი სიხშირის მქონე ინტენსიური შთანთქმის ზოლი მიეკუთვნებულია უპირატესად $\nu(C=O)$ სავალენტო რხევისათვის (ν_3 (A')). საკვლევი ნაერთების სპექტრებში აღნიშნული რხევის სიხშირეები შემცირებულია $15-30$ სმ⁻¹ -ით თავისუფალი ლიგანდების სპექტრებში ანალოგიურ სიხშირეებთან შედარებით, რაც მოწმობს [1,2,5] $M \leftarrow O=C$ ბმების წარმოქმნას.

ცერიუმის და ნეოდიუმის არსენატების ჰიდრაზიდოკომპლექსების შთანთქმის ინტრაწითელ სპექტრებში მონახული რხევის სიხშირეები (სმ⁻¹) და მათი მიკუთვნება

ν_2	რხევის ფორმა	Ce(ΓKr) ₃ AsO ₄	Nd(ΓKh) ₃ AsO ₄	Nd(ΓTr) ₃ AsO ₄
$\nu_1(A'')$ $\nu_2(A')$ $\nu_3(A'')$	$\nu(NH_2)$, $\nu_2(NH_2)$, $\nu_3(NH_2)$	3200, -3060	-3230, -3070	-3310, -3055
-	$\nu(CH)$, $\nu(CH_2)$, $\nu(CH_3)$			
$\nu_3(A')$	$\nu(CO)$, $\nu(CC)$, $\delta(HNH)$, $\delta(HNC)$	1610	-1605	1640
$\nu_4(A')$	$\delta(NH_2)$, $\delta(NNH)$?	?	1620
$\nu_5(A')$	$\nu(CN)$, $\nu(CO)$, $\nu(CC)$, $\delta(CCO)$	1500?	1505?	1530
-	$\delta(CH_2)$, $\delta(CH_3)$	1400	-1425	1460
$\nu_6(A'')$	$\omega(NH_2)$, $\delta(HNC)$	1310		1320, 1300
$\nu_7(A')$	$\nu(CO)$, $\delta(HNC)$, $\delta(HNN)$	-1200	1210	1220
-	$\nu_3(AsO_4^{3-})$	-850	-840	-880, -835
$\nu_{17}(A')$	$\rho(NH_2)$	750?	730	-740
$\nu_8(A')$	$\nu(CN)$, $\delta(HNH)$, $\delta(CCO)$	-660	-625	-620
$\nu_{10}(A')$	$\delta(CNN)$, $\delta(OCN)$, $\delta(MNN)$	-590	-605	-600
-	$\nu_4(AsO_4^{3-})$	-465, 420	510, -470 450	470, -455
$\nu_{11}(A')$	$\nu(MN)$, $\nu(MO)$, $\delta(CCO)$			
$\nu_{12}(A')$	$\nu(MO)$, $\nu(MN)$, $\delta(CCO)$, $\delta(CCO)$			

ცხრილი 3

სამარიუმის, ერბიუმის და ლუტეციუმის არსენატების ჰიდრაზიდოკომპლექსების შთანთქმის ინტრაწითელ სპექტრებში მონახული რხევის სიხშირეები (სმ⁻¹) და მათი მიკუთვნება

ν_2	რხევის ფორმა	Sm(ΓKr) ₃ AsO ₄	Er(ΓKr) ₃ AsO ₄	Lu(ΓKr) ₃ AsO ₄ ·H ₂ O
$\nu_1(A')$, $\nu_2(A')$ $\nu_3(A'')$	$\nu(H_2O)$ $\nu(NH_2)$, $\nu_2(NH_2)$, $\nu_3(NH_2)$	-	-	-3200
-	$\nu(CH)$, $\nu(CH_2)$, $\nu(CH_3)$	-2965, 2940, 2880	2960, 2940, 2875	
$\nu_3(A')$	$\nu(CO)$, $\nu(CC)$, $\delta(HNH)$, $\delta(HNC)$	1600	-1605	-1650
$\nu_4(A')$	$\delta(NH_2)$, $\delta(NNH)$?	?	-1615
$\nu_5(A')$	$\nu(CN)$, $\nu(CO)$, $\nu(CC)$, $\delta(CCO)$	1500	-1505	-1550
-	$\delta(CH_2)$, $\delta(CH_3)$	-1425	-1420	1470 1410
$\nu_6(A')$	$\omega(NH_2)$, $\delta(NNC)$	-1330	-1340	1330
$\nu_7(A')$	$\nu(CO)$, $\delta(HNC)$, $\delta(HNN)$	1210	1210	1220
-	$\nu_3(AsO_4^{3-})$	-840	-850	-890
$\nu_{17}(A'')$	$\rho(NH_2)$?	-730	?
$\nu_8(A')$	$\nu(CN)$, $\delta(HNH)$, $\delta(CCO)$	-670	-672	-665
$\nu_{10}(A')$	$\delta(CNN)$, $\delta(OCN)$, $\delta(MNN)$	-605	605	625
-	$\nu_4(AsO_4^{3-})$	-510, 480	515, 470	-475, -425
$\nu_{11}(A')$	$\nu(MN)$, $\nu(MO)$, $\delta(CCO)$	470, -455	-	-
$\nu_{12}(A')$	$\nu(MO)$, $\nu(MN)$, $\delta(CCO)$			

შთანთქმის ფართე ინტენსიური ზოლები 840-880 სმ⁻¹ უბანში მიეკუთვნება $\nu_3(AsO_4^{3-})$ ($\nu(F_2)$: 420-520 სმ⁻¹ ფარგლებში, როგორც ცნობილია [3,5] მდებარეობენ $\nu(MN)$, $\nu(MO)$ და $\nu_4(AsO_4^{3-})$ ($\delta(F_2)$) შესაბამისი შთანთქმის ზო-



ლები. ამ უბანში სპექტრების სირთულის და აღნიშნული სიხშირეების სიახლოვის გამო ცალკეული შთანთქმის ზოლის იდენტიფიცირება პრაქტიკულად შეუძლებელია. AsO_4^{3-} ჯგუფები რომ უშუალოდ ყოფილიყო დაკავშირებული მეტალთა ცენტრალურ ატომთან, მოსალოდნელი იყო ν_3 შესაბამისი შთანთქმის ზოლის რამდენიმე კომპონენტად გახლეჩა, რასაც საკვლევი კომპლექსების სპექტრებში სინამდვილეში ადგილი არა აქვს. სპექტრალური მონაცემებიდან გამომდინარე შეიძლება დავასკვნათ, რომ მიღებულ ნაერთებში AsO_4^{3-} ჯგუფები წარმოადგენენ გარესფერულ არსენატიონებს $[ML_3]AsO_4$.

თბილისის სულხან-საბა ორბელიანის სახელობის
სახელმწიფო პედაგოგიური უნივერსიტეტი

შემოსულია 26.05.1999

Р.И. МАЧХОШВИЛИ, П.Р. МАЧХОШВИЛИ, Д.А. ГОГИТИДЗЕ,
Г.Б. РАЗМАДЗЕ, М.И. ГОГИЛАШВИЛИ

**КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЛАНТАНОИДОВ С
ГИДРАЗИДАМИ - АРСЕНАТОПРОИЗВОДНЫЕ**

Резюме

В водно-этанольных растворах синтезированы координационные соединения состава $ML_3AsO_4 \cdot nH_2O$, где $M=Ce, Nd, Dy, Er, Sm, Lu$; $L=H_3C(CH_2)_4CONHNH_2, CH_3(CH_2)_6CONHNH_2, C_8H_9SCONHNH_2$; $n=0, 1, 2$.

Полученные комплексы изучены методами ИК спектроскопии, термogravиметрии и рентгенофазового анализа. Соединения представляют собой мелкокристаллические вещества, практически не растворимые ни в воде, ни в обычных органических растворителях. На основании изучения ИК спектров поглощения установлено, что молекулы изученных гидразидов выполняют функцию бидентатно-циклических лигандов, связанных с центральным атомом металлов через атом кислорода карбонильной группы и атом азота первичной аминогруппы.

R. MACHKOSHVILI, P. MACHKHOSHVILI, D. GOGITIDZE,
G. RAZMADZE, M. GOGILASHVILI

**COORDINATION COMPOUNDS OF LANTHANOIDES WITH
HYDRAZIDES AND AsO_4^{3-} GROUP**

Coordination compounds of arsenates $Ce(III), Nd(III), Sm(III), Dy(III), Er(III), Lu(III), ML_3 \cdot AsO_4 \cdot nH_2O$ ($M=Ce, Nd, Sm, Dy, Er, Lu$) $L=H_3C(CH_2)_4CONHNH_2, H_3C(CH_2)_6CONHNH_2, C_8H_9SCONHNH_2, n=0, 1, 2$

have been obtained. The complexes have been characterized by elemental analysis and IR spectroscopy. The IRS study of the complexes showed that all of them contained chelate rings of hydrazides.



საბუნებისმეტყველო ლიტერატურა - REFERENCES

1. *Ю.Я. Харитонов, Р.И. Мачхошвили.* Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, 5, с. 1203-1211.
2. *Ю.Я. Харитонов, Р.И. Мачхошвили.* Коорд. химия, 1977. т. 3, 10, с. 1542-1547.
3. *К. Накамото.* Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, М.: Мир, 1966.
4. *Л. Беллами.* Инфракрасные спектры сложных молекул, М.: И.-Л. 1963.
5. *Ю.Я. Харитонов, Р.И. Мачхошвили.* Журн. неорган. химии, 1971, т. 16, №5. с. 1203-1211.

შპს 541.135.3.

ლ. ენუქიძე, ვ. შავგულაძე, ჯ. ჯავახიძე

ნიკელის, კობალტისა და სპილენძის ნიკოტინმჟავას ამიდთან კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრაფია

ნიკოტინმჟავას ამიდის (ნა) ბაზაზე არსებული კომპლექსებისადმი ინტერესი განპირობებულია მათი მაღალი ბიოლოგიური აქტიურობითა და ამ აქტიურობის გაზრდით რიგი ლითონის იონების თანაობისას [1].

ლითონის ნიკოტინმჟავა ამიდთან ჰალგენიდ-და ფსევდოჰალგენიდ- კომპლექსების სინთეზი და სტრუქტურა შესწავლილია სამუშაოებში [2,3], ნიტრატული კომპლექსები შედარებით ნაკლებად არიან შესწავლილნი [1]. წარმოდგენილ სამუშაოში შესწავლილია ნიკოტინამიდთან ნიკელის, კობალტისა და სპილენძის კომპლექსების ელექტროქიმიური ქცევა წყალხსნარებში და მოკლედ აღწერილია მათი სინთეზი.

ნიტრატული კომპლექსები მიიღებოდა შემდეგნაირად: ლითონის ნიტრატის (0,01 მოლი) ეთანოლურ ხსნარებს მუდმივი მორევის პირობებში წვეთობით ემატებოდა იგივე მოცულობის ნიკოტინამიდის (0,01 მოლი) ეთანოლური ხსნარი. გამოკრისტალების შემდეგ გამოყოფილ ნალექს ვრეცხავდით ეთანოლთ და ვაშრობდით ვაკუუმ-ექსიკატორში, CaCl_2 -ის გამოყენებით.

ელემენტური ანალიზით ნაპოვნია, %: Ni - 11,62; Ni - 16,72; C - 28,76; O - 38,74; H - 4,16.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -სათვის გამოთვლილია, %: Ni - 11,77; Ni - 16,84; C - 28,88; H - 4,01; O - 38,5.

ანალიზიურად იყო სინთეზირებული $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ და $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -სათვის ნაპოვნია, %: Co-11,65; N - 16,81; C - 28,69; H - 4,12; O - 38,73.

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -სათვის გამოთვლილია, % Co - 11,81; N - 16,84; C - 28,86; H - 4,01; O - 38,48. ნაპოვნია, %: Co - 13,62; N - 17,65; C - 30,72; H - 3,48; O - 34,53

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -სათვის გამოთვლილია, %: Cu - 13,59; N - 17,97; C - 30,80; H - 3,70; O - 33,94.

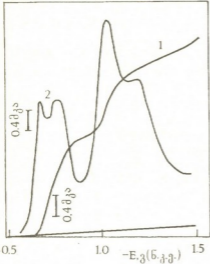
N, C და H-ის შემცველობებს ვსაზღვრავდით მიკროანალიზური მეთოდით, [4], ხოლო ლითონების შემცველობას კომპლექსებში – ტრილონომეტრული მეთოდით [5].

ამ კომპლექსთა წყალხსნარების ელექტროქიმიური ქცევა შესწავლილია პოლაროგრაფიული მეთოდით.

კლასიკურ და ცვლადი დენის პოლაროგრაფებს ვიღებთ ПУ-1-ის ტიპის პოლოგრაფზე სამუშაო [6]-ში აღწერილ უჯრედში. ელექტროდები – ვერცხლისწყლის მწვეთავი და წვეთის იძულებით მოწყვეტის ნიჩბიანი ელექტროდები. მახასიათებლები: $m=1,053$ მგ/წმ, $t=6$ წმ და $m=1,23$ მგ/წმ, $t=1,55$ წმ (0,1 MNaClO₄-ში მუხტის ნულოვანი წერტილის პოტენციალზე).



ქრონოვოლტამპეროგრაფების რეგისტრაციის ვახდენდით ხელსაწყოზე НО.5122 (მოდელი 0,2) და პოლაროგრაფ ИУ-1-ზე დაკიდებულ ვერცხლს წყლის წვეთზე ((S=0,0322 სმ²) დენების გასაზომად. ორივე უჯრედში დამხმარე ელექტროდად ვიყენებდით პლატინის მავთულს, შედარების ელექტროდად – ნაჯერი კალომელის ელექტროდად. ფონის ელექტროლიტად ვიყენებდით ორჯერ გადაკრისტალურულ NaClO₄-ს 0,1 ან 1,0 მოლ/ლ კონცენტრაციით; დეპოლარიზატორის კონცენტრაცია – 10⁻³ მოლ/ლ. ვველა ცდა ჩატარებულია 25±0,1°C. უჯრედიდან ჟანგბადს ვაძევიბდით პელიუმის გატარებით.



სურ. 1. ნიკოტინამიდიან ნიკელის (10⁻³ მოლ/ლ) კომპლექსების პოლაროგრაფები: 1 - კლასიკური, 2 - ცვლადი დენის. ფონი – 1 მოლ/ლ NaClO₄.

როგორც სურ. 1 ჩანს, ჩვენს მიერ პრეპარატულად მიღებული ნიკელის კომპლექსები ნიკოტინამიდთან 1 მოლ/ლ NaClO₄-ის ფონზე წყალხსნარებში აღდგებიან ორი ერთმანეთთან ახლო მდგომი ტალღების წარმოქმნით (ა და ბ), რომელთა შემდეგ მოდის მესამე შეუქცევადი ტალღა (გ). ეს ტალღა მიეკუთვნება კომპლექსის განშუხტვის შედეგად გამოთავისუფლებული ლიგანდის აღდგენას.

ნიკელის კომპლექსების პოლაროგრაფიული მახასიათებლები შეტანილია ცხრ. 1.

ცხრილი 1

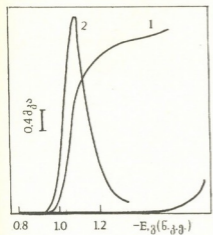
ნიკელის, კობალტისა და სპილენძის ნიკოტინამიდთან კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრაფიული მახასიათებლები როგორც პირველი, ასევე მეორე სტადიის შეუქცევადობა ტალღის დახრის

კომპლექსები	-E _{1/2} , ვ	ტალღის დახრა, მგ	$\Delta \lg I_{\text{c}}$ $\Delta \lg I_{\text{H}}$	ტემპერატურული კოეფ., % გრად-ზე	X _V	E _n ^o -E _n ^a	W _{1/2} , მგ
Ni 2ნა·4H ₂ O	0,76 1,05	0,30 0,40	92 95	3,2 1,28	0,27		150
Co 2ნა·4H ₂ O	1,04	0,58	80	1,22	0,75		
Cu 2ნა·2H ₂ O	-0,010	0,52	50	0,95	0,40	50	65

სიდიდის გარდა დადასტურებულ იქნა ქრონოვოლტამპერომეტრიით. ნიკელის კომპლექსების ელექტროქიმიური აღდგენის საფეხურებრივი ხასიათი მიუთითებს ცენტრალური ატომის დაბალვალენტიანი მდგომარეობის შუალედური ნაწილაკის წარმოქმნის შესაძლებლობაზე. პირველი კათოდური პიკის სიჩქარის კოეფიციენტი (X_V) ტოლია 0,27, რაც დამახასიათებელია ქიმიური რეაქციებით განპირობებული პროცესებისათვის.



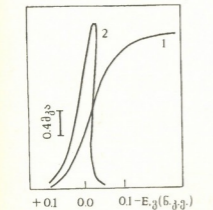
პირველი ტალღის (ა) კინეტიკურ ხასიათზე მიუთითებს შემდეგი ფაქტორები: ქრონოვოლტამპეროგრაფიაზე პირველ ტალღას აქვს საფეხურებრივი ფორმა და მახასიათებელი კლასიკური პოლაროგრაფიისათვის. ფონის (NaClO₄) კონცენტრაციის შემცირებით პირველი ტალღის სიმაღლე იზრდება, მაშინ როდესაც ჯამური ტალღის სიმაღლე უცვლელი რჩება; ნატრიუმის პერქლორატის და სინთეზირებული კომპლექსის შემცველ ხსნარში ნიკოტინამიდის მძირე კონცენტრაციების შეტანისას შეინიშნება პირველი ტალღის სიმაღლის გაზრდა მეორე ტალღის ხარჯზე. ნიკოტინამიდის საჭიროებისას შეინიშნება დიფუზური ბუნების მქონე ერთი ორელექტრონიანი აღდგენის ტალღა. მაშასადამე,



სურ. 2. ნიკოტინამიდთან კობალტის (11) (10^{-3} მოლ/ლ) კომპლექსების პოლაროგრაფიები: 1 - კლასიკური, 2 - ცელადი დენის ფონი - 1 მოლ/ლ NaClO₄

ნიკოტინამიდი კატალიზს უკეთებს ნიკელის განმუხტვის პროცესს, წარმოქმნის რა პოლაროგრაფულად აქტიურ კომპლექსებს, ანალოგიური სურათი შეინიშნება ნიკელის წინატალღების შესწავლისას დიეტილნიკოტინამიდის თანაობისას [7].

როგორც აღვნიშნეთ, კობალტის იონები ნიკოტინამიდთან წარმოქმნის C₁₀H₁₄N₂O-ის ზოგადი შედგენილობის კომპლექსს (სურ. 2), წყალხსნარებში აღნიშნული კომპლექსის კლასიკური პოლაროგრაფიები შედგება არა სამი, არამედ ორი ტალღისაგან. პირველი ტალღა შეესაბამება კომპლექსში ლითონის იონის სრულ აღდგენას, ხოლო მეორე - $1,6 \pm 0,2$ ვ პოტენცილებზე უბანში - ლიგანდის აღდგენას, რომელიც წარმოიქმნება ელექტროლი პროცესის პირველ სტადიაზე. კობალტის კომპლექსის ძირითადი პოლაროგრაფული მახასიათებლები მოტანილია ცხრ. 1. როგორც ცხრილში მოტანილი პარამეტრებიდან ჩანს, კობალტის კომპლექსების აღდგენის დენებს აქვთ დიფუზური ხასიათი, თანაც კომპლექსში ცენტრალური იონის აღდგენა მიმდინარეობს შეუქცევადად. კობალტის კომპლექსების ქრონოვოლტამპეროგრაფიაზე შეინიშნება მხოლოდ კათოდური ტალღა, რაც მიუთითებს პროცესის შეუქცევადობაზე.



სურ. 3. ნიკოტინამიდთან სპილენძის (10^{-3} მოლ/ლ) კომპლექსების პოლაროგრაფიები: 1 - კლასიკური, 2 - ცელადი დენის ფონი - 1 მოლ/ლ NaClO₄

სპილენძის ნიკოტინამიდთან სინთეზირებული კომპლექსები წყალხსნარებში გვაძლევენ ცენტრალური იონის აღდგენის შეუქცევად პოლაროგრაფულ ტალღას და ლიგანდის განმუხტვის ტალღას უფრო უარყოფით პოტენცილებზე (სურ. 3).

სპილენძის ნიკოტინამიდთან კომპლექსების აღდგენის პოლაროგრაფული მახასიათებლები მოტანილია ცხრილში. აღდგენა

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 04.03.1999

A.G. ENUKIDZE, V.V. SHAVGULIDZE, D.I. DJAPARIDZE

**ПОЛЯРОГРАФИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ
НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА (II) И МЕДИ (II) С АМИДОМ
НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Резюме

Изучено полярографическое и хроновольтамперометрическое поведение комплексов никеля, кобальта (II) и меди (II) с амидом никотиновой кислоты в водных растворах. Показано, что перечисленные комплексы восстанавливаются на ртутном электроде необратимо.

A. ENUKIDZE, V. SHAVGULIDZE, G. JAPARIDZE

**POLAROGRAPHY OF NICKEL, COBALT AND COPPER (II)
COMPLEXES WITH THE NICOTINE ACID AMIDE**

Summary

Polarography and chronovoltampere behaviour of nickel, cobalt and copper (II) complex with amide of nicotine acid investigated. It is shown the above-mentioned complexes are irreversibly recovered on the mercury electrode.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Х.Х. Хакимов, О.Ф. Ходжаев, Т.А. Азизов. Комплексы переходных металлов с циклическими амидами. Ташкент, ФАН, 1981.
2. А.Ю. Цивадзе, А.И. Смирнов, Ю.Я. Харитонов. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 564.
3. А.Ю. Цивадзе, Г.В. Цинцадзе, Ю.Я. Харитонов, Г.В. Гвердцители. ЖНХ, 1978, т. 23, с. 447.
4. В.А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.
5. Б.Я. Каплан. Импульсная полярография. М.: Химия, 1978.
6. С.Г. Майрановский, Ф.С. Титов. ЖАХ, 1960, т. 15, 1, с. 121.
7. В.В. Шавгулидзе, М.Р. Чагунава. Электрохимия, 1989, т. 25, 5, с. 429.



№3 546.19

ი. დიდბარძიძე, მ. რუსია, მ. მუსხერიძე, ა. ხიფაშელი, რ. ბიბაშვილი,
ლ. კუცია

3d – მეტალთა ტეტრათიოარსენატების სინთეზი და გასოკვლევა

დარიშხანის (V) არაორგანულ ნაერთაგან ყველაზე ფართო გამოყენებით, როგორც ფიზიოლოგიურად აქტიური ნაერთები [1], მეტალთა ტეტრაოქსო-არსენატები გამოირჩევა. ეს ითქმის, უწინარეს ყოვლისა, გარდამავალ მეტალთა როგორც სრულ, ისე მჭიდვ მარილებზე [2,3]. რაც შეეხება d-მეტალთა ტეტრა-თიოარსენატებს, ლიტერატურული მონაცემები [4,5] მათი სინთეზისა და, მით უმეტეს, პრაქტიკული გამოყენების შესახებ, სარეოდ არ გვხვდება.

აღნიშნული ხარვეზების ნაწილობრივ მაინც შეეხებისა და ამასთან, გარდამავალ მეტალთა ტეტრაოქსოარსენატებთან მსგავსება-განსხვავების დადგენის მიზნით წინამდებარე ნაშრომში ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა 3d მეტალთა (II) ტეტრათიოარსენატების მიღების ოპტიმალური პირობები და სინთეზირებულ ნივთიერებათა შედგენილობა-აღნაგობა.

დადგენილია, რომ მიზნობრივი პროდუქტები ზოგადი ფორმულით $M_3(AsS_4)_2XH_2O$, სადაც $M=Mn, Fe, Co, Ni$ ან Cu , ხოლო $X=2$ (როცა $M=Mn$ ან Fe) ან $X=8$ (როცა $M=Co$ ან Ni), შესაბამისი ოქსოარსენატების მსგავსად [3,5], ადვილად მიიღებიან ოთახის ტემპერატურაზე ჰიდროქსიმიური ხერხით თანახმად ტოლობისა:



სადაც $Y=Cl$ (როცა $M=Mn, Co$ ან Ni) ან $1/2 SQ$ (როცა $M=Fe, Cu$).

გამოსავალ ნივთიერებას-ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატს შედგენილობით $Na_3AsS_4 \cdot 8H_2O$ ვღებულობდით თანახმად შემდეგი თანმიმდევრული რეაქციებისა [6]:



ანუ შეჯამებულად



ასეთნაირად მიღებული ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატისა და 3d-მეტალის ხსნადი მარილის ურთიერთშერევისთანავე წარმოიქმნება უხსნადი ნალექი, რომელსაც კრისტალური ფორმის სრულყოფის მიზნით ვაყოვნებდით დედახსნარში ერთი დღე-ღამის განმავლობაში.

გამორკვა, რომ ნალექის შედგენილობა დიდად არის დამოკიდებული მორეაგირე ნივთიერებათა მოლურ თანაფარდობაზე და, რაც მეტად სინტერესია, ხსნარების ურთიერთშერევის თანამიმდევრობაზე. სახელდობრ, თუ ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატი და 3d-მეტალის ხსნადი მარილი სარეაქციოდ ადგილებულია მოლური თანაფარდობით 2:3, ამასთან, თუ ამ უკანასკნელს ემატება



ტეტრათიოარსენატის ხსნარი, ადგილი აქვს $M_3(AsS_4)_2 \cdot XH_2O$ ტიპის სრული/ მარილის წარმოქმნას, მაშინ როდესაც სრულიად განსხვავებული შედგენილობის ნალექი მიიღება, პირიქით, ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატზე $3d$ -მეტალის მარილის ხსნარის დამატებისას. ეს ფაქტი უფრო თვალსაჩინო ხდება იმ შემთხვევაში, თუ ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატის ხსნარი ნაჯერია ან ძლიერ კონცენტრირებული, ხოლო მასზე დამატებული მარილის წყალხსნარი – განზავებული. როგორც ჩანს, ამ უკანასკნელ შემთხვევაში, გარდა სრული ტეტრათიოარსენატისა, ილექება აგრეთვე შერეული (ან ორმაგი) მარილიც თანახმად ტოლობისა:



ასეთნაირად მიღებული ნივთიერების (კარგად ჩარეცხვისა და მუდმივი მასის მიღებამდე გამოშრობის შემდეგ) ანალიზით ვრწმუნდებით, რომ მასში $3d$ -მეტალის პროცენტული შემცველობა მნიშვნელოვანწილად დაბალია შესაბამის სრულ მარილთან შედარებით და, რაც მთავარია, შეიცავს ნატრიუმს (რასაც ალის ფოტომეტრიით ვსაზღვრავდით) 1-3%-ის რაოდენობით. ყველა ეს ფაქტი, ერთად აღებული, იმ გარემოებაზე მეტყველებს, რომ ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატზე $3d$ -მეტალის მარილის განზავებული ხსნარის ნელი, განსაკუთრებით, წვეთ-წვეთად დამატებისას, ადგილი აქვს სრული და შერეული მარილების წარმოქმნას, რომელთა ერთმანეთისაგან დაცილება დიდ ტექნიკურ სიძნელეებთან არის დაკავშირებული (ყოველ შემთხვევაში, ეს ჩვენ ვერ შევძელით). ამიტომ, დავრწმუნდით რა ზემონათქვამის რეაქტივებში, შემდეგში მიზნობრივი პროდუქტების მიღებას ვახდენდით $3d$ -მეტალის მარილის წყალხსნარზე დაახლოებით იმავე კონცენტრაციის ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატის ხსნარის დამატებით. უფრო მეტიც, სრულიად რომ გამოგვეჩვენა შერეული მარილის წარმოქმნის ალბათობა, ამასთან, გაგვეზარდა მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობა, სარეაქტივოდ მეტალთა მარილებს ვიღებდით, როგორც წესი ~ 10%-ით მეტს თეორიულთან შედარებით.

სინთეზირებული ტეტრათიოარსენატები წარმოადგენენ სხვადასხვა შეფერილობის (ცხრ. 1) მყარ წვრილკრისტალურ ნივთიერებებს, ისინი მდგრადებია ოთახის ტემპერატურაზე თაველია ქურქელში შენახვისას, არ იხსნებიან წყალში, სპირტში და სხვა ჩვეულებრივ ორგანულ გამხსნელში, არ გააჩნიათ ლობის ერთი რომელიმე განსაზღვრული ტემპერატურა.

ცხრილი 1

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და $3d$ -მეტალთა ტეტრათიოარსენატების გამოსავლიანობა

გამოსავალ ნივთიერებათა ჩატვირთვა						მიღებული $M_3(AsS_4)_2 \cdot XH_2O$ (გამოსავლიანობა)			
ფორმულა	მარცა	$MY_2 \cdot ZH_2O$		$Na_3AsS_4 \cdot 8H_2O$		ფერი	g	მოლი	%
		g	მოლი	g	მოლი				
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	ხ.ყ.	2,2	0,0109	4,2	0,010	ყვითელი	5,5	0,0090	91,3
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	ხ.ყ.	3,0	0,0126	4,2	0,010	ჯანგხელი	5,8	0,0095	94,7
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	ყ.ა.ა.	2,5	0,0105	4,2	0,010	იასამნისფერი	7,1	0,0089	89,0
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	ყ.ა.ა.	2,5	0,0105	4,2	0,010	შვავი	7,1	0,0089	89,5
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	ხ.ყ.	2,7	0,0065	4,2	0,010	რუხი	6,5	0,0095	95,0

საკვლევ ნივთიერებათა ქიმიური შედგენილობა და აღნაგობა დადგენილ იქნა ელემენტური ანალიზითა და IR სპექტროსკოპიით. შთანთქმის ზოლების მაქსიმუმების ტალღური რიცხვები ასეთია (სმ⁻¹):

$Mn_3(AsS_4)_2 \cdot 8H_2O$: 425, 480, 645, 800, 1140, 1630, 3350-3400.

$Fe_3(AsS_4)_2 \cdot 8H_2O$: 480, 660, 730, 830, 1135, 1630, 3350-3400.

$Co_3(AsS_4)_2 \cdot 8H_2O$: 433, 490, 645, 730, 800, 1130, 1635, 3350-3400.

$Ni_3(AsS_4)_2 \cdot 8H_2O$: 490, 655, 745, 820, 1120, 1620, 3350-3400.

$Cu_3(AsS_4)_2 \cdot 8H_2O$: 420, 470, 650, 745, 820, 1120, 1620, 3350-3400.

იმყოფება რა დარიშხანი sp^3 ჰიბრიდიზირებულ მდგომარეობაში, ტეტრა-თიოარსენატონის გეომეტრია არის ტეტრაედრი [7]. სინთეზირებულ ნივთიერებათა IV სპექტრების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ $As..S$ ბმის ვალენტური რხევები ვლინდება $420-430 \text{ სმ}^{-1}$ [7]. ხოლო დეფორმაციული რხევები – $470-490 \text{ სმ}^{-1}$ უბნებში [8]. მათში კრისტალიზაციური წყლის არსებობას ადასტურებს ფართო შთანთქმის ზოლები $3350-3400 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში (O-H ბმის ანტისიმეტრიული და სიმეტრიული ვალენტური რხევები) და ასევე მკვეთრად გამოხატული შთანთქმის ზოლები $1620-1630 \text{ სმ}^{-1}$ უბანში, რაც დამახასიათებელია წყლის H-O-H დეფორმაციული რხევებისათვის [7]. როგორც ქიმიური (ცხრ. 2), ისე სპექტრალური ანალიზის შედეგები ცალსახად ადასტურებენ 3d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატების კრისტალოპიდრატების წარმოქმნას.

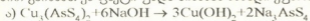
ცხრილი 2

3d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატების ქიმიური ანალიზის შედეგები

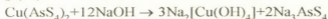
ნაპოვნია				ფორმულა	გამოთვლილია			
M	As	S	H ₂ O		M	As	S	H ₂ O
27,44	24,42	42,04	6,10	$Mn_3(AsS_4)_2 \cdot 2H_2O$	27,18	24,72	42,17	5,93
27,20	24,76	42,00	6,04	$Fe_3(AsS_4)_2 \cdot 2H_2O$	28,54	24,59	41,97	5,90
24,76	20,18	35,02	20,04	$Co_3(AsS_4)_2 \cdot 8H_2O$	24,35	20,63	35,22	19,80
24,35	20,40	35,46	20,02	$Ni_3(AsS_4)_2 \cdot 8H_2O$	24,35	20,63	35,22	19,80
28,67	22,60	38,09	11,08	$Cu_3(AsS_4)_2 \cdot 4H_2O$	28,54	22,47	38,35	10,79

შესწავლილ იქნა ახლადსინთეზირებულ ნაერთთა დამოკიდებულება ტუტებისა და მჟავებისადმი.

გამორკვეა, რომ საკვლევი ნივთიერებები პრაქტიკულად (ყოველ შემთხვევაში – შესამჩნევად) არ მოქმედებენ ტუტეებზე გარდა სპილენძის (II) ტეტრათიოარსენატისა, რომელიც ჰარბ ტუტეში მალალ ტემპერატურაზე თანდათანობით გაიხსნა. ეს ფაქტი უნდა აიხსნას ხსნადი კუპრატის წარმოქმნით [9]:



ანუ შეჯამებულად:

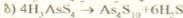
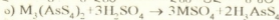


ფრიად საინტერესოა სინთეზირებულ ნივთიერებათა დამოკიდებულება მჟავებისადმი. კერძოდ, 3d-მეტალთა ტეტრათიოარსენატების მოქმედება განზავებულ და კონცენტრირებულ აზოტმჟავასთან საკმაოდ რთულად მიმდინარე პროცესია: თუ მჟავას პროცენტული კონცენტრაცია $\geq 50\%$ -ისა მიმდინარეობს „უპრათავი“ რეაქცია აზოტის ოქსიდების ინტენსიური გამოყოფით.

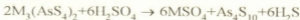
სრულიად განსხვავებულად იქცევიან საკვლევი ნივთიერებები მარილმჟავასთან და გოგირდმჟავასთან ურთიერთქმედებისას. ამ შემთხვევაში ადგილი



აქვს მყარი ფაზის სახით დარიშხანის (V) სულფიდის წარმოქმნას, რაც ადვილად აიხსნება შემდეგი თანმიმდევრული რეაქციების მიმდინარეობით:

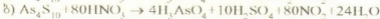


ანუ შემაჯამებულად:



გოგირდწყალბადის გამოყოფაში ადვილად ვრწმუნდებით გაზის სუნითა და ტყვიის (II) ნიტრატის წყალხსნარში გატარებით [9].

კონცენტრირებულ აზოტმჟავასთან ურთიერთქმედების შემთხვევაშიც, თუმცა ნალექი წარმოიქმნება, მაგრამ ამ უკანასკნელს არა აქვს ერთი რომელიმე ინდივიდუალური ნივთიერებისათვის დამახასიათებელი შედგენილობა-თვისებები. სინამდვილეში ის წარმოადგენს დარიშხანის (V) სულფიდისა და ელემენტური გოგირდის ნარევეს, რომელთა პროცენტული შემცველობა, გარდა გამოყენებული აზოტმჟავას რაოდენობისა, დიდად არის დამოკიდებული კონცენტრაციაზე. ეს კი იმაზე მეტყველებს, რომ აზოტმჟავას გამოყენების შემთხვევაშიც, უწინარეს ყოვლისა, მიმდინარეობს დარიშხანის (V) სულფიდის წარმოქმნა, შემდეგ კი ხდება ამ უკანასკნელის დაჟანგვა ან ელემენტური გოგირდის (ა. რეაქცია), ან უფრო ღრმად – გოგირდმჟავას წარმოქმნით (ბ):



თავისთავად გასაგებია, რომ თუ HNO_3 სარეაქციოდ ჭარბი რაოდენობითაა აღებული, მაშინ ნალექის წარმოქმნას ადვილი არ ექნება რეაქციის ყველა პროდუქტის წყალში კარგად ხსნადობის გამო.

მოგვყავს ტეტრათიოარსენატის სინთეზის კერძო მაგალითი.

მანგანუმის (II) ტეტრათიოარსენატის დიჰიდრატის მიღება. მიხეილ-საკობიან გრლენმეიერის კოლაში 2,2 გ (0,0126 მოლი) მანგანუმის (II) ქლორიდი (კვალიფიკაცია X.4.) გაეხსენით 40 მლ წყალში. მიღებულ ვარდისფერ ხსნარს მუდმივი მორევის პირობებში დავამატეთ 4,2 გ (0,010 მოლი) ნატრიუმის ტეტრათიოარსენატის წყალხსნარი (გახსნილი – 30 მლ). მაშინვე წარმოიქმნა ყავისფერი წვრილკრისტალური ნალექი, რომელიც დედახსნარში დავაყოვნეთ. მეორე დღეს ნალექი გაფილტრეთ, კარგად ჩაერეცხეთ წყლით და გამოვაშრეთ მუდმივი მასის მიღებამდე. ჰაერზე მშრალი მასის რაოდენობა აღმოჩნდა 5,5 გ, რაც შეადგენს თეორიულის 94,6%-ს.

ასევე სინთეზირებულ იქნა სხვა მეტალთა ტეტრათიოარსენატებიც. გამოსავლ ნივთიერებათა ჩატვირთვა და მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობა მოტანილია ცხრ. 1, ხოლო ამ უკანასკნელთა ანალიზის შედეგები – ცხრ.2.

საკვლევი ნიმუშებში დარიშხანს ვსაზღვრავდით ევისის მეთოდით [10], 3d-მეტალებს – ტრილონიტ [11], ხოლო გოგირდს – წონითი მეთოდით [11].

ამჟამად მიმდინარეობს სინთეზირებულ ნივთიერებათა დერივატოგრაფული გამოკვლევა მალალ ტემპერატურაზე მათი ქიმიური ქცევის დეტალური შესწავლის მიზნით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. ავღაძის სახ. არაორგანული ქიმიის
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 25.09.1998 წ.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАТИОАРСЕНАТОВ 3d-МЕТАЛЛОВ

Резюме

Изучено взаимодействие солей марганца (II), железа (II), кобальта (II), никеля (II) и меди (II) с тетрадиоарсенатом натрия в водном растворе. Показано, что при этом образуются соответствующие тетрадиоарсенаты с большим выходом. Состав и строение синтезированных продуктов изучены элементным анализом и ИК спектроскопией. Установлено, что продуктом взаимодействия исследуемых солей с кислотами (HCl, H₂SO₄) является As₄S₁₀.

I. DIDBARIDZE, M. RUSIA, M. MUSERIDZE,
A. KHIDESHELI, R. GIGAURI, L. KUTSIA


SYNTHESIS AND RESEARCH OF TETRATHIOARSENATES OF 3d-METALS

Summary

The interaction of salts of manganese(II), iron(II), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) with sodium tetrathioarsenates is studied. It is shown that herewith corresponding tetrathioarsenates are obtained. The structure and composition of the synthesized products are established by chemical analysis and IR spectroscopy. It is found that the product of interaction of the studied salts with acids (HCl, H₂SO₄) is As₄S₁₀.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Достижения ветеринарной гельминтологии - в практику. Под ред. К.С. Кананадзе, И.Р. Чубабрия, Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1971, 214 с.
2. Махметов М.Ж., Горохова Л.Г. Термическая устойчивость и растворимость арсенатов. Алма-Ата: Наука, 1988, 109 с.
3. Рцхиладзе В.Г. Мышьяк. М.: Металлургия, 1969, 189 с.
4. Нанобашвили Е.М., Деметрашвили Ц.Г., Габисотия Ц.Д. Тио- и оксо соединения переходных металлов на основе индия и мышьяка. Тбилиси: Медцереба, 1984, ч. 1., 119 с.

- 
5. Ужова Ж.А., Дейчман Э.Н., Тананаев И.В., Харитонов Ю.Я. Журн. неорг. хим., 1976, т. 21, вып. 2, с. 395-400.
6. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Г. Бауера, т. 2. М.: Мир, 1985, с. 626.
7. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966, 411 с.
8. Шагидуллин Р.Р., Изосимова С.В. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1976, 5, с. 1045-1048.
9. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1981, 679 с.
10. Ewins E. J. Chem. Soc., 1966, 135, p. 1355.
11. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Химия, 1966. 1111 с.



ორგანული ქიმიის

№33 547-577.175.22

ი. მიტაძე, ვ. პასრაძე, მ. ციციანი, ა. ლოლოძე

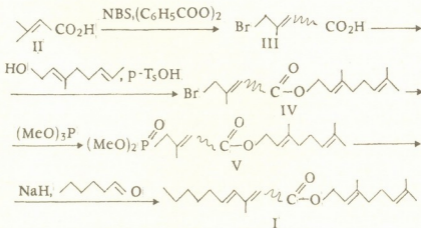
3-მეთილ-2E, Z, 4E-დეკადიენის მუხავის გერანილის ეთერის-პოტენციური იზომერიზის სინთეზი

პესტიციდების ფართომასშტაბიანი გამოყენება იწვევს ბუნებაში ეკოლოგიური თანაფარდობის დარღვევას. ამასთან დაკავშირებით, სოფლის მეურნეობის პროდუქციის მანქანების წინააღმდეგ ბრძოლის პრაქტიკაში სულ უფრო დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ნივთიერებებს, რომლებიც არჩევითად მოქმედებენ მწერების ჰორმონალურ სისტემაზე. ჰორმონალური პრეპარატებიდან გამოირჩევიან იუვენოიდები. ეს ორგანული ნივთიერებები ინდივიდუალურად მოქმედებენ სხვადასხვა სახეობის მწერებზე და ახასიათებთ მაღალი ეფექტურობა მათი მცირე დოზებით გამოყენებისას. იუვენოიდები ფეხსახსრიანებზე მოქმედებენ ბუნებრივი იუვენალური ჰორმონების ანალოგიურად და გავლენას ახდენენ მწერების განვითარებაზე ჭუპრის სტადიიდან იმავალ სტადიაში მეტამორფოზის პროცესში. იუვენოიდებმა უკვე მოიპოვეს პრაქტიკული გამოყენება, როგორც სოფლის მეურნეობის პროდუქციის მანქანების წინააღმდეგ ბრძოლის ეკოლოგიურად უვნებელმა საშუალებამ. ამის დამადასტურებელია ერთ-ერთი მეტად აქტიური იუვენოიდის – მეტოპრენის ფართომასშტაბიანი გამოყენება მთელ მსოფლიოში მარცვლეული კულტურების მანქანების ფეხსახსრიანების წინააღმდეგ ბრძოლაში [1].

დღეისათვის ახალი, მაღალეფექტური, ეკოლოგიურად უსაფრთხო და ტექნოლოგიური თვალსაზრისით მარტივი იუვენოიდების სინთეზი აქტუალურია. ამ მხრივ პერსპექტიულ ობიექტს წარმოადგენს 2,4-დიენური მჟავების წარმოებულები, რომლებსაც სხვებთან ერთად მიეკუთვნებიან მეტოპრენი და გიდროპრენი, ასევე გერანილი. ამ უკანასკნელის ალიფატურმა და არომატულმა ეთერებმაც მაღალი მორფოგენეტიკური თვისებები გამოავლინეს [2,3].

2,4-დიენური მჟავების წარმოებულებიდან აღსანიშნავია 3-მეთილ-2E, Z, 4E-დეკადიენის მჟავის ეთილის ეთერი, რომელიც გამოირჩევა მაღალი იუვენოიდური აქტიურობით რიგ მწერებზე, კერძოდ ფქვილის ღრავებზე, ბრინჯის და ბელის გრძელცხვირებზე. ეს მწერები დიდ ზიანს აყენებენ მარცვლულ შენახვის პირობებში. აღსანიშნავია ისიც, რომ ამ ნივთიერებისაგან დამზადებული პრეპარატული ფორმა გამოყენებული იყო საქართველოს მეტოპრენის რესპუბლიკურ საწარმოო გაერთიანებაში და დადებითი შედეგი აჩვენა აბრეშუმის ქიის წარმადობაზე. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ჩამოთვლილ ობიექტებზე მეტოპრენმა გაცილებით დაბალი აქტიურობა გამოავლინა, შესაძლებელი იყო პრეპარატის აქტიურობის გაზრდა ეთილის ეთერის ფრაგმენტის შეცვლით გერანილით. ამ მიზნით ჩატარდა 3-მეთილ-2E, Z, 4E-დეკადიენის მჟავის გერა-

ნიოლთან რთული ეთერის (I) მიღება. ამისათვის 3,3-დიმეთილაკრილის მეთავეს (II) ალილური ბრომირებით N-ბრომსუქცინიმიდისა და ბენზოილის ზეჟანგის მოქმედებით ოთხქლორიანი ნახშირბადის ხსნარში მიღებული იქნა 4-ბრომ-3-მეთილ-2-ე, Z-ბუთილენის მეთავე (III), რომელიც ეთერიფიკაციით გერანიოლთან სუსტ მეთავე არეში გადაყვანილია მის გერანილის ეთერში (IV). ტრიმეთილფოსფიტის და ბრომეთერის (IV) ურთიერთქმედებით არბუზოვის რეაქციის მიხედვით მიღებულია ფოსფონატი (V), რომელიც გამოყენებულია ვიტგ-ბორნერის ოლეფინირების რეაქციაში ჰექსანალთან გამიზნული პროდუქტის - 3-მეთილ-2-ე, Z, 4E-დეკადიენის მეთავეს 3,7-დიმეთილ-2-ე, 6-ოქტადიენ-1-ილის ეთერის (I) მიღებით. ამ უქანასენელის ქრომატოგრაფიული ანალიზის მიხედვით ორმაგ ბმას მეთავეს ფრაგმენტის მე-2 ნახშირბადთან აქვს, როგორც E-, ასევე Z-კონფიგურაცია, თანაფარდობით 4:1, E-იზომერის უპირატესობით.



ქსპერიმენტული ნაწილი

1. 4-ბრომ-3-მეთილ-2-ე, Z-ბუთილენის მეთავე (III). 2 საათის განმავლობაში ადუღებენ 15 გ მეთავეს (II), 34 გ ახლადგადაკრიტალურ N-ბრომსუქცინიმიდს და 200 მგ ბენზოილის ზეჟანგის ნარევეს 300 მლ აბსოლუტურ CCl_4 -ში. გამოყოფილ სუქცინიმიდს ფილტრავენ, შემდეგ აორთქლებენ გამხსნელს. იღებენ 25 გ (92,5%) ბრომმეთავეს (III). IR სპექტრი (ν , cm^{-1}): 500-580 (C-Br), 1680 (C=C), 1715 (COOH), 3000-3600 (COOH).

2. 2-ბრომ-3-მეთილ-2-ე, Z-ბუთილენის მეთავეს 3,7-დიმეთილ-2-ე, 6-ოქტადიენ-1-ილის ეთერი (IV). ადუღებენ 25 გ ბრომმეთავეს (III), 23,1 გ გერანიოლს და 1 გ p-TsOH-ის ნარევეს 200 მლ ბენზოლში დინ-სტარკის აპარატის გამოყენებით 2,7 მლ წყლის გამოყოფამდე. სარეაქციო ნარევეს ანზავებენ 100 მლ ბენზოლით, რეცხავენ $NaHCO_3$ -ის და NaCl-ის ნაჭერი წყალხსნარებით, ამრობენ უწყლო Na_2SO_4 -ით, ფილტრავენ და გამხსნელს აორთქლებენ. ნარჩენს გადადენიან ($130^{\circ}C/1$ მმ ვცხ. წყ. სვ.) იღებენ 37,3 გ (77,3%) ბრომეთერს (IV). IR სპექტრი (ν , cm^{-1}): 500-580 (C-Br), 1645 (C=C), 1680 (C=C), 1720 (C=O).



3. 4-დიმეტილფოსფონილ-3-მეთილ-2E, Z-ბუთილენის მჟავის 3,7-დიმეთილ-2E, 6-ოქტადიენ-1-ილის ეთერი (V). 10 გ ბრომეთერს (IV) 70°C-ზე წვეთობით უმატებენ 5,7 გ ტრიმეტილფოსფიტს და ურევენ 15 წთ. რატურას აწევენ 105°C-მდე და ურევენ კიდევ 2 საათს. იღებენ 8,5 გ (81,7%) ფოსფონილეთერს (V). IR სპექტრი (V, სმ-1): 1045 (P-O-C), 1630 (C=C), 1660 (C=C), 1720 (C=O).

4. 3-მეთილ-2E, Z, 4E-დეკადიენის მჟავის 3,7-დიმეთილ-2E, 6-ოქტადიენ-1-ილის ეთერი (I). 8,5 გ ფოსფონატის (V) ნარევის 60 მლ აბსოლუტურ ტეტრაგიდროფურანში უმატებენ (10°C, მორევა) ულუფებით 0,65 გ NaH, ურევენ 0,5 საათის განმავლობაში და 0°C-ზე წვეთობით უმატებენ 2,6 გ პექსანალის ნარევის : მლ ტეტრაგიდროფურანში. სარეაქციო არეა ურევენ 1 საათის განმავლობაში 0°C-ზე და 12 საათი ოთახის ტემპერატურაზე, უმატებენ 10 მლ წყალს და ურევენ კიდევ 15 წთ წყლის ფენას ამორებენ ორგანული-საგან, გამოწვილავენ ეთერით და გაერთიანებულ ორგანულ ფენას ამრობენ Na₂SO₄-ით. გამხსნელს აორთქლებენ, ნარჩენს გადადენიან (30°C/1 მმ ვცხ.წყ.სვ.). იღებენ 5,6 გ (70,89%) ეთერს (I).

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული
ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 21.09.1998

И.И. МИКАДЗЕ, В.Г. КАСРАДЗЕ, М.В. ЦИЦАГИ, А.В. ДОЛИДЗЕ

СИНТЕЗ ГЕРАНИЛОВОГО ЭФИРА 3-МЕТИЛ-2Е, Z, 4Е-ДЕКАДИЕНОВОЙ КИСЛОТЫ - ПОТЕНЦИАЛЬНОГО ЮВЕНОИДА

Резюме

С целью поиска экологически безопасного и высокоэффективного ювеноида нами синтезирован гераниловый эфир 3-метил-2E, Z, 4E-декадиеновой кислоты. Замена этилового фрагмента на гераниловый в эфире декадиеновой кислоты должна повысить биологическую активность ювеноидного препарата.

**SYNTHESIS OF GERANYL ESTER
OF 3-METHYL-2E,Z,4E-DECADIENIC ACID,
A POTENTIAL JUVENOIDE**

Summary

In order to obtain a ecologically pure and highly efficient juvenoide we have synthesized geranyl ester of 3-methyl-2E, Z, 4E-decadienic acid, a potential juvenoide. The replacement of the ethyl group by geranyl in ester may cause an increase in the juvenoide biological activity.

შემაჯავებელი - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Серебряков Э.П., Промоенков В.К.* Органическая химия, 1989, т. 9, с. 102-159.
2. *Slama K., Romanuk M., Sorm F.* Insect hormones and bioanalogues. Wien, New-York, Springer-Verlag, 1974, p. 477.
3. Пат. 4054667 США. Certain 4-cyclopropylphenyl geranyl ethers and their use in controlling insects. Felix Raymond A. Оубл. 18.10.77. Реф. в РЖХим. 1978, N10. 10, 303 II.



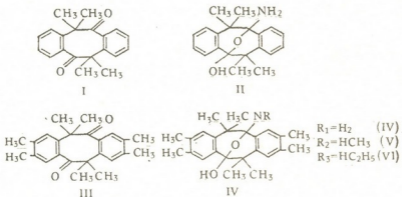
შპს 541.64.539.199

ბ. სამსონია, მ. ვაზაძიძე, ღ. შავჭავჭავაძე, რ. ახვლედიანი,
თ. კოპეჩინიძე

**1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7,2',3',2'',3'''-ოქტამეთილციკლოოქტან-
დიონ-4,8-ის ამიაკთან, მეთილაგინთან და ეთილაგინთან
ურთიერთქმედების პროდუქტები**

ადრე ნაჩვენები იყო, 1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრამეთილციკლოოქტან-დიონ-4,8-ის [1] და მისი ზოგიერთი ნიტროწარმოებულის ტრანსანულარული ურთიერთქმედებით სხვადასხვა სტერიულად დაუბრკოლებელ პირველად ამინებთან მიიღება 4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1)-ნონან-1- NH_2 -5-ოლის (II) ტიპის ოქსაპეტეროციკლური სისტემები. ამ ნაერთების სტრუქტურული ფორმულები დადგენილია მათი წარმოებულების მიღების, ელემენტური ანალიზის, ი.წ., ^1H ბმრ., ^{13}C -ბ.მ.რ. და მასს - სპექტროსკოპული მონაცემების საფუძველზე [1-3]. ნაჩვენები იყო აგრეთვე, რომ დიკეტონის (I) ტრიბამინთან და γ -ამინოჰობოსმეავასთან ტრანსანულარული ურთიერთქმედებით მიღებული ადუქტები ამჟღავნებენ ბიოლოგიურ აქტივობას, რის გამოც ყურადღებას იმსახურებენ როგორც თეორიული, ისე პრაქტიკული თვალსაზრისით [4].

წინამდებარე შრომაში ჩვენ შევისწავლეთ 1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7,2',3',2'',3'''-ოქტამეთილციკლოოქტანდიონ-4,8-ის (III) ურთიერთქმედების რეაქციები ამიაკთან და მარტივი ამინების პირველ ორ წარმომადგენელთან მეთილამინთან და ეთილამინთან.



როგორც დიკეტონის (I) შემთხვევაში, დიკეტონის (III) ამიაკთან ურთიერთქმედებისას, განსხვავებულ პირობებში (t, დრო), მიიღება ოქსაპეტეროციკლური ნაერთი - 4,4,8,8,11,12,15,16-ოქტამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1- NH_2 -5-ოლი (IV) ლდ. ტ. 227-228^o.



ადუქტზე (IV) ქლორწყალბადით გაჯერებული აბსოლუტური ეთერის მოქმედებით ადრე აღწერილ პირობებში [3] წარმოიქმნება შესაბამისი ჰიდროქლორიდი (VII) ლ. ტ. 248-250⁰.

დიეტონის (III) მეთილამინთან და ეთილამინთან ურთიერთქმედების პროდუქტებიდან გამოყოფილია 4,4,8,8,11,12,15,16-ოქტამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან-1-NH-CH₃-5-ოლი (V) ლ. ტ. 214-215⁰ და 4,4,8,8,11,12,15,16-ოქტამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლი (3,3,1) ნონან-1-NH-C₂H₅-5-ოლი (VI) ლ. ტ. 202-203⁰.

მიღებულია აგრეთვე ადუქტების (V) და (VI) შესაბამისი ჰიდროქლორიდები (VIII) ლ. ტ. 260-262⁰ და (IX) ლ. ტ. 233-235⁰.

ნაერთი (IV) 0,4 გ (0,001 მოლი) დიეტონს (III) უმატებენ 200 მლ ამიაკით გაჯერებულ სპირტსხსარს. რეაქციას ატარებენ შეღობილ ამპულაში 18 საათის განმავლობაში 90⁰-ზე. სარეაქცია ნარევის აორთქლების და ნაშთის გაშრობის შემდეგ, მყარი მასა გადაკრისტალდა ეთილის სპირტიდან. გამოსავალი 80%, ლ. ტ. 227-228⁰. ნაპოვნია %: N3,73; 3.58 C₂₄H₃₁NO₂ გამოთვლილია %: N3.83.

ჰიდროქლორიდი (VII) 0,1 გ ადუქტს (IV) ხსნიან 1 მლ აბსოლუტურ ბენზოლში და უმატებენ 10 მლ ქლორწყალბადით გაჯერებულ აბსოლუტურ ეთერს და აყოვნებენ მეორე დღემდე. გამხსნელის მოცილების შემდეგ ნაშთი რამოდენიმეჯერ გაირეცხა აბსოლუტური ეთერით. ლ. ტ. 248-250⁰ (გაშავებით), გამოსავალი 90%, ნაპოვნია %: Cl 9.13; 9,02 C₂₄H₃₂NO₂Cl გამოთვლილია %: Cl 8.84.

ნაერთები (V) და (VI). მათ ღებულობენ ნაერთი (IV) მიღების ანალოგიურ პირობებში. გამოსავალი 85-90%. ადუქტი (V) ლ. ტ. 214-215⁰. ნაპოვნია %: N3,52; 3,43. C₂₅H₃₃NO₂. გამოთვლილია %: N3,70 ჰიდროქლორიდი (VIII) ლ.ტ. 260-262⁰ (გაშავებით). ნაპოვნია %: Cl 8,61; 8,73. C₂₅H₃₄NO₂Cl. გამოთვლილია %: Cl 8.54.

ადუქტი (VI) ლ. ტ. 202-203⁰ ნაპოვნია %: N3.55; 3,29 C₂₆H₃₅NO₂. გამოთვლილია %: N3.56. ჰიდროქლორიდი (IX) ლ. ტ. 233-235⁰ (გაშავებით). ნაპოვნია %: Cl 7.90, 8.14 C₂₆H₃₆NO₂Cl. გამოთვლილია %: Cl 8.27.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი.

შემოსილია 25.05.1999

**ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 1,2,5,6-ДИБЕНЗО-3,3,7,7,
2',3',2'',3''-ОКТАМЕТИЛЦИКЛООКТАНДИОНА-4,8
С АММИАКОМ, МЕТИЛАМИНОМ И ЭТИЛАМИНОМ**

Резюме

Получены продукты трансаннулярного взаимодействия 1,2,5,6-дибензо-3,3,7,7,2',3',2'',3''-октаметилциклооктандиона-4,8 с аммиаком, метиламином и этиламином.

G. SAMSONIA, M. VASHAKIDZE, D. CHAVCHANIDZE,
R. ACHVLEDIANI, T. KOVZIRIDZE

**PRODUCTS OF INTERACTION OF 1,2,5,6-DIBENZO-
3,3,7,7,2',3',2'',3''-OCTAMETHYLCYCLOOCTANDIONE-4,8 WITH
VARIOUS PRIMARY AMINES**

Summary

Products of transannular interaction of 1,2,5,6-dibenzo-3,3,7,7,2',3',2'',3''-octamethylcyclooctandione-4,8 with ammonia, methylamine and ethylamine have been obtained.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. რ. ლალიძე ი. გატილოვი, ი. სტრელებენკო, საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1989, ტ. 135, N2, გვ. 345-348.
2. რ. ლალიძე, შ. კუპრავა, ა. დვალისვილი, გ. სამსონია, ჯ. ლალიძე, რ. კლდიაშვილი, საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1983, 111, N1, გვ. 69.
3. რ. ლალიძე, შ. კუპრავა, ა. დვალისვილი, ი. ებესაძე, მ. ვაშაკიძე, საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1989, 135, 3, 545.
4. რ. დვედარიანი, საკანდიდატო დისერტაცია, თბილისი, თსუ, 1986.

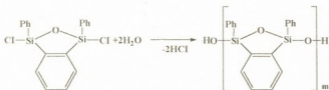
UDC 541.64:547.1'128

O. MUKBANIANI, M. MATSABERIDZE, M. KARCHKHADZE,
L. KHANANASHVILI, T. NASUASHVILI**1,3-DISILA-1,3-DIPHENYL-2-OXAINDANE FRAGMENTS
CONTAINING BLOK-COPOLYMERS**

It is known, that insertion of various heteroatoms or cyclic fragments into the linear dimethylsiloxane backbone breaks the spiral structure of polydimethylsiloxane chain and changes the physical-chemical indices and thermal-oxidative stability of copolymers [1]. The insertion of more rigid fragments into the main flexible polydimethylsiloxane (PDMS) backbone hinders the cyclic depolymerization of polymeric PDMS chain [2] and the rise of the thermaloxidative stability of copolymers which may be explained by the presence of high resistance phenyl groups to oxidation and by their inhibiting effect on oxidation of methyl groups [3].

It was shown that phase incompatibility in BC is connected with the lengths of rigid and flexible fragments. The value of the length for dimethylsiloxane blocks, from which flexible block properties start to appear must be higher than 20 [4].

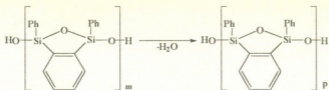
The synthesis of 1,3-dihydroxy-1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindane was carried out by the reaction of hydrolyses of 1,3-dichloro-1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindane in the soft condition in the presence of natriumhydrocarbonate and aniline in the temperature range -5°C to -10°C but in both cases oligomeric α,ω -dihydroxy-1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindane have been obtained. The reaction proceeds according to the following scheme:



Where $m \approx 4$ (I).

To increase the length of oligomeric α,ω -dihydroxy-1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindane homofunctional condensation in the medium of 50% solution of different solvents and in the presence of activated carbon has been carried out. In this reaction the solvents with different boiling points were used, which led to the change of the polymerization degree (m) of polycondensation products.

The reaction of homofunctional condensation proceeds according to the following scheme:



Where $p \approx 17$ (II); 23(III); 29(IV).

The synthesised oligomers are white solid products, well soluble in ordinary organic solvents. Some physical-chemical properties of oligomers are given in Table 1.

In this homofunctional polycondensation reaction the solvents with different boiling points were used, which led to the change of the polycondensation degree (p) of the products. As is seen from Table 1, the degree of homofunctional condensation increases with the increase of the boiling point of solvents.

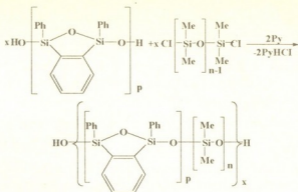
Table 1

Some properties of oligomeric α,ω -dihydroxy-1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindane

No	Solvent	C_{act} in %	p	η_{sp}^*	$T_g, ^\circ C$	$d_1, \text{Å}$	M	OH%	Yield, %
II	Toluene	-	17	0,04	+135	11,50	5600 5424	0,60 0,62	97
III	m-Xylene	-	23	0,04	+137-	-	7550 7322	0,45 0,46	97
IV	Toluene	7	29	0,04	+142	11,50	9000 9240	0,38 0,37	97

* In 1% solution of toluene at 25°C. In the denominator there are calculated values, in numerator-experimental values.

In the IR spectra of oligomers one can see the absorption bands in the region 540 cm^{-1} and 940 and 1020 cm^{-1} , characteristic of γ_s and γ_m Si-O-Si bonds in 1,3-disila-2-oxaindane fragment accordingly. One can also see the absorption bands in the region 3200-3600 cm^{-1} , which proves the presence of Si-OH bonds. With the increase of the polycondensation degree p , the absorption band of Si-OH bond becomes less intensive. Thus, it was shown that the homofunctional polycondensation of oligomeric α,ω -dihydroxy-1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindane in the presence of activated carbon takes place without the cleavage of Si-O-C bonds of siloxaindane ring and leads to the formation of oligomeric siloxanes with high degree of polycondensation. The synthesized oligomeric α,ω -dihydroxy-1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindanes were used in the reaction of heterofunctional polycondensation (HFC) with α,ω -dichlorodimethylsiloxanes. The HFC was carried out with the ratio of initial compounds 1:1, in 60-70% anhydrous toluene solution, in the presence of pyridine. The reaction of HFC proceeds according to the following scheme:



Where: $p \approx 17$, $n=2$ (V), 4(VI), 12(VII), 32(VIII), 66(IX).

$p \approx 23$, $n=2$ (X), 4(XI), 12(XII), 32(XIII), 66(XIV).

$p \approx 29$, $n=2$ (XV), 4(XVI), 12(XVII), 32(XVIII), 66(XIX)

The obtained BC are light-yellow or white viscous or solid products, depending on the length of dimethylsiloxane chain, well soluble in ordinary organic solvents, with $[\eta] \approx 0,12-0,37$ dl/g. Some physical-chemical properties, elementary analysis and the yield of BC are presented in Table 2. In the IR spectra of synthesized BC one can observe the absorption bands in the region of 540 cm^{-1} , 940 and 1020 cm^{-1} , characteristic of γ_s and γ_{as} Si-O-Si bonds in 1,3-disila-2-oxaindane fragment and linear dimethylsiloxane chain, accordingly. GPC investigation of some BC has been carried out and it was shown that MWD of copolymers is monomodal and molecular weights of polymers are in the range $M_w \approx 1,37 \times 10^5 \div 1,52 \times 10^5$ and polydispersity of polymers changes in the range $D \approx 1,32 \div 1,73$. The values of molecular masses and polydispersity of some BC are presented in the Table 2.

Wide angle X-ray investigation showed that in the case of small values of the length of dimethylsiloxane chain $n=2 \div 12$, the copolymers are one phase systems. On the diffractograms one can observe two maxima. The first maximum $d_1 = 11,05 \div 10,40 \text{ \AA}$ characterized the interchain distance and the second one $d_2 = 4,49 \div 4,55 \text{ \AA}$ characterized both intra and interchain atomic interactions [5]. With an increase in the length of dimethylsiloxane chain the value of interchain distances decreases. Higher values of the length of dimethylsiloxane links ($n \geq 32$), lead to the formation of a two phase system. The fact of the formation of a two-phase systems for such BC can be explained by the high degree of incompatibility of the flexible dimethylsiloxane fragments with the rigid oligomeric 1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindane blocks. As is seen from Table 2 one can observe three maxima. The maximum $2\theta^0 = 9,25 \div 9,40^\circ$ corresponds to the maximum values of interchain distances between rigid oligomeric 1,3-diphenyl-1,3-disila-2-oxaindane blocks $d_1 = 9,41 \div 9,56 \text{ \AA}$. The appearance of the third diffraction maximum at $2\theta^0 = 11,50 \div 11,60^\circ$ corresponds to the interchain distance in the linear flexible dimethylsiloxane blocks $d_1 = 7,63 \div 7,70 \text{ \AA}$. The value of $2\theta^0 = 19,25 \div 20,40^\circ$ corresponds to the $d_2 = 4,23 \div 4,61 \text{ \AA}$. The synthesized BC's were stud-

ied by a differential scanning calorimetric method. At small values of the linear dimethylsiloxane chain ($n \leq 12$) the copolymers represented as one phase systems with one transition temperature $T_{melt} \approx 91 \div 100^\circ\text{C}$. As is seen from Table 2, an increase in the length of rigid disiloxaindane fragments does not exert a pronounced influence on the melting point of BC. With an increase of the length of dimethylsiloxane chain ($n \geq 32$) (Table 2), one can observe glass transition temperature in the range $T_g \approx 120 \div 123^\circ\text{C}$ and melting temperature $T_{melt} \approx 45 \div 50^\circ\text{C}$. This value of melting temperature is characteristic for flexible linear polydimethylsiloxane chain and is in conformity with literature data [6]. $T_{melt} \approx 75^\circ\text{C}$ is characteristic for rigid polydisiloxaindane fragments. In this case we clearly see the effects produced by the vitrification and melting of the dimethylsiloxane links and by the softening and melting of polycyclic disiloxaindane blocks. The fact of formation of a two-phase system for such BC's testified the microdomain structure of these BC's. The formation of the microdomain structure is observed only when p and n have definite values.

Table 2

Some physical-chemical properties of disiloxaindane-dimethylsiloxane block-copolymers

No	Yield, %	[η] dl/g	$d_p, \text{\AA}$	T_g	$T_{melt}^{BC}, T_{melt}^{DM}, ^\circ\text{C}$	5% mass losses	Residual mass, %	Elementary composition, %		
								C	H	Si
V	93	0,12	11,05	-	+88++90	420	51	66,78	4,49	18,09
								66,32	4,08	17,84
VI	94	0,14	10,70	-	+75++78	-	-	65,89	4,58	18,61
								66,07	4,11	18,32
VII	95	0,21	10,35	-	+84++87	390	46	62,75	4,91	20,41
								62,40	4,54	19,89
VIII	96	0,26	-	-123	-48+ +73	-	-	56,99	5,52	23,72
								56,54	5,67	23,45
IX	96	0,31	9,41, 7,63	-	-	-	-	50,99	6,15	27,17
								50,64	5,98	26,87
X	92	0,11	11,10	-	+89++91	420	53	67,08	4,47	17,97
								66,78	4,30	17,53
XI	93	0,17	-	-	+84+88	-	-	66,46	4,54	18,36
								66,21	4,14	18,67
XII	94	0,22	10,40	-	+79++80	380	42	63,96	4,76	19,61
								63,47	4,52	19,43
XIII	96	0,29	9,49 7,59	-123	-48 +78	-	-	59,15	5,30	22,52
								59,68	5,49	22,30
XIV	95	0,35	-	-123	-45 +75	360	30	53,64	5,88	25,67
								53,23	5,49	25,89
XV	92	0,12	11,11	-	+87++89	-	-	67,25	4,55	17,89
								67,56	4,87	17,60
XVI	93	0,21	-	-	+79++82	-	-	66,71	4,51	18,21
								66,54	4,33	17,93
XVII	93	0,23	-	-	+77++79	380	36	64,71	4,72	19,36
								65,21	4,40	18,90
XVIII	94	0,34	10,79 7,68	-	-	-	-	60,59	5,15	21,71
								61,01	4,99	21,51
XIX	96	0,37	10,72 7,70	-123	-40 +81	330	32	55,57	5,68	24,58
								55,98	5,47	24,02

The thermogravimetric investigation of synthesized BC have been carried out and it was shown that BC's are characterized by higher thermal-oxidative stability as compared with the linear polydimethylsiloxane. In the

400÷450°C temperature range 10% mass losses can be observed. As compared with disilaoxandane-dimethylsiloxane copolymers [7] in synthesized BC, the main destruction process proceeds at higher, temperatures over the range 450÷800°C, and above 800°C mass losses do not occur. So, with the insertion of rigid polydisilaoxaindane blocks into the linear polydimethylsiloxane (PDMS) chain the main destruction process proceeds by about 100÷120°C higher than for unblocked PDMS. The synthesized BC's are interesting products, because they contain reactionable cyclosiloxane polymerization fragments and in the presence of anionic catalyst can cause the opening of cyclosiloxane links without selection of volatile gaseous products, thereby making it possible to control the frequency of the reticle.

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Received 17.06.1999

ო.შუკბანიანი, მ. მაცაბერიძე, მ. კარჩხაძე, ლ. ხანანაშვილი,
თ. ნასუაშვილი

**1,3-დისილა-1,3-დიფენილ-2-ოქსაინდანის ზრახვანტის
შეხვევალი ბლოკ-თანაპოლიმერები**

რეზიუმე

შესწავლილ იქნა 1,3-დიქლორ-1,3-დისილა-1,3-დიფენილ-2-ოქსაინდანის ჰიდროლიზური კონდენსაციის რეაქციები სხვადასხვა პირობებში და სინთეზირებულ იქნა შესაბამისი α, ω -დიჰიდროქსი-1,3-დისილა-1,3-დიფენილ-2-ოქსაინდანი ($m \approx 4$), ჰომოფუნქციური პოლიკონდენსაციით სხვადასხვა გამხსნელის არეში მიღებულ იქნა ოლიგომერები გარდაქმნის უფრო მაღალი ხარისხით. სინთეზირებული ოლიგომერების ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქციით α, ω -დიქლორდიმეთილსილოქსანებთან მიღებულ იქნა შესაბამისი ბლოკ-თანაპოლიმერები. სინთეზირებული ბლოკთანაპოლიმერები დახასიათებულია გელ-შელწევადი, დიფერენციალურ-სკანირებადი კალორი-მეტრული, რენტგენოგრაფიული და თერმოგრაფიკული მეთოდით.

O. V. MUKBANIANI, M. G. MACABERIDZE, M. G. KARCHADZE,
L. M. KHANASHVILI, T. I. NASUASHVILI

БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ 1,3-ДИСИЛА-1,3-ДИФЕНИЛ-2-ОКСАИНДАНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ

Резюме

Исследованы реакции гидролитической конденсации 1,3-дихлор-1,3-дисила-1,3-дифенил-2-оксаиндана в различных условиях и синтезирован соответствующий α, ω -дигидрокси-1,3-дисила-1,3-дифенил-2-оксаиндан ($m \approx 4$).

Гомофункциональной поликонденсацией α,ω -дигидрокси-1,3-дисила-1,3-дифенил-2-оксаиндана в среде различных растворителей получены соответствующие олигомеры более высокой глубины превращения. Реакцией гетерофункциональной поликонденсации синтезированных олигомеров с α,ω -дихлор-диметилсилоксанами получены соответствующие блок-сополимеры.

Синтезированные блок-сополимеры охарактеризованы гелпроникающе-хроматографическим, дифференциальносканирующим калориметрическим, рентгенографическим и термогравиметрическим методами анализа.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Milshkevich V.P.* Kauchuk and Rezina, 1978, N6, p.4.
2. *T.H.Thomas, T.C.Kendrick.* J. Polymer Sci., 1969. A-2, v.7, p.537.
3. *A.F.Bulkina, V.S.Papkov, A.A.Zhdanov, K.A.Andrianov.* Vysokomol. Soed., 1978, 201, p.70.
4. *L.M.Khananashvili, O.V.Mukbaniani.* Intern.J. of Polymeric Mater., 1994, 27, p.31.
5. *K.A. Andrianov, L.M.Kononov, D.Ya. Tsvankin.* Vysokomol. Soed., 1968. 10B, 320.
6. *Khananashvili L.M., Mukbaniani O.V.* Makromol. Chem. Suppl., 1984. 6, p.77. Zhurn., Obshch., Khimii, 48, No 3, 630.
7. *Achelashvili V.A., Mukbaniani O.V., Khananashvili L.M., Levin V.Yu., Komalenkova N.G., Chernishev E.A.* Vysokomol. Soed., 1990. v.32A, 3, p.480.

UDC 541,64:547, 1'128

G. GURGENIDZE, S. MELADZE, O. MUKBANIANI,
L. KHANANASHVILI

HYDRID ADDITION OF METHYLHYDRIDSILOXANE TO ALLYL GLYCIDYL ETHER

In literature there is some information about synthesis of polyfunctional organo-siloxanes containing glycidoxypropyl groups in the side dimethylsiloxane chain [1,2].

The present paper deals with synthesis, kinetic investigation and studies of the properties of comb-type organosiloxanes containing epoxy groups in the side chain.

For the purpose of synthesis of organosiloxanes and with epoxy group in the side chain the reaction of hydrid addition of α,ω -bis(trimethylsiloxy)methylhydridsiloxanes ($n \approx 30,53$) to allyl glycidyl ether at 1:30 or 1:53 ratio of initial compounds, in the presence of platinum chlorohydric acid or Pt/C as a catalyst has been investigated.

The reaction of hydrosilylation was investigated without solvent in the presence of catalysts in the temperature range 80-90°C. In both cases the hydrosilylation proceeds with an inductive period, after which the reaction proceeds autocatalytically with the formation of three dimensional systems.

For the purpose of synthesis of soluble, epoxy group containing comb-type organosiloxanes, hydrosilylation reactions were investigated in delute solutions of anhydrous toluene. The optimal concentration is about 0,1 mole/l. Below this concentration sewing processes do not take place. The hydrosilylation was carried out at various temperatures 80+90°C. The course of the reaction was observed by decrease of amount of active Si-H groups. As is clear from Figure 1, with the rise of the temperature the rate of hydrid addition increases. At one and the

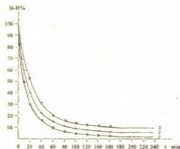


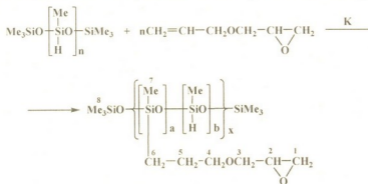
Fig. 1. Time dependence of changes in active Si-H% groups upon hydrid addition of allyl glycidyl ether to α,ω -bis(trimethylsiloxy)methylhydridsiloxane, where curve 1 is at 90°C, curve 2 is at 85°C and curve 3 is at 80°C

same temperature the rate of hydrosilylation in the presence of platinum chlorohydric acid is tighter than in the case of platinum on carbon. As is obvious from Figure 1, the reaction mainly proceeds vigorously during the first hours. After 2h the conversion slowly changes. From Figure 1 we can

see that conversion of active Si-H groups is not complete and decreases from 98% ($t=90^{\circ}\text{C}$) to 92% ($t=80^{\circ}\text{C}$). The synthesised oligomers with epoxy groups in the side chain, after removal of solvents, are liquid colourless (or light yellow) transparent products well soluble in ordinary organic solvents, with $\eta_{sp} \approx 0,04 \div 0,08$.

The IR spectra of oligomers revealed that the absorption bands characteristic for Si-H bonds in the range of $2160-2170\text{ cm}^{-1}$ do not vanish completely. In the IR spectra one can see the absorption band at $850, 920$ and $4545-4550\text{ cm}^{-1}$ characteristic for epoxy groups, the absorption bands at $1020-1100$ and 1150 cm^{-1} corresponding to asymmetric valence oscillation for the linear Si-O-Si and C-O-C simple ether bonds, as well as absorption bands in the range of $2900-2950\text{ cm}^{-1}$, typical of valence oscillations of the CH bonds in the CH_2 groups in the ethylenic bridges and absorption bands at 1270 cm^{-1} characteristic for Si-Me bonds.

Hydrosilylation reaction proceeds according to the following scheme:



Where: $(a+b)x=n$ $n \approx 30,53$
 $n=30$, I - (80°C); II - (85°C); III - (90°C); - H_2PtCl_6
 $n=53$, IV - (85°C); - H_2PtCl_6
 $n=30$, II' - (85°C); - Pt/C

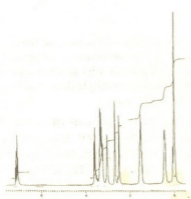


Fig. 2. ^1H NMR spectra of oligomer III.

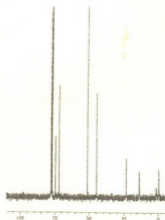


Fig. 3. ^{13}C NMR spectra of oligomer III.

§	Yield, %	η_{sp}^*	$d_1, \text{Å}$	\bar{M}_w	Elementary composition, %		
					C	H	Si
I	92	0,05	-	5384	48,13	8,19	16,77
				5200	47,74	8,01	16,30
II	94	0,04	-	-	48,13	8,19	16,77
				-	47,98	8,08	16,45
II'	92	0,04	-	-	48,13	8,19	16,77
				-	47,72	7,93	16,56
III	97	0,05	6,97	-	48,13	8,19	16,77
				-	48,01	8,21	16,14
IV	93	0,06	6,97	9384	48,13	8,19	16,77
				9000	48,81	7,87	16,60

* In 1% toluene solution at 25°C. In the numerator - the calculated values, in the denominator - the experimental values. Average molecular weights were determined by the gel permeation chromatographic method.

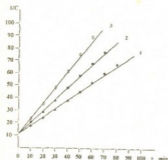


Fig. 4. Dependence of reverse concentration on the time, where curve 1 is at 80°C, curve 2 at 85°C and curve 3 is at 90°C.

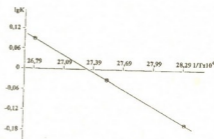


Fig. 5. Dependence of the reverse temperature on the rate constants of upon hydrid addition of allyl glycidyl ether to α, ω -bis(trimethylsiloxy)methylhydridsiloxane.

In the ^1H NMR spectra of oligomer III, Figure 2, one can observe the singlet signals for the methyl protons in the trimethylsiloxy group with a chemical shift $\delta=0,05$ ppm, for methyl group at $\delta=0,01$ ppm, 0,47 ppm ($s\text{-C}^2\text{H}_2$), 1,50 ppm ($s\text{-C}^3\text{H}_2$), 3,20; 3,30; 3,45; 3,50 ppm ($m\text{-C}^3\text{H}_2$, C^4H_2); 3,0 ppm ($s\text{-C}^2\text{H}$) and 2,41 and 2,65 ppm ($d\text{-C}^3\text{H}_2$).

In the ^{13}C NMR spectrum of oligomer III, Figure 3, one can observe the

signals 1,85 ppm (C⁷); 13,9 ppm (C⁶); 23,56 ppm (C⁵); 71,86 ppm (C⁴); 74,43 ppm (C³); 51,29 ppm (C²) and 44,70 ppm (C¹).



Figure 4 shows the time dependence of the reverse concentration, from which it is evident, that at the initial stages the hydrosilylation reaction is of the second order. From Figure 4 the hydrosilylation rate constants at various temperatures were calculated: $K_{85^{\circ}\text{C}}=0,6878$, $K_{90^{\circ}\text{C}}=0,9325$ and $K_{95^{\circ}\text{C}}=1,2571$. It was found that for each temperature increase by 10°C the reaction rate constants increase approximately by 1,35 times.

Figure 5 shows the dependence of logarithm of hydrosilylation rate constants on the reverse temperature, from which the activation energy was calculated $E_{\text{act}} \approx 30,6$ kJ/mole.

So, for the first time the kinetic conformity of synthesis of organosiloxanes with epoxy group at silicon has been established. The synthesized organosiloxanes with epoxy groups in the side chain are interesting as starting products for obtaining liquid crystalline polymers and as binders in composite materials.

L.Javakhishvili Tbilisi State University
Sukhumi State University, Branch of Tbilisi State University
The Georgian Institute of Consumers' Association

Received 18.01.2000

Л.ГУРГЕНИДZE, С.МЕЛАДZE, О.МУКБАНИАНИ,
Л.ХАНАНАШВИЛИ

ГИДРИДНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ МЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНОВ К АЛИЛГЛИЦИДИЛОВОМУ ЭФИРУ

Резюме

Исследована реакция гидросилилирования метилгидридсилоксанов к алилглицидиловому эфиру при соотношении исходных компонентов 1:30 и 1:53 в присутствии 0,1 М раствора платинохлористоводородной кислоты в тетрагидрофуране и Pt/C, как в блоке, так и в растворе. Установлено, что при проведении реакции в блоке образуются нерастворимые продукты реакции. Установлен оптимальный вариант концентрации, при которой реакция гидросилилирования протекает с образованием полностью растворимых органосилоксанов с эпоксидными группами в боковом обрамлении. Показано, что замена всех активных Si-H групп на глицидоксипропильные не происходит. Установлено, что гидросилилирование является реакцией второго порядка. Определены константы скорости и энергия активации реакции гидросилилирования. Состав и строение органосилоксанов с эпоксидными группами в боковой цепи доказаны с помощью ИК, ¹H и ¹³C ПМР спектрами.

**მეთილჰიდროსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების
ალილგლიციდილის პირთან**

რეზიუმე

შესწავლილია მეთილჰიდროსილოქსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია ალილგლიციდილის ეთერთან საწყისი კომონენტების 1:30 და 1:53 თანაფარდობით 0,1 M პლატინაქლოროწყობადმეფავას ხსნარის ტეტრაჰიდროფურანში თანაობისას და Pt/C, როგორც ნალღობში, ასევე ხსნარში. რეაქციის ნალღობში ჩატარებისას წარმოიქმნება უხსნადი პროდუქტები. დადგენილია კონცენტრაციის ოპტიმალური ვარიანტი, რომლის დროსაც ჰიდროსილირების რეაქციის შედეგად მიიღება ორგანულ გამხსნელებში მთლიანად ხსნადი ორგანოსილოქსანები ეპოქსი-ჯგუფებით გვერდით ჯაჭვში. დადგენილია, რომ ჰიდროსილირების რეაქცია არის მეორე რიგის. ნაპოვნია ჰიდროსილირების რეაქციის სიჩქარის კონსტანტები და აქტივაციის ენერგია. ორგანოსილოქსანების აღნაგობა და შედგენილობა დამტკიცებულია იწ, ^1H და ^{13}C ბმრ სპექტრებით.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. D. Murachashvili, L. Khananashvili, N. Tsomaia, V. Kopilov, M. Shkolnik, E. Khubulava. Proceedings of the Academy of Sci. of Georgia, Chem. Series, 1996, 22, p. 36.
2. Л.М. Хананашвили, Т.Н. Гургешидзе, М.Г. Карчхадзе, О.В. Мукбанини. XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов (25-29 мая 1998 г.). Санкт-Петербург, Россия.



შპს 661.641.2

ბ. ჰვარცხავა, რ. შიღია, ა. ლოლიძე, თ. ჰორძია

იუვენალური ჰორმონის ანალოგის –
 N-(4-ფენოქსიფენოქსინითილ)-O-ეთილკარბამატის
 სინთეზის შესახებ^{*)}

იუვენოიდები მწერების ბუნებრივი იუვენალური ჰორმონების სინთეზური ანალოგებია და მათი ეფექტურობა ბუნებრივთან შედარებით ბევრად მაღალია. ისეთი იუვენოიდები, როგორცაა ჰიდროპრენი, კინოპრენი და მეტოპრენი, ფართოდ გამოიყენება სასოფლო-სამეურნეო მავნებლების წინააღმდეგ საბრძოლველად [1]. დაბალმოლეკულური ბიორეგულატორები – ჰორმონები არეგულირებენ მავნებლის სასიცოცხლო ციკლს (კვერცხი, მატლი, ჭუპრი, პეპელა) და იწვევენ ისეთნაირ ეფექტებს, როგორცაა მორფოგენული ეფექტი ანუ ბუნებრივი მეტამორფოზის დარღვევა; ოციციდური ეფექტი ანუ მწერის ემბრიონალური განვითარების შეწყვეტა კვერცხში; მასტერილებელი მოქმედება და სხვა.

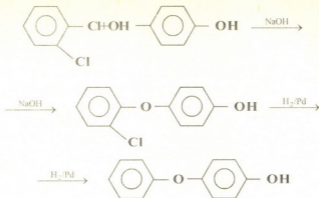
მედიცინასა და სოფლის მეურნეობაში ფართო გამოყენება ჰპოვეს კარბამინის მუავეების ნაწარმებმა. მათ შორისაა – N-(4-ფენოქსიფენოქსინითილ) – O-ეთილკარბამატი (ფენოქსიკარბი), იგი წარმოადგენს ცნობილი პრეპარატის „ინსეგარის“ მომქმედ ნივთიერებას, რომელიც წარმატებით გამოიყენება მცენარეთა მავნებლებისა და ჭიანჭველების წინააღმდეგ საბრძოლველად. სხვა ანალოგიურ პრეპარატებთან შედარებით მას ახასიათებს იუვენალურ-ჰორმონალური აქტიურობა [2].

ბოლო წლებში საქართველოში დაიწყო პრეპარატ „ინსეგარის“ გამოყენება. აქედან გამომდინარე მიზანშეწონილია მისი მომქმედი ნივთიერების სინთეზის ახალი მეთოდებისა და სხვადასხვა პრეპარატული ფორმების ტექნოლოგიის შემუშავება.

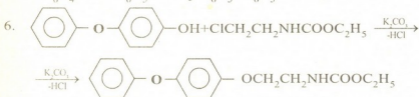
განსხვავებით სხვა ჰორმონალური პრეპარატებისაგან, ფენოქსიკარბის სინთეზი ხორციელდება საკმაოდ ხელმისაწვდომი ნივთიერებებისაგან რამდენიმე სტეპით: 1. კარბამატული ფრაგმენტის ნატრუიმის 4 – ქლორფენოლატის კონდენსაციით და მიღებული ნაერთის არილრეზით პარა-მდგომარეობაში; 2. ფენოქსიფენოლისა და ქლორნიტრილის კონდენსაციით, ნიტრილის ჯგუფის აღდგენა წყალბადით ამინოჯგუფამდე და მიღებული ამინის ურთიერთქმედება ეთილქლორფორმატზე; 3. ფენოქსიფენოლისა და კარბამატული ფრაგმენტების შეერთებით. ფენოქსიფენოლის სინთეზი კი ხორციელდება შემდეგი სტეპით:

ბოლო წლებში გაუმჯობესებულ იქნა 4-ფენოქსიფენოლის სინთეზის მეთოდები, ამიტომ ჩვენს მიერ განხორციელდა ფენოქსიკარბის სინთეზი შემდეგი სტეპის მიხედვით:

^{*)} სამუშაო შესრულებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის გრანტით.



1. $2\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{CCl}_4 \rightarrow \text{CoCl}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$
2. $\text{COCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{ClCOOC}_2\text{H}_5$
3. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{ClCOOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow{-\text{HCl}} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$
4. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOC}_2\text{H}_5 + \text{SOCl}_2 \xrightarrow{-\text{SO}_2, \text{HCl}} \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$
5. $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} \rightarrow \text{p-C}_6\text{H}_5\text{OC}_6\text{H}_5\text{OH}$



ამ სქემით სინთეზის I და II საფეხურების განხორციელება მოითხოვს ფოსგენის მიღებას, ამიტომ მთავარი ყურადღება ეთმობა სამუშაოების უსაფრთხოდ ჩატარებას, საავარიო შემთხვევების მინიმალიზაციას და მათ სწრაფ ლიკვიდაციას, ასევე ფოსგენის შემცველი ნარჩენების ნეიტრალიზაციას. შემუშავებულ იქნა მეთოდიკა, რომელიც გამოიცადა შესაბამის ლაბორატორიულ დანადგარში, რის მიხედვითაც განხორციელებულ იქნა ფოსგენის სინთეზი, მისი გასუფთავება მინარევებისაგან, დაგროვება და შენახვა სპეციალურ ქურჭელში $-6 - 10^{\circ}\text{C}$ -ზე.

ეთილქლოროფორმატის სინთეზის განხორციელება მოითხოვს ტემპერატურული რეჟიმისა და რეაგენტების მოლური თანაფარდობის ($\text{COCl}_2:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1$) ზუსტ დაცვას. გარდა ამისა პროდუქტების გამოსავლიანობაზე დიდ გავლენას ახდენს სარეაქციო არეში ტენის არსებობა, ამიტომ სინთეზი ტარდება აბს. ეთილის სპირტის თანაობისას ინერტული გაზის ატმოსფეროში (He, Ar). N-2-ოქსიეთილ-0-ეთილკარბამატის სინთეზი განხორციელდა ორი მეთოდით: I HCl აქცეპტორის თანაობისას (K_2CO_3 , ტრიეთილამინი), მოლური თანაფარდობა მონოეთანოლამინი:ეთილქლოროფორმატია:აქცეპტორი=1:1:1,2 და II HCl, აქცეპტორების გარეშე მოლური თანაფარდობით მონოეთანოლამინი:ეთილქლოროფორმატი=2,1:1. ამ შემთხვევაში HCl აქცეპტორის როლს ასრულებს თვით რეაგენტი მონოეთანოლამინი. მიღებული მარი-

ლიდან ტუტის ხსნარით ადვილია მონოეთანოლამინის რეგენერაცია, ამიტომ სინთეზის ეს გზა უფრო ოპტიმალურია.

რეაქცია არილჰალოგენიდებსა და ჰიდროქინონს შორის მიმდინარეობს ფოსფორმჟავას ტრიმეთილამიდის არეში ალუმინის ჰიდრიდის თანაობისას, მაგრამ ამ უკანასკნელის დეჰიდრიტურობის გამო ჩვენს მიერ გამოყენებულ იქნა მეთოდი [3], რომელიც ხორციელდება პირიდინში CuI თანაობისას. ამ მეთოდის მოდიფიკაციით შესაძლებელი გახდა 4-ფენოქსიფენოლის გამოსავლის გაზრდა $30 \pm 32\%$ -მდე.

მასპერიმენტული ნაწილი

ფოსგენის მიღება ხორციელდება CCl_4 -ზე 65% -იანი ოლეუმის მოქმედებით. 1 ლ-იან ორყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს თერმომეტრი და რაშივის რგოლებით სავსე უკუმაცივარი საწვეთი ძაბრით, ათავსებენ 300 მლ CCl_4 - კოლბას ათბობენ $60-65^\circ C$ -მდე, ხოლო უკუმაცივარის თერმოსტატირება $40-45^\circ C$ -იანი წყლით, რომ არ მოხდეს ოლეუმის გამყარება რაშივის რგოლებზე. საწვეთი ძაბრიდან $30-40^\circ C$ -ზე გამთბარი ოლეუმი ემატება ისეთი სიჩქარით, რომ კოლბაში ტემპერატურა არ აიწიოს $65^\circ C$ -ზე ზემოთ. გამოყოფილი ფოსგენი უკუმაცივრიდან გაივლის ერთმანეთთან თანმიმდევრულად შეერთებულ $0,5$ ლ-იან თავისუფალ ჭურჭელს (ბუფერი), გამრეცხ შუშას H_2SO_4 -ით და კონდენსირდება მიმდებებში, რომლებიც ცივდებიან -30 – $-40^\circ C$ -მდე. ბოლო მიმღები მიერთებულია ისევ ბუფერთან და ტიშჩენკოს ჭურჭელთან მყარი $NaOH$. ამის შემდგომ შთაუნთქმელი გაზები გაივლიან 20% -იან ტუტის ხსნარს. აღნიშნული მეთოდით 6-7 საათის განმავლობაში შესაძლებელია 100-120 გრ ფოსგენის მიღება. მიღებული ფოსგენის გასუფთავება ხდება იმავე დანადგარში: ფოსგენიანი მიმღების გათბობით $+8^\circ C$ -მდე და ორთქლის კონდენსაციით დაგრაღირებულ მიმღებში. ფოსგენს ინახავენ მაცივარში -6 – $-10^\circ C$ -ზე.

ეთილქლოროფორმატის (ქლორნახშირმჟავა ეთილის ეთერი) მიღება განხორციელდა ფოსგენზე აბსოლუტური ეთილის სპირტის მოქმედებით ლაბორატორიულ დანადგარში, რომელიც შედგება ოთხყელა კოლბისაგან და მშთანთქმელი სისტემისაგან (როგორც აღწერილია ფოსგენის მიღების მეთოდში). ეთილქლოროფორმატის სინთეზისათვის ფოსგენს გადაასხამენ წინასწარ გაცივებულ (-30 – $-40^\circ C$) $0,5$ ლ-იან კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს გაზგამყვანი მილი, საწვეთი ძაბრი და თერმომეტრი. გადასხმული ფოსგენის რაოდენობას ადგენენ მასათა სხვაობით გადასხმამდე და გადასხმის შემდეგ. კოლბას შეათბობენ -2 – $-3^\circ C$ -მდე და წვეთ-წვეთობით ამატებენ აბს. ეთილის სპირტს. ($COCl_2:C_2H_5OH=1,2:1$), ისე რომ კოლბაში ტემპერატურა არ აღემატებოდეს $+2^\circ C$. გამოყოფილი HCl და ფოსგენი შთაინთქმებიან ნატრიუმის ტუტიან დამჭერებში. სპირტის დამატების დამთავრების შემდეგ (2–3 სთ.) სარეაქციო ნარევეს ურევენ ჭერ ოთახის ტემპერატურაზე (30 წთ), შემდეგ კი $50^\circ C$ -ზე. სარეაქციო მასის გამოხდით მიიღება ეთილქლოროფორმატი 90% -იანი გამოსავლით. $n_D^{20}=1,3947$ T $91-92^\circ C$.

$N-(2-ოქსიეთილ)-O$ -ეთილკარბამატის სინთეზი ტარდება ინერტულ ატმოსფეროში. კოლბაში ათავსებენ 57 გრ მონოეთანოლამინს გახსნილს 200 მლ დი-ოსქანში, ხსნარს აცივებენ $0^\circ C$ -მდე და წვეთ-წვეთობით ამატებენ 47 გრ ეთილქლოროფორმატს (1 სთ). მიღებულ ნარევეს ფილტრავენ, ნალექს რეცხავენ დი-

ოქსანით (50მლx2) და ფილტრატის ვაკუუმში გამოხდით მიიღება 51 გრ არა-
დუქტი, რომელიც შეიცავს 97,6% N-(2-ოქსიეთილ)-O-ეთილკარბამატს.

N-(2-ოქსიეთილ)-O-ეთილკარბამატის სინთეზი. 2 ლიტრის მარცხენა
კოლბაში ატარებენ აზოტს, შემდეგ ათავსებენ 93 გრ SOCl_2 , 550 მლ
ტოლუოლს და 150მლ ქლორბენზოლს. ინტენსიური მორევის პირობებში 80-
90°C-ზე 1,5 საათის განმავლობაში ამატებენ 96 გრ N-(2-ოქსიეთილ)-O-ეთილ-
კარბამატს. ნარევის ადუღებენ 2 საათი, შემდეგ აცივებენ, ფილტრავენ, ფილტ-
რატს რეცხავენ H_2O -ით (300მლx3) და აშრობენ Na_2SO_4 -ზე. გამსხნელების
მომორების შემდეგ ნაშთს ხლიან ვაკუუმში. მიიღება 91გრ 2-ქლორეთილ-O-
ეთილკარბამატი. $n_D^{25}=1,4500$ $T_{\text{გ}}^{25}$ 76-78°/3მმ.

4-ფენოქსიფენოლის სინთეზი. სამყელა კოლბაში ჩატვირთავენ 138 გრ
 K_2CO_3 , 300გრ პირიდინს, 8გრ CuI , 160გრ ბრომბენზოლსა და 150გრ ჰიდრო-
ქინონს. კოლბაში ატარებენ აზოტს და შიგთავსს აცხელებენ 130°C-ზე
20-24 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო არეს შლიან წყლით, შეამაჯებენ
 H_2SO_4 -ით (pH=3-4), ფილტრავენ, ფილტრატის ექსტრაქციით (ბენზოლი
200მლx3) გამოყოფენ ორგანულ ფენას, რომელსაც აშრობენ CaCl_2 -ზე,
ბენზოლს აშრობენ და მიღებულ ნაშთს ხლიან ვაკუუმში. მიიღება 62გრ 4-ფე-
ნოქსიფენოლი (32%).

N-(4-ფენოქსიფენოქსიეთილ)-O-ეთილკარბამატის სინთეზი. 1 ლიტრი-
ან სამყელა კოლბაში ათავსებენ 14,6გრ N-(2-ქლორეთილ)-O-ეთილკარბამატს
და 15,4გრ 4-ფენოქსი ფენოლს გახსნილს 80,0 მლ დიმეთილფორმამიდში. ნა-
რევში ამატებენ 20,0გრ K_2CO_3 და აცხელებენ 100°C-ზე აზოტის ატმოსფერო-
ში 4 სთ-ის განმავლობაში. სარეაქციო ნარევის გაცივების შემდეგ ამატებენ ყი-
ნულიან წყალს (100,0 მლ) და მიღებული მასიდან ტოლუოლით გამოწვლილა-
ვენ (30,0 მლx3) სამიზნე პროდუქტს. ხსნარს ფილტრავენ სილიცაგელის ფენა-
ში, ტოლუოლის მოშორების შემდეგ მიიღება 19,8გრ N-(4-ფენოქსიფენოქსიე-
თილ)-O-ეთილკარბამატი (80%).

შემუშავებული მეთოდით მიღებული ფენოქსიკარბის ნიმუშები გადაეცა გა-
მოცდისათვის, რომლის შედეგებმაც დაადასტურა მისი იუვენალური აქტივო-
ბის მაღალი ინდექსი.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური
და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 26.04.1999

Г. Р. КВАРЦХАВА, Р. В. ЧЕДИЯ, А. В. ДОЛИДЗЕ, Т. Т. КОРКИЯ

СИНТЕЗ N-(4-ФЕНОКСИФЕНОКСИЭТИЛ)-О-ЭТИЛКАРБАМА- ТА(ФЕНОКСИКАРЬ)

Резюме

Посредством шестиступенчатого синтеза получен аналог ювеналь-
ного гормона N-(4-феноксифеноксиэтил)-О-этилкарбамат (Фенокси-

карб). Синтез осуществлен по схеме фосген:этилформиат:N-2-оксиэтил-
O-этилкарбамат:N-2-хлорэтил- O-этилкарбамат:феноксикарб. 04.19359220
203.2000000000

Предполагаемый продукт был получен конденсацией в атмосфере азота в присутствии K_2CO_3 при $100^{\circ}C$ из 4-феноксифенола и N-2-хлорэтил-O-этилкарбамата.

G. KVARTSKHAVA, R. CHEDIA, A. DOLIDZE, T. KORKIA

THE SYNTHESIS OF N-(4-PHENOXYPHENOXYETHYL)-O-ETHYLCARBAMATE(FENOXYCARB)

Summary

On the basis of 6-stage synthesis the analog of juvenile hormone N-(4-Phenoxyphenoxyethyl)-O-ethylcarbamate(Fenoxycarb) was obtained. The scheme of this synthesis is phosgene:ethylformate:N-2-oxyethyl-O-ethylcarbamate:N-2-chloroethyl-O-ethylcarbamate:fenoxycarb.

The final product was obtained by condensation of 4-phenoxyphenole with N-2-chloroethyl-O-ethylcarbamate at $100^{\circ}C$, in the presence of K_2CO_3 , under N_2 .

REFERENCES

1. *Серебряков Э.П., Променков В.Н.* Способы получения и свойства метопрена. Сб. Органическая химия. Итоги науки и техники ВНИИТИ АН СССР, 1988, 9, стр. 167.
2. *Zurfluh R. et al.* Abstracts The Sixth International Congress of Pesticide Chemistry, IUPAC, August 10-15, 1986, 1B, p. 16.
3. *Шейн С.М., Литвак В.В.* Изв. Сиб. Отд. АН СССР, Химия, 2, с. 104, 1973.



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Л. Г. ЭПРИКАШВИЛИ,
 М. Г. ЗАУТАШВИЛИ, Д. Г. ЧАВЧАНИДZE

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ
 ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА
 МЕЗОПОРИСТОМ АДсорБЕНТЕ СЕМЕЙСТВА M41S.**

До настоящего времени цеолиты или так называемые молекулярные сита типа NaX, CaX, NaA и CaA широко использовались в практике газовой хроматографии [1]. Однако возможности цеолитов ограничены, так как наибольший размер "входных окон" этих адсорбентов не превышает 9Å, и они могут быть использованы для разделения смеси таких соединений, молекулы которых способны проникать в полости вышеуказанных цеолитов [2]. Вследствие этого они применяются, в основном, для хроматографического разделения газовых систем и смесей легколетучих органических соединений.

Недавние исследования, связанные с синтезом новых пористых тел, упорядоченных мезопористых молекулярных сит, принадлежащих к семейству M41S, в значительной мере расширили возможности их практического применения. Размеры или, вернее, поперечный диаметр каналов в этих материалах, в зависимости от условий синтеза, может меняться в диапазоне от 15 до 100Å. Таким образом, возрастает перспективность их использования в различных областях науки и техники, в частности: в селективном конфигурационном катализе, в аналитической хроматографии для разделения смесей больших по размеру органических молекул. Методика синтеза этого адсорбента приведена в работе [3], состав (вес. %): Na-2.76; Al-3.03; Si-42.5; C<0.3; N<0.05; Si/Al=30. Размер (диаметр) каналов около 40Å.

С целью химической активации поверхности мезопористых адсорбентов, они обрабатывались 0,1 N водными растворами солей азотнокислого кадмия и сернокислого таллия [4].

Хроматографические свойства исходного и модифицированного адсорбента исследовались в варианте поверхностно-слоистых сорбентов [5]. Режим активации сорбента в хроматографической колонке: 300⁰С в течение одного часа в токе инертного газа-носителя (N₂).

Хроматографические исследования осуществлялись на хроматографе марки ЛХМ 8МД, мод.3. Длина колонки - 1 м, диаметр - 3 мм. Температура колонки изменялась в диапазоне 200-280⁰С, температура испарителя - 300⁰С. Детектор - пламенно-ионизационный, в качестве газа-носителя использовался азот с расходом 20 мл/мин.

В качестве модельных смесей были использованы полициклические углеводороды, синтезированные в лаборатории органического синтеза ИФОХ [6] и некоторые производные адамантана [7].

В табл. 1 приведены величины времен удерживания и коэффициенты асимметричности отдельных углеводородов на исходной и модифицированных формах.

Таблица 1

Времена удерживания (t_R) и коэффициенты асимметричности (K_s) полициклических углеводородов на исходной и модифицированных формах мезопористого адсорбента. Температура нагрева хроматографической колонки 250°C, длина колонки 1 м.

Сорбаты	Формула	Темп. плавл., °C	Название	Исходная форма мезопористого адсорбента (МА)		Модифицированная форма мезопористого адсорбента			
				t_R	K_s	Cd ²⁺ -МА		Pb ²⁺ -МА	
						t_R	K_s	t_R	K_s
C ₂₆ H ₄₂		83-84	5,5,10,10-тетраметил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден	26	0.75	29	0.70	35	0.67
C ₂₃ H ₃₄		168-169	10,10-диметил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден-5,1-диоксоксан	33	0.72	50	0.67	52	0.64
oC ₂₇ H ₄₀		147-148	2,3,5,7,8,10,10-октаметил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден	66	0.73	73	0.68	75	0.65
mC ₂₄ H ₃₀		116-117	2,4,5,5,6,8,10,10-октаметил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден	71	0.70	79	0.67	108	0.63
pC ₂₄ H ₃₀		136-137	1,4,5,5,6,9,10,10-октаметил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден	88	0.68	91	0.66	118	0.60
C ₂₈ H ₄₂		118-119	1,3,7,9,10,10-гексаметил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден-5,1-диоксоксан	102	0.70	104	0.67	123	0.65
C ₂₈ H ₄₄		150-151	1,4,5,6,9,10-гексаметил-5,10-диоксо-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден	158	0.67	160	0.64	164	0.62
mC ₂₇ H ₃₄		137-140	1,3,7,9,10,10-гексаметил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден-5,1-диоксоксан	279	0.57	297	0.55	300	0.53
pC ₂₇ H ₃₄		179-180	1,4,6,9,10,10-гексаметил-4b,5,9b,10-тетрагидроиндено(2,1a)инден-5,1-диоксоксан	341	0.55	356	0.52	359	0.50

Как видно из табличных данных, порядок элюирования изомеров с общей формулой C₂₄H₃₀ нельзя связывать с температурой их плавления: о-изомер, с более высокой температурой плавления, элюируется ранее соответствующих м- и п-изомеров. Вероятно, это обусловлено конфигурацией анализируемых соединений: п-изомер более сильно адсорбируется поверхностью мезопористого адсорбента, чем соответствующие о- и м-изомеры. Аналогично элюируются и изомеры с общей формулой C₂₇H₃₄. На порядок элюирования соединений C₂₆H₃₂ и C₂₆H₃₄, вероятно, также влияют как конфигурация молекул, так и температура плавления.

Как видно из табличных данных, времена удерживания на модифицированных формах значительно возрастают по сравнению с исходной

формой, а коэффициенты асимметричности, наоборот - уменьшаются. Вероятно, с увеличением заряда и радиуса катиона усиливаются силы дисперсионного взаимодействия между молекулами сорбата и сорбента в ряду: $MA < Cd^{2+} - MA < Tl^{3+} - MA$, что, в конечном итоге, способствует некоторому улучшению разделения анализируемых соединений.

В табл. 2 приведены критерии равномерности (Δ) разделения [8] многокомпонентных систем на исследованных сорбентах в зависимости от температуры хроматографической колонки.

Таблица 2

Критерий равномерности разделения (Δ) многокомпонентной смеси полициклических углеводородов на исходной и модифицированной формах мезопористого адсорбента

Модельная смесь	Температура колонки, °С	Исходная форма мезопористого адсорбента	Модифицированная форма мезопористого адсорбента	
			Cd^{2+} -МА	Tl^{3+} -МА
Бензол- $C_{20}H_{22}$ -o- $C_{24}H_{30}$ -m- $C_{24}H_{30}$ -п- $C_{24}H_{30}$ (5 комп.)	200	0,029	0,049	0,056
Бензол- $C_{20}H_{22}$ - $C_{23}H_{26}$ -o- $C_{24}H_{30}$ -m- $C_{24}H_{30}$ -п- $C_{24}H_{30}$ -m- $C_{27}H_{34}$ -п- $C_{27}H_{34}$ (9 комп.)	230	0,081	0,11	0,14
	250	0,13	0,16	0,18

Анализ представленных данных позволяет сделать вывод, что более селективный, модифицированный солью таллия, адсорбент способствует лучшему разделению углеводородов при температуре 250°С (рис. 1).

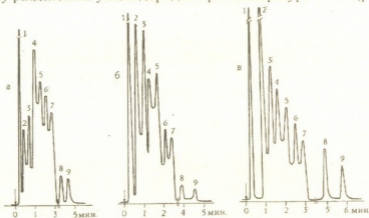
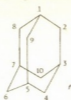


Рис. 1. Хроматограмма разделения девятикомпонентной смеси полициклических углеводородов: а) на исходном мезопористом адсорбенте (МА) и его модифицированных формах; б) Cd^{2+} -МА; в) Tl^{3+} -МА. Температура хроматографической колонки 250°С. 1 - Бензол; 2 - $C_{20}H_{22}$; 3 - $C_{23}H_{26}$; 4 - o- $C_{24}H_{30}$; 5 - m- $C_{24}H_{30}$; 6 - п- $C_{24}H_{30}$; 7 - $C_{26}H_{32}$; 8 - m- $C_{27}H_{34}$; 9 - п- $C_{27}H_{34}$.

Адамантан представляет собой трициклический насыщенный мостиковый углеводород с эмпирической формулой $C_{10}H_{16}$. Его строение

может быть представлено в виде трех циклогексановых колец в конформации кресла [7]:



Адамантан является наиболее устойчивым из трициклических углеводородов, что объясняется тетраэдрической направленностью связей всех атомов углерода и их фиксированным положением.

В табл. 3 приведены некоторые хроматографические характеристики элюирования четырехкомпонентной смеси производных адамантана на исходной и модифицированных формах мезопористого адсорбента.

Из полученных данных следует, что порядок элюирования анализируемых веществ не зависит от их температур плавления и определяется спецификой геометрической конфигурации молекул указанных выше соединений.

Анализ представленных данных указывает, что лучшее разделение производных адамантана ($T_{\text{жол}} - 250^{\circ}\text{C}$, рис. 2) происходит на более селективном адсорбенте, т. е. на адсорбенте, модифицированном солью таллия.

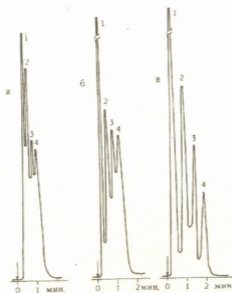


Рис. 2. Хроматограмма разделения четырехкомпонентной смеси производных адамантана: а) на исходном мезопористом адсорбенте (МА) и его модифицированных формах; б) Cd^{2+} -МА; в) Tl^{3+} -МА. Температура хроматографической колонки 250°C . 1. - Бензол; 2. - бром-адамантан; 3. - 2-гидроксн-2-этилнл-адамантан; 4. - 1 метил-3м-ксилол-адамантан

Времена удерживания (t_R , с), коэффициенты асимметичности (K_a) и критерий равномерности разделения (Δ) четырехкомпонентной смеси производных адамантана

Сорбаты	Темп. плав., °C	Исходная форма мезопористого адсорбента (МА)		Модифицированная форма мезопористого адсорбента			
		t_R	K_a	Cd^{2+} -МА		Pb^{2+} -МА	
				t_R	K_a	t_R	K_a
Бром-адамантан	149-151	24	0,75	30	0,67	32	0,65
2-гидрокси-2-этинил-адамантан	103-106	27	0,74	35	0,71	40	0,68
1 метил-3м-ксилол-адамантан	73-74	32	0,73	42	0,68	64	0,66
Модельная смесь	Темп колонки, °C	Критерий равномерности разделения (Δ)					
		Исходная форма мезопористого адсорбента (МА)		Cd^{2+} -МА		Pb^{2+} -МА	
Бензол, бром-адамантан, 2-гидрокси-2-этинил-адамантан, 1 метил-3м-ксилол-адамантан (4 комп.)	230	0,15		0,18		0,20	
	250	0,19		0,21		0,27	

Таким образом, исследование синтезированного мезопористого материала M41S и его модифицированных форм показало возможность его применения в качестве адсорбента в газоадсорбционной хроматографии для анализа трудноразделяемой смеси ряда полициклических соединений.

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

Поступило 25.09.1999

თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ეპრიკაშვილი, მ. ზაუტაშვილი, დ. ტავზანიძე

M41S ტიპის მეზოფორულ ადსორბენტებზე კოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების ქრომატოგრაფიული დაყოფა

რეზიუმე

ნაჩვენებია ახალი ტიპის M41S მეზოფორული ადსორბენტების გამოყენების შესაძლებლობანი პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების რთულად დასაყოფი ნარევების ქრომატოგრაფიული ანალიზისათვის.

დადგენილია, რომ ადსორბენტებში კადმიუმის და თალიუმის კათიონების სიჭარბე ხელს უწყობს მათი დაყოფითი თვისებების ზრდას შესწავლილი ნარევების მიმართ.

ახალი ადსორბენტების ადსორბციულ-დაყოფითი თვისებები შესწავლილი იყო ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტების ვარიანტში: მეზოფორული ადსორბენტები დაფენილი იყო მყარ სარჩულზე - ცელიტი-545.

შერჩეულია დაყოფის ოპტიმალური პირობები ცხრაკომპონენტიანი ნარევისა, რომელთა შედგენილობაში შედის დიბენზოლპენტალანის წარმოებულების რიგი იზომერები. ნაჩვენებია ადამანტანის ზოგიერთი წარმოებულის ქრომატოგრაფიული დაყოფის შესაძლებლობებიც.

T. ANDRONIKASHVILI, L. EPRIKASHVILI, M. ZAUTASHVILI,
D. CHAVCHANIDZE

THE CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF MIXTURES OF POLYCYCLIC HYDROCARBONS ON THE M41S MEZOPOROUS ADSORBENT

Summary

A possibility of using a new M41S mesoporous adsorbent with the pore sizes about $\sim 40\text{\AA}$ for chromatographic analysis of heavily separable mixtures, consisting of polycyclic aromatic hydrocarbons is shown.

It is established that the excess of cadmium and thallium cations in the adsorbent is promoted by an increase their separation ability with respect to the investigated mixtures.

The adsorbent-separation properties of new adsorbents were studied in of surface-layer sorbents: mesoporous materials have been deposited in the variant solid Celite-545.

The optimum conditions for separation of nine-component mixtures, containing a row of isomers of dibenzenepentalane derivatives, are selected.

A possibility of chromatographic separation of some adamantanes derivatives is also shown.

The separation ability of the chromatographic column is determined by estimation of the separation uniformity criteria (Δ).

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. A. Dyer. Separation Science and Technology, 1978, 13(6), p. 501.
2. T. G. Andronikashvili, G. V. Tsitsishvili, J. of Chromatography, 1984, 292, p. 3.
3. G. Tsitsishvili, V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Alelishvili, D. Chipashvili, G. Tsintskaladze, G. Sturua. Proc. Acad. Sci., Georgia, 1999, v.25, 1-2, p. 101-103.
4. В. Г. Березкин. Химические методы в газовой хроматографии. М., 1980, с. 256.
5. T. G. Andronikashvili, L. G. Eprikashvili, Z. G. Eprikashvili. Chromatographia, 1997, v. 46, N3/4, p.156.
6. P. M. Лагидзе. Синтез и превращение замещенных дибензолпентанов и аралкилгалогенидов. Тбилиси: Мецниереба, 1984, с. 218-234.
7. С. В. Курбатова, И. К. Мусеев, М. Н. Земцова. ЖАХ, 1998, т. 53, 3, с.307-311.
8. А. В. Киселев, Я. И. Яшин. Газо-адсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967, с. 265.



№ 541.183.5

3. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალელიშვილი, მ. ნიჟარაძე,
დ. ჰიკაშვილი, თ. გვახარია, ბ. წინფაქალაძე, ბ. სტურბა

ბუნებრივი ანალციმების მოდიფიცირება და თვისებების კვლევა

2. ფორიანი სისტემის თავისებურებების გამოკვლევა

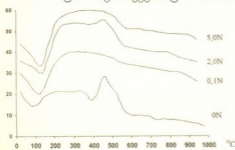
დანალექი წარმოშობის ანალციმების მძლავრი საბადოები საქართველოში [1] მოითხოვს ქიმიურ-ტექნოლოგიური მიმართულებით კვლევების გაფართოებას.

ჩვენს მიერ შესრულებულ წინამდებარე ნაშრომში [2], ყურადღება გამახვილებული იყო გელათისა და ჩაჩუბეთის ანალციმების და მათი მოდიფიკაციების ქიმიური შედგენილობისა და აღსორბციული თვისებების ცვლილებებზე.

ამჟამინდელი შრომა იგივე ნიმუშების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდით კვლევას წარმოადგენს, მათი ფორიანი სისტემის რეგულირების შესაძლებლობის გამოვლენის მიზნით.

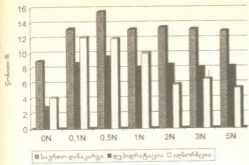
გელათისა (AG) და ჩაჩუბეთის (ACH) ანალციმებისა და მათი მოდიფიკაციების თერმოგრაფიკული კვლევა ჩატარებული იყო Paulik-Paulik-Erdei ფირმის OD-102 მოდელის დერივატოგრაფზე, რომელიც შესასწავლი ნიმუშების გახურების პროცესის აღწერი საში თერმული მრუდის (თერმოგრაფიკული - TG, დიფერენციალურ-თერმოგრაფიკული - DTG, დიფერენციალური თერმული ანალიზის - DTA) სინქრონული მიღების საშუალებას იძლევა. ექსპერიმენტის პირობები: გახურების სიჩქარე $10^{\circ}\text{C}/\text{წთ}$, მგრძობელობა TG-200; DTA-1,5; DTG-1/5; ნიმუშები ხურდებოდა 1000°C -მდე, ეტალონად აღებული იყო 1600°C -ზე გამომწვარი Al_2O_3 .

AG ნიმუშის DTA მრუდზე აღინიშნება ორი ენდოფექტი $40-250$ და $300-420^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალებში მაქსიმუმებით 80 და 380°C -ზე და მკვეთრად გამოსახული ეგზოპიკი 430°C -ზე (ნახ. 1). ანალოგიური სურათია ACH ნიმუშის შემთხვევაშიც: DTA მრუდზე აღინიშნება ორი ენდოფექტი $40-$



250 და $330-430^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალებში მაქსიმუმებით 90 და 390°C -ზე; ამ შემთხვევაშიც მეორე ენდოფექტი უშუალოდ გადადის ეგზოპიკში 430°C -ზე. DTA, DTG და TG მრუდების შედარებიდან გამოდის, რომ ენდოფექტები განპირობებულია წყლის გამოყოფით. ორივე ნიმუშის შემთხვევაში ეგზოპიკის უბანში DTG მრუდზე წონის დანაკარგი არ აღირიცხება, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ ეს პიკი სტრუქტურის ცვლილებასთანაა და-

ნახ. 1. გელათის ანალციმის (ON) და მისი მკვეთრად დამუშავებული ნიმუშების DTA მრუდები.



ნახ. 2. გელათის ანალიზის წონის სავითო დანაკარგი, დანაკარგი დეჰიდრატაციის ტემპერატურულ ინტერვალში და ექსიკატორული მეთოდით განსაზღვრული ადსორბციის უნარიანობა წყლის ორთქლის მიმართ.

კავშირებული. წონის სავითო დანაკარგი ორივე ნიმუშისათვის დაბალტემპერატურულ და შეადგენს დაახლოებით 9(AG) და 8,9 (ACH) წონით%-ს.

სხვადასხვა კონცენტრაციის მქავეთი დამუშავებული ნიმუშების თერმოგრამები ძირითადად იდენტურია: DTA მრუდებზე აღირიცხება ერთი მკვეთრად გამოსახული ენდოფექტი დაახლოებით 40-300°C ტემპერატურულ ინტერვალში მაქსიმუმებით დაახლოებით 120°C-ზე. DTA, DTG და TG მრუდების შედარებიდან გამომდინარეობს, რომ ეს ეფექტი შეესაბამება დეჰიდრატაციის პროცესს. დამუშავებული ნიმუშების თერმოგრამებზე აღირიცხული მალალტემპერა-

ტურული ეგზოპიკი მქავეთი დამუშავებული ნიმუშების თერმოგრამებზე აღირიცხება კვალის სახით.

სხვადასხვა კონცენტრაციის მქავეთი დამუშავებული ნიმუშების წონის სავითო დანაკარგი საგრძნობლად იზრდება. უნდა აღინიშნოს, რომ წონის დანაკარგის ძირითადი ნაწილი მქავეთი დამუშავებული ნიმუშების შემთხვევაში მოდის დეჰიდრატაციის პროცესზე; ამ ინტერვალს შეესაბამება სავითო წონის დანაკარგის დაახლოებით 60%, მაშინ როცა დამუშავებული ნიმუშის შემთხვევაში დეჰიდრატაციის ინტერვალში იკარგებოდა მხოლოდ დაახლოებით 20%, რაც ბუნებრივი ანალიზების ბაზაზე მიღებული მოდიფიკაციების ჰიდროფობულობაზე მიუთითებს. ნახ. 2 წარმოდგენილია თერმული ანალიზის შედეგები AG ანალიზისათვის: წონის სავითო დანაკარგი სხვადასხვა ნიმუშისათვის დეჰიდრატაციის ტემპერატურულ ინტერვალში (დაახლოებით 300°C-მდე) მიმდინარეობს წყლის გამოყოფით. შედარების მიზნით ამავე ნახაზზე მოყვანილია ექსიკატორული მეთოდით ($p/p_0=0,40$) განსაზღვრული ადსორბციის უნარიანობა წყლის ორთქლის მიმართ.

ტურული ეგზოპიკი მქავეთი დამუშავებული ნიმუშების თერმოგრამებზე აღირიცხება კვალის სახით.

წვენს მიერ შესწავლილი იქნა ორივე ადგილმდებარეობის ანალიზების ინფრაწითელი (IR) სპექტრები კარკასული რხევის უბანში (400-1400 სმ⁻¹, ნახ. 3). სპექტრები გადაღებულ იქნა KBr-ის აბეზში სპექტროფოტომეტრ UR-20-ზე.

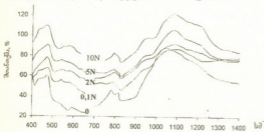
როგორც ცნობილია, თითოეული ცეოლითი გვაძლევს ტიპიურ IR სპექტრს. ამიტომ მათი შესწავლა, ცეოლითების კრისტალური მესრის რხევის უბანში გვაძლევს მონაცემებს ცეოლითის სტრუქტურულ აღნაგობაზე, მის ტიპზე, აგრეთვე ჰიმიური და თერმული დამუშავების შედეგად მიმდინარე ცვლილებებზე.

შესწავლილი ნიმუშების მიკუთვნება ანალიზის ტიპის ცეოლითებისადმი დადასტურდა რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული ანალიზის საფუძველზე [2], თუმცა IR სპექტრებში ადგილი აქვს მხოლოდ ამ ადგილმდებარეობის ცეოლითების სტრუქტურისათვის დამახასიათებელ განსაკუთრებულ თავისებურებებს.



ლიტერატურული მონაცემებიდან ცნობილია, რომ ბუნებრივი ანალციმების ი.წ. სპექტრებში ჩანს ტეტრაედრებსმორისი რხევების მხოლოდ ერთი ზედა დეფორმაციული რხევის დაახლოებით 615 სმ^{-1} -ზე და სავალენტო რხევის დაახლოებით 800 სმ^{-1} -ზე [3]. ჩვენ შემთხვევაში, გარდა ზემოთ აღნიშნული ზოლებისა ორივე ცეოლითში დამატებით აღინიშნება შიგატეტრაედრული რხევის ზოლები დაახლოებით 530 სმ^{-1} (AG) და 540 სმ^{-1} (ACH). გარდა ამისა, ACH-ში კიდევ აღინიშნება მეორე, ძალზე სუსტი ინტენსივობის ზოლი დაახლოებით 640 სმ^{-1} -ზე. ამ ცეოლითების სტრუქტურის თავისებურებაზე მიუთითებს აგრეთვე ორივე ცეოლითის სპექტრში არსებული მხარი, დაახლოებით 435 სმ^{-1} -ზე, T-O დეფორმაციული რხევის ზოლთან.

ცნობილია, რომ ტეტრაედრების ანტისიმეტრიული სავალენტო რხევის Si-O-Si(Al) ზოლის სიხშირე პირდაპირაა დამოკიდებული ცეოლითებში Si/Al ფარდობის ცვლილებაზე [4]. ამ ფარდობის გაზრდა აღნიშნული ზოლის სიხშირის გაზრდას იწვევს. 0,5N მჟავით დამუშავების შემდეგ სპექტრალური სურათი უფრო გამოკვეთილი გახდა, რაც ცეოლითების მინარეებისაგან გასუფთავებაზე მიუთითებს. ორივე შემთხვევაში მკვეთრად გაიზარდა Si-O-Si(Al) ტეტრაედრების ანტისიმეტრიული სავალენტო რხევის ზოლის სიხშირე, 1027 სმ^{-1} -დან 1085 სმ^{-1} -მდე ACH-თვის და 1045 სმ^{-1} -დან 1080 სმ^{-1} -მდე AG-თვის. აღნიშნული ზოლის სიხშირის მკვეთრ ცვლილებას ადგილი აქვს უკვე ნიმუშების მჟავის დაბალი კონცენტრაციებით დამუშავების შედეგად, კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა (0,5N-ის შემდეგ) ამ ზოლის სიხშირეზე უმნიშვნელოდ მოქმედებს, რაც თანხვედრაშია ქიმიური ანალიზის შედეგად მიღებულ მონაცემებთან (დეალუმინირება და დეკათიონირება).



ნახ. 3. მჟავით დამუშავებული AG ანალიციმის ი.წ. სპექტრები

აღსანიშნავია, რომ ორივე ცეოლითის შემთხვევაში უკვე დაბალი კონცენტრაციის (0,5N) მჟავით დამუშავების შემდეგ იწყება ამ ცეოლითების ამორფიზაციის პროცესი, მაგრამ ეს პროცესი ორივე შემთხვევაში ძალზე ნელა მიმდინარეობს. მჟავის კონცენტრაციის 1,0N-მდე გაზრდა ცეოლითებში სტრუქტურის ცვლილებას თითქმის არ იწვევს, 1,0N-დან

5,0N-მდე გაზრდა იწვევს სტრუქტურაში გარკვეულ ცვლილებებს, ხოლო 10,0N-ის მჟავით დამუშავების შემდეგ ანალიციმის სტრუქტურა გარკვეულწილად კიდევ არის შენარჩუნებული. ამაზე მიგვიითითებს ორივე ცეოლითის სპექტრალური სურათი (ნახ. 3). უკვე აღარ გვაქვს ამ ცეოლითებში ტეტრაედრებსმორისი სავალენტო რხევის ზოლი, რომელიც ყველაზე მგრძობიარეა ყოველგვარი სტრუქტურული ცვლილებების მიმართ; ერთდროულად იზრდება შიგატეტრაედრული სავალენტო რხევის ზოლის ინტენსივობა და ორივე შემთხვევაში გამოჩნდა მხარი შიგატეტრაედრულ ანტისიმეტრიულ სავალენტო რხევის ზოლთან, დაახლოებით 940 სმ^{-1} -ზე. ამ ზოლს მიაკუთვნებენ Si-O-ჯგუფების სიმეტრიულ და ანტისიმეტრიულ სავალენტო რხევებს, რომლებიც დამახასიათებელია სილიკატური ანიონებისათვის (5). ამრიგად, სპექტრალური ცვლილებები მიგვანიშნებენ ცეოლითების მჟავით დამუშავების დროს მათი სტრუქტურის

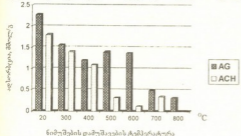


თანდათანობით რღვევაზე და Si-O-Si(Al) ჯაჭვის საშუალო სიგრძის შემცირებაზე. ასევე აღსანიშნავია, რომ განხილული ზოლის გამოჩენა მიუთითებს შრომაში [6] აღწერილ გარდამავალი ფორმების წარმოქმნის მექანიზმის განხორციელების შესაძლებლობაზე, ჩვენს მიერ შესწავლილი ანალციმის ნიმუშების შემთხვევაში.

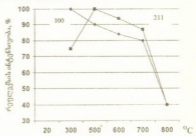
წმირად დეალუმინირების პროცესი, რომელიც გამოწვეულია ცეოლითის ალუმინსილოკატურ კარკასზე მკვავს მოქმედებით, ცეოლითის პრაქტიკული გამოყენებისას შეიძლება არასასურველი იყოს, რადგანაც იგი დაკავშირებულია კრისტალური სტრუქტურის ცვლილებასთან. ამ პროცესების ჩასაწმობად გამოიყენება წინასწარი თერმული დამუშავება.

ორივე ადგილმდებარეობის ანალციმების თერმული დამუშავება მიმდინარეობდა სტატეურ პირობებში, 3 სთ-ის განმავლობაში, ნიმუშების შესაბამისად - 300, 400, 500, და 700°C გახურებით. მიღებული ნიმუშების წყლის ორთქლის მიმართ აღსორბციის უნარიანობა განსაზღვრული იყო ექსციატორული მეთოდით (ნახ. 4).

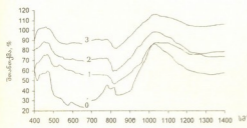
თერმულად დამუშავებული ნიმუშების რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული კვლევის შედეგად დადგენილია, რომ საწყისი და 300°C-მდე გახურებული ნიმუშების დიფრაქტოგრამები პრაქტიკულად იდენტურია, ხოლო დამუშავების ტემპერატურის შემდგომი ზრდა იწვევს პიკების ინტენსივობის ცვლილებებს. ნახ. 5 წარმოდგენილია AG-ს ორი ძირითადი რეფლექსის ინტენსივობის ცვლილება დამუშავების ტემპერატურაზე დამოკიდებულებით.



ნახ. 4. თერმულად დამუშავებული ანალციმების ადსორბციის უნარიანობა წყლის ორთქლის მიმართ.

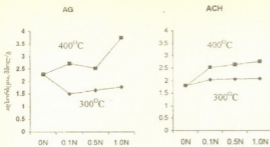


ნახ. 5. (100) და (211) რეფლექსების ინტენსივობა AG-ს დიფრაქტოგრამებში.



ნახ. 6. თერმულად დამუშავებული (0 - ოთახის ტემპერატურა, 1 - 300, 2 - 500, 3 - 7000°C) AG კარკასული რხევის უბანში. როგორც სპექტრებიდან ჩანს, ანალციმების სტრუქტურაში შესაძენვეი ცვლილებები შეინიშნება უკვე 300°C-ზე გახურების შედეგად.

შესწავლილი იქნა ორივე ადგილმდებარეობის ანალციმების ი.წ. სპექტრები, სტატეურ პირობებში, 3 სთ-ის განმავლობაში, ნიმუშების შესაბამისად - 300, 400, 500, და 700°C გახურებით. თერმულად დამუშავებისას, ორივე შემთხვევაში, ცეოლითების სტრუქტურული ცვლილებების ერთი და იგივე სურათი გვაქვს. ნახ. 6 მოცემულია გელათის ადგილმდებარეობის ანალციმის ი.წ. სპექტრები



ნახ. 7. 300 და 4000C-ზე და მკვათით დამუშავებულ ანალციმების ადსორბციის უნარიანობა წყლის ორთქლის მიმართ

ნიმუშების შემდეგი სხვადასხვა კონცენტრაციის მკვათით დამუშავება ზოგადად იწვევს წყლის ორთქლის მიმართ ადსორბციის უნარიანობის გაზრდას, 300C-ზე დამუშავებული გელათის ანალციმი გამონაკლის წარმოადგენს (ნახ. 7), რაც მისი სტრუქტურის თავისებურებითაა გამოწვეული.

საქართველოს ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ანალციმების თერმულ ანალიზის, ი.წ. სპექტროსკოპიის და რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული მეთოდებით კვლევამ უჩვენა, რომ ანალციმების სხვადასხვა კონცენტრაციის მარილ მკვათით დამუშავებისას მიმდინარეობს ნაწილობრივი ამორფიზაციის პროცესი, წარმოიქმნება გარდამავალი ფორმების არაერთგვაროვანი სისტემა, მაგრამ ანალციმის ცელოლითური მკროფორიანი სტრუქტურა ლოკალურად შენარჩუნებული რჩება. წინასწარი თერმული დამუშავება ზრდის ანალციმების მედეგობას მკვათური დამუშავების მიმართ; თერმულ-მკვათური დამუშავების შედეგად წარმოიქმნება გარდამავალი ფორმების განსხვავებული სისტემა.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული
ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 28.11.1998

В. ЦИЦИШВИЛИ, Н. ДОЛАБЕРИДЗЕ, М. НИЖАРАДЗЕ,
М. АЛЕЛИШВИЛИ, Д. ЧИПАШВИЛИ, Т. ГВАХАРИЯ,
Г. ЦИЦКАЛАДЗЕ, Г. СТУРУА

МОДИФИКАЦИЯ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ АНАЛЬЦИМОВ

2. Исследование особенностей системы пор

Резюме

Методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии и рентгеновской диффрактометрии изучены природные и модифицированные альцимы месторождений Грузии. Показано, что при обработке альцимов

растворами соляной кислоты различной концентрации происходит процесс частичной аморфизации, образуется нерегулярная система переходных пор, однако цеолитная микропористая структура локально сохраняется. Предварительная термообработка увеличивает кислотостойкость анальцимов, в результате последующей кислотной обработки образуется отличающаяся система переходных пор.

V. TSITSISHVILI, N. DOLABERIDZE, M. NIJARADZE,
M. ALELISHVILI, D. CHIPASHVILI, T. GVAKHARIA,
G. TSINTSKALADZE, G. STURUA

MODIFICATION AND CHARACTERIZATION OF NATURAL ANALCIMES

2. Study of particularities of the porous system

Summary

Natural and modified analcimes from Georgian deposits have been studied by thermal analysis, IR spectral and X-ray diffraction methods. It is shown that during the acid treatment of analcimes with differently concentrated HCl-water solutions a process of partial amorphousation takes place, an irregular system of mesopores is formed, and a zeolite microporous structure remains locally. A preliminary thermal treatment causes the enhancement of analcime stability against acid treatment; after thermal and following acid treatment the samples are characterized by different system of mesopores.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFEREENCES

1. *Tsitsishvili G.V., Skhitrladze N.S., Andronikashvili T.G., Tsitsishvili V.G., Dolidze A.V.* Stud. Surf. Sci. Catal., 1999, v. 125, pp. 715-722.
2. ვ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ნიჯარაძე, მ. ალელშიშვილი, ნ. გიგოლაშვილი. საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმ. სერ., 1999, ტ. 25, N1-2. გვ. 100-106.
3. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, с. 434.
4. *Чарквиани М.К., Цицишвили Г.В., Цицქალაძე Г.П.* В сб.: Природные цеолиты. Тбилиси: Мецნიერება, 1979, с. 259-263.
5. *Лазарев А.И.* Колебательные спектры и строение силикатов. М.: Наука, 1968, с. 346.
6. *Регент Н.И., Исирикян А.А.* В сб.: Синтез, модифицирование и адсорбционные свойства цеолитов и цеолитоподобных молекулярных сит. Санкт-Петербург: РАН, 1988, с. 17-18.



№33 541.183.5:549.67

ბ. ციციშვილი, ბ. მანსურაძე, ლ. შაზანაშვირი, მ. ბურჯანაძე,
 ლ. მინაშვილი, თ. შარაშენიძე, ნ. ბობოქაძე

ზოგადი (საპარტიკული) ფილიფსიტის მოდიფიცირებული ფორმების მიღება და მათი თვისებების შესწავლა

ფილიფსიტის ტიპის ცეოლითების მიმართ ინტერესი ამ ბოლო წლებში თანდათან იზრდება. გამოქვეყნებულია სტატიები და ნაშრომები, რომლებიც ეხება ფილიფსიტის ტიპის ცეოლითებს. მათში [1-4] განხილულია როგორც ბუნებრივი, ისე სინთეზური ფილიფსიტების სახეობები, თუმცა ჭრჭერებით მათი თვისებების მკვეთრი უპირატესობა, სხვა სტრუქტურული ჯგუფის ცეოლითებთან შედარებით, მთლიანად ცნობილი არ არის.

ფილიფსიტებს სტრუქტურის მიხედვით მიაკუთვნებენ ფირფიტოვანი ცეოლითების ტიპს. ბუნებრივი ფილიფსიტების ქიმიური შედგენილობა იცვლება საკმაოდ დიდ ფარგლებში [5,6].

ზოგიერთი, როგორც ბუნებრივი, ისე სინთეზური ცეოლითების მოდიფიცირებული ფორმები სულ უფრო და უფრო ფართო გამოყენებას პოულობენ ზეერ ქიმიურ-ტექნოლოგიურ პროცესებში, რაც განპირობებულია მათი მაღალი კატალიზური აქტივობით, კარგი აღსარბციული თვისებებით, მეთავაგამძლეობით, მაღალი თერმული მდგრადობით და სხვა.

ფილიფსიტების მოდიფიცირება დამყარებულია მათ ისეთ უმნიშვნელოვანეს თვისებებზე, როგორიცაა იონმიმოცვლითი უნარი. ფილიფსიტების იონმიმოცვლითი უნარიანობა განსაზღვრავს სხვადასხვა კათიონჩანაცვლებული ფორმების მიღების შესაძლებლობას. განსაკუთრებით აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ ზოგიერთი კათიონის მიმართ ფილიფსიტებს ახასიათებთ სელექტიურობა, კერძოდ, ამონიუმის კათიონის მიმართ, რაც განპირობებს მის გამოყენებას ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად. ამ მიზნით ფილიფსიტების, როგორც ბუნებრივი, ისე სინთეზური მოდიფიცირებული ფორმების მიღება, მეტად საინტერესოა.

ნაშრომების [7,8] ავტორების მიერ დამუშავებული იქნა მეთოდები, რომლებიც საშუალებას იძლევა მივიღოთ ცეოლითების მოდიფიცირებული ფორმები.

ნაშრომში [9] განხილულია ფოფაზიტის ტიპის ცეოლითებში იონმიმოცვლითი პროცესები ელექტროქიმიური მეთოდით და მიღებულია γ ტიპის ცეოლითების სპილენძმემცველი მოდიფიცირებული ფორმები.

ყოველივე ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე, ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა იონმიმოცვლითი პროცესების შემდგომი შესწავლა ელექტროქიმიური მეთოდით ბუნებრივი ფილიფსიტის ტიპის ცეოლითებში.

ექსპერიმენტისათვის აღებულია გურიის ფილიფსიტური ქანების ნიმუშები, რომლებიც გეოლოგიური პარტის „ეგრისის“ მიერ ამოღებულია შუბუთის საბადოს სხვადასხვა გეოლოგიური ქანებიდან №30, №162, №58, №366, რომელთა შედგენილობაში ფილიფსიტის ფაზის შემცველობა იცვლება 55-80%-ის ინტერვალში.

ჩატარებულ იქნა აღნიშნული ნიმუშების როგორც ქიმიური, ასევე რენტგენოგრაფული ანალიზი.

ფილიფსიტის ნიმუშების სპილენძჩანაცვლებული მოდიფიცირებული ნიმუშების მიღება ელექტროქიმიური მეთოდით საკმაოდ რთულ ამოცანას წარმოადგენდა, რადგან, როგორც ცნობილია, ფილიფსიტების კრისტალურ სტრუქტურაში სპილენძის, ისევე როგორც სხვა კათიონების შეყვანა, მეტად ძნელია, ვინაიდან, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ფილიფსიტები ხსიათადებთან მაღალი სელექტიურობით ტუტემეტალებისა და, განსაკუთრებით, ამონიუმის კათიონების მიმართ.

ექსპერიმენტის შედეგად მიღებული ფილიფსიტის მოდიფიცირებული ფორმების ქიმიური ანალიზის მონაცემები იხილე ცხრ. 1. ამ ცხრილში მოყვანილია აგრეთვე ჩვეულებრივი არსებული მეთოდით მიღებული ფილიფსიტის სპილენძჩანაცვლებული მოდიფიცირებული ფორმის ქიმიური ანალიზის შედეგები (უნდა აღინიშნოს, რომ არსებული მეთოდით ფილიფსიტის მოდიფიცირებისას გამოყენებული გვქონდა ასევე CuSO_4 -ის 1 N ხსნარი, დამუშავების ხანგრძლივობა 1 სთ-ს შეადგენდა).

ცხრილი 1

ფილიფსიტის მოდიფიცირებული ნიმუშების ქიმიური ანალიზის შედეგები

ნიმუშის დასახელება	Cu-ის კონცენტრაცია, %	შენიშვნა
№30	2,50	ელექტროქიმიური მეთოდით დამუშავებული
№162 ^a	2,50	ელექტროქიმიური მეთოდით დამუშავებული
№162 ^b	2,30	ელექტროქიმიური მეთოდით დამუშავებული
№258 ^a	2,20	ელექტროქიმიური მეთოდით დამუშავებული
№258 ^b	2,05	ელექტროქიმიური მეთოდით დამუშავებული
№366	1,95	ელექტროქიმიური მეთოდით დამუშავებული
№162	1,30	არსებული მეთოდით დამუშავებული

როგორც ცხრ. 1-დან ჩანს, ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებული ფილიფსიტის მოდიფიცირებული ფორმები შეიცავენ სპილენძის კათიონების გაცილებით მეტ რაოდენობას, ვიდრე ჩვეულებრივი არსებული მეთოდით მიღებული ფილიფსიტის მოდიფიცირებული ფორმები.

ამრიგად, ელექტროქიმიური მეთოდი საშუალებას გვაძლევს მივიღოთ სპილენძის ჩანაცვლებული ფორმები უფრო მაღალი ჩანაცვლების ხარისხით, ვიდრე ჩვეულებრივი მეთოდის დროს.

რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი საშუალებას გვაძლევს დავაცენათ, რომ ელექტრული დენის მოდების შემთხვევაში იონმიმოცვლის პროცესში ძირითადად მონაწილეობენ ტუტემეტალების კათიონები და, აგრეთვე იზრდება სამეალენტური რკინის კათიონების რაოდენობა.

ასეწავილი იქნა აგრეთვე ბუნებრივი ფილიფსიტების, როგორც გამოსავალი, ისევე მოდიფიცირებული ფორმების ინფრაწითელი სპექტრები 400-1300 სმ⁻¹ უბანში.

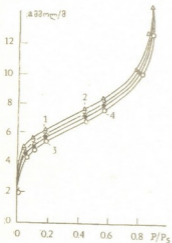
საქართველოს, იტალიისა და გერმანიის ფილიფსიტების ინფრაწითელი სპექტრების შედარებით დავსაყენით, რომ საქართველოს ფილიფსიტი თავისი შთანთქმის ზოლებითა და სპექტრის სახით მეტად მსგავსია გერმანიის საბადოების ბუნებრივი ფილიფსიტებისა [11, 12].

ნიმუში №	დანაწილება %-ში								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
258 ¹	54,94	17,07	2,81	0,32	0,01	2,39	1,63	6,30	6,81
258	57,33	17,17	2,07	1,21	0,05	2,29	1,68	7,45	2,27

შენიშვნა: №258¹ – ელექტროქიმიური მეთოდით მოდიფიცირებული ნიმუში.

შუხუთის (საქართველო) ფილიფსიტის ინფრაწითელ სპექტრში შეინიშნება ყველა ის შთანთქმის ზოლი, რომელიც დამახასიათებელია გერმანიის საბადოს ფილიფსიტისათვის.

მოდიფიცირებული ფორმების ინფრაწითელი სპექტრები არ იძლევა რაიმე განსხვავებას გამოსავალ ნიმუშებთან შედარებით, რაც კიდევ ერთხელ მოუთხოვს იმაზე, რომ მოდიფიცირების პროცესში ცეოლითების, კერძოდ, ფილიფსიტების კრისტალური სტრუქტურა რჩება უცვლელი.



სურ. 1. ბუნებრივი ფილიფსიტისა და სპილენძით მოდიფიცირებული ფორმების წყლის ორთქლის ადსორბციის იზოთერმები 20 °C ტემპერატურაზე.

1. ნიმუში №30-ის სპილენძით მოდიფიცირებული ფორმა (ელექტროქიმიური მეთოდი).
2. ნიმუში №162-ის არსებული მეთოდით მოდიფიცირებული ფორმა.
3. ნიმუში №162-ის ბუნებრივი ფორმა (გამოსავალი).
4. ნიმუში №162-ის სპილენძით მოდიფიცირებული ფორმა (ელექტროქიმიური მეთოდი).

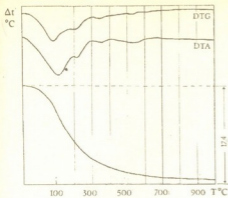
ბუნებრივი ფილიფსიტებისა და მათი სპილენძის მოდიფიცირებული ფორმების ზოგიერთი თვისებების შესწავლის მიზნით მაღალვაკუუმური მიკროსასწორის მეთოდით განსაზღვრულ იქნა მოცემულ ნიმუშებზე წყლის ორთქლის ადსორბცია.

ნიმუშები ვაკუუმირებულია 200°C-ზე სინესტე მერყეობს 13,0–13,8%-ის ზღვრებში. ცდის შედეგები გამოისახებოდა შემდეგი დამოკიდებულებით: $a = f(P/P_s)$, სადა a – ადსორბირებული აირის რაოდენობაა მმოლი/გ, ხოლო P/P_s – შესაბამისი ფარდობითი წნევა.

როგორც მიღებული შედეგებიდან ჩანს (სურ. 1), ყველა შემთხვევაში ადსორბციის იზოთერმას აქვს ბუნებრივი ცეოლითებისათვის დამახასიათებელი ფორმა, ე.ი. დაბალ წონასწორულ წნევებზე ($P/P_s=0,1$) მათ შეესაბამება ადსორბციის მაღალი მნიშვნელობა.

წყლის პოლარული მოლეკულები შედარებით ადვილად (დიამეტრი – 0,27 ნმ) აღწევენ რა ფილიფსიტის მიკროფორებში, ადსორბირდებიან იონ-დიპოლური ურთიერთქმედებით აქტიურ ცენტრებზე, რომლებსაც ძირითადად წარმოადგენენ ალუმოსილიკატური ჩონჩხის ქარბი უარყოფითი მუხტის მაკონპენსირებელი კათიონები.

წყლის ორთქლის ადსორბცია გამოსავალ ფილიფსიტზე და მისგან მიღებულ

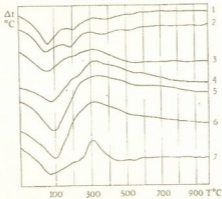


სურ. 2. ბუნებრივი ფილიფსიტის დერივატოგრაფია.

10 გრად/წთ სიჩქარით, ეტალონად აღებული იყო თერმოინერტული.

ბუნებრივი ნიმუშების გამოსავალი ფორმების DTA მრუდეზე (სურ. 2) აღრიცხული სამი ენდოფექტი 120, 240 და 380°C-ზე დაკავშირებულია დეჰიდრატაციის პროცესთან. წყალი იყარგება 50-400°C ტემპერატურულ ინტერვალში. წყლის საერთო დანაკარგია №162 ნიმუშისათვის 17,4%, ხოლო №30 ნიმუშისათვის - 16,0%.

მაღალტემპერატურული (~530°C) დაბალი ინტენსივობის ენდოფექტი სავარაუდოა, რომ განპირობებულია მინარევებით, რამდენადაც ეს ეფექტი ფილიფსიტებისათვის დამახასიათებელი არ არის. მოდიფიცირებული ნიმუშების



სურ. 3. - ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ფილიფსიტების DTA მრუდები:

1. ნიმუში №162 - გამოსავალი
2. ნიმუში №30 - გამოსავალი
3. არსებული მეთოდით მოდიფიცირებული ფორმა, ნიმუში №162
4. ნიმუში №162-ის წყალბადური ფორმა (მეფიცი დაამუშავებული)
5. სპილენძის კათიონებით მოდიფიცირებული - დამუშავებული წყალბადური ფორმა.
6. ნიმუში №30-ის სპილენძის კათიონებით მოდიფიცირებული ფორმა.
7. ნიმუში №30-ის სპილენძის კათიონებით მოდიფიცირებული ფორმა (ელ. ქიმ. მეთოდით).

DTA მრუდეზე შესამე (~370°C) ენდოფექტი აღარ აღირიცხება, ხოლო მკერ-
რე ენდოფექტის (~240°C) ინტენსივობა შემცირებულია. ნიმუშების №162^o
და №162^o თერმოგრამები აბსოლუტურად იდენტურია, ასევე ერთნაირია მათი
ნიმუშისათვის წონის საერთო დანაკარგი, რაც შეადგენს 17,2%-ს.

როგორც თერმოგრამებიდან ჩანს, 6 და 7 მრუდეების შესაბამის ნიმუშებს
320°C ტემპერატურაზე დამუშავებისას უჩნდებათ ეგზოპეკტები. ეს ეფექტი შეიძ-
ლება დაკავშირებული იყოს იმ სტრუქტურულ ცვლილებასთან, რასაც შესაძ-
ლებელია ადგილი ჰქონოდა ამ ნიმუშების დამუშავების პროცესში. წონის დანა-
კარგი 6 მრუდის შესაბამისი ნიმუშისათვის შედარებით დაბალია და შეადგენს
16,5%-ს (17,4-დან). აღნიშნული ეგზოფექტი უფრო მკვეთრად და უფრო მა-
ღალი ინტენსივობით აღირიცხება 7 მრუდზე. მისი შესაბამისი ნიმუშისათვის
წონის დანაკარგი შესამჩნევად შემცირებულია და შეადგენს 13,0%-ს (16,0%-
დან) სურ. 3.

ამრიგად, როგორც სურათზე მოცემული მრუდეებიდან ჩანს, სპილენძით მო-
დიფიცირებული ფორმები ხასიათდებიან უმნიშვნელო ეგზოპეკტით, მაშინ, რო-
დესაც ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებული სპილენძის ფორმის ნიმუში
(მრუდი 7) ხასიათდება საკმაოდ ინტენსივობის მქონე ეგზოპეკტით, რაც მიუთი-
თებს მის კრისტალურ სტრუქტურაში გარკვეული ცვლილებების არსებობაზე
ნიმუშის დამუშავების პროცესის შედეგად, რაც განაპირობებს ამ ნიმუშის თერ-
მოსტაბილობის ზრდას სხვა ნიმუშებთან შედარებით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და
ორგანიული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 28.11.1998

Г.В. ЦИЦИШВИЛИ, Г.В. МАЙСУРАДЗЕ, Л.Г. ШАМАНАУРИ,
М.Н. БУРДЖАНАДЗЕ, Д.С. ЧИПАШВИЛИ, Т.В. ШАРАШЕНИДЗЕ,
Н.И. ГОГОДЗЕ

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ ФИЛЛИПСИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ШУХУТИ (ГРУЗИЯ)

Резюме

Изучены модифицированные формы природного филлипсита. Мо-
дифицирование осуществляется по методике, которая была разработа-
на нами ранее. Было изучено влияние внешних факторов на структуру
кристаллической решетки цеолита (филлипсита). Появление экзопиков
в термограммах модифицированных форм филлипсита указывает на оп-
ределенные изменения в структуре филлипсита с сохранением кристал-
лической структуры цеолита.

PREPARATION OF THE MODIFIED FORMS OF SHUKHUTI (GEORGIA) PHILIPSITE AND INVESTIGATION OF THEIR PROPERTIES

Summary

The modified forms of natural philipsite are studied. The modification was performed by the method developed by us earlier. The application of this method was caused by the necessity of determining the effect of external factors on the structure of the phillipsite crystal lattice. Exopeaks in the thermograms of the modified forms of phillipsite indicate definite changes in the phillipsite structure with the zeolite crystal structure remained unchanged.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Shervan I.D., Ross R.I., Linde W.* Phillipsite-Gismondine, Molecular sieve Zeolites for ammonium Ion Exchange, Fourth Inter. Conf. on Molecular Sieves, Chicago, 1977, p. 85-95.
2. *Shibue J.* Clays and Clay Minerals, 1981, v. 29, p. 397-402.
3. *Kuhe G.H.* Synthetic phillipsite-Amer. Mineral., 1969 v. 54, 11, p. 1448-1454.
4. *Barrer R.M., Munday B.M.J.* Amer. Chem. Soc., 1974, A 18, p. 2904-2906.
5. *Схиртладзе Н.И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: ТГУ 1991, с. 111-121.
6. *Челищев И.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.А.* Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988, с. 129.
7. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Майсурадзе Г.В., Лангерашвили Л.Я.* Авт. свидетельство №582201, 1974, 5, И. №44, 30.11.77 г.
8. *Майсурадзе Г.В., Гвахария В.Г., Кобаладзе Е.В.* Сообщ. АН ГССР, 1979, 5, 2 с. 169.
9. *Kowalek S., Stukowski A, Wanierowiz Z.* React. Catal., Lett., 1979, v. 12 2, 151-156.
10. *Майсурадзе Г.В., Цицишвили Г.В., Кекелия Д.В., Долидзе Л.Д., Меладзе К.Г.* Известия АН ГССР, серия химич., 1978, т. 2, с. 129-134.
11. Atlas of I.R. spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Oxford-New York, 1976, p. 297-298.
12. *Farmer V.C.* The I.R. Spectra of minerals. London, 1974, p. 979.



O. GOGOLIN, G. MSHVELIDZE, E. TSITSISHVILI, O. BAKRADZE, M. DJANELIDZE, V. EDILASHVILI, T. SHENGELIA, C. KLINGSHIRN

OPTICAL PROPERTIES OF CuI NANOCRYSTALLITES EMBEDDED IN ALUMINABOROSILICATE HOST NETWORK STRUCTURES

Introduction

The Cooper Halides compounds are the model semiconductors for the investigation of exciton, biexciton and polariton properties. Whereas great scientific efforts have been made to study the basic properties of such compounds as CuCl and CuBr, the information about CuI (both for bulk and QDs) is rather poor. It is related with its polymorphic structure and difficulties to obtain the monophase samples. To get a better understanding of the problems related with CuI QDs, we describe briefly some features of bulk CuI crystals.

At normal pressure CuI has three known modifications [1]. Up to 643°K the stable modification has zincblende lattice (γ -CuI). From 643°K to 703°K the stable modification has wurtzite lattice (β -CuI), and above 703°K the material crystallizes in a α -phase. Plus there is a hexagonal layer structure at room temperature similar to the wurtzite lattice but with a different layer sequence [2]. The optical properties of bulk CuI films have been investigated by several authors [3], [4], [5]. The features of exciton spectra in CuI films strongly depend on the way of their preparation: substrate temperature, thickness and annealing time and temperatures. The spectra of films evaporated at high substrate temperature consist from peaks labeled Z_{12} (mainly splitted by internal strain) and Z_3 , both attributed to the cubic γ -CuI. Additional peaks W_1 , W_2 , W_3 are attributed to the wurtzite structure β -CuI with a crystal field splitting of the W_1 - W_2 doublet of 0.048 eV. The CuI films evaporated at room temperature do not show the W_1 , W_2 and W_3 peaks. Instead the strong H_1 - H_2 doublet and H_3 peak appear. Those peaks are due to the presence of the hexagonal layer structure. The splitting of the H_1 - H_2 doublet is about 0,1 eV. For the exciton peaks Cardona's notation is used [3].

The exciton spectra of CuI QDs also reveal the polymorphic structure, which will be discussed below.

Fabrication of CuI-doped glasses

Based on our experience in producing photochrom glasses, the sodium aluminaborosilicate host matrix was chosen. Usually, the glass constituents consist of two main components, the network former and the network modifier ions. The oxides (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3) determine the structural network of the amorphous solid glass. The variation of the composition of the glass



network formers permits to vary the melting and the glass transition temperature. In the case of CuI-doped glasses, for which the semiconductor component have low melting point - 605°C the glass transition temperature was chosen in the range 650°C - 750°C .

The addition of a large and small charged metal modifier ions loosens the network and determines the viscosity and diffusion velocity of ions in the glass.

The glasses with CuI QDs were prepared from certified grade reagent (in wt.%) SiO_2 - 51,54; B_2O_3 - 25,7; Al_2O_3 - 7,2; Sb_2O_3 - 0,31; Na_2O - 13,4; K_2O - 1,03; CuI - 0,82, and KI - 1,0.

The batches were molten in Al_2O_3 crucibles at temperature ranging from 1300 - 1500°C for 2-4 hours a furnace. To prevent the losses of Cu in a reducing atmosphere and its precipitation on the bottom of the crucible in the metallic form as well as that of I, because of their high volatility in oxidizing condition, the melting process was carried out in neutral atmosphere. The melt was rapidly quenched by pouring onto a cooper plate, resulting in a clear glass sheets. Several melts were prepared and subjected to different annealing processes, varying temperatures and exposure times.

Optical properties of CuI QDs

In this section we discuss the optical properties of CuI-doped glasses. First note, that the optical spectra of CuI QDs embedded in a glass matrix, contain, as in bulk material lines related to different crystal structures. The features of these different lines depend on the glass composition, as well as on the annealing time and temperature. Some various absorption spectra for CuI QDs are depicted in Fig. 1-3. One can see that the spectrum presented in Fig. 1 is similar to the one in bulk CuI. It consists of two peaks Z_{12} and Z_3 related with cubic phase, as well as of peaks H_1 and H_2 due to the hexagonal structures. On the other hand, Fig. 2 shows that it is possible to obtain the QDs with almost pure hexagonal structure (sample a), as well as with cubic structure (sample c). For comparison, the case of coexistence of QDs with cubic and hexagonal structure is again shown (sample b). However, the growth conditions to obtain monophase samples require further careful investigations.

In Fig. 3 typical absorption spectra are shown for CuI QDs treated at different annealing time. One can see that the exciton lines shift to the high energy with decreasing of QDs size (i.e. for shorter annealing time). Unfortunately, the obtained samples are not very homogeneous and transmission electron microscopy (TEM) investigations do not give a possibility to obtain the size distribution of QDs with a high accuracy. Therefore, we compare the experimentally obtained shifts of the exciton lines with the theoretical values in order to estimate the average radius of QDs.

We discuss now the properties of the absorption spectra for CuI QDs presented in Figs. 1 and 3. Consider first Fig.3 where the shifts of Z_{12} lines from their bulk position (3.06 eV) [6] change between 60 and 80 meV. This means that the shifts are of the order of exciton binding energy $E_{ex} = 58$ meV

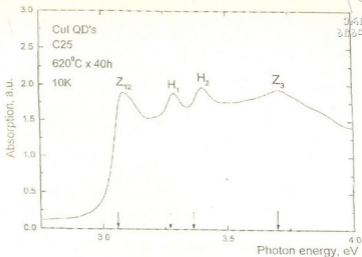


Fig. 1. Linear absorption spectra for CuI-doped glass containing cubic and hexagonal QDs. The positions of cubic and hexagonal excitons in bulk crystals are shown by arrows.

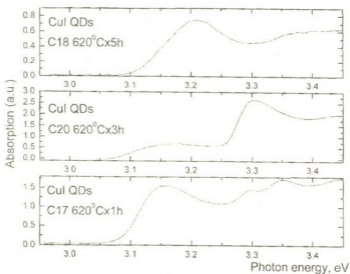


Fig. 2. Linear absorption spectra for CuI-doped glasses with QDs of different crystal phases: a)-QDs with mainly hexagonal structures, b) -both, cubic and hexagonal QDs, c)-QDs with cubic structure.

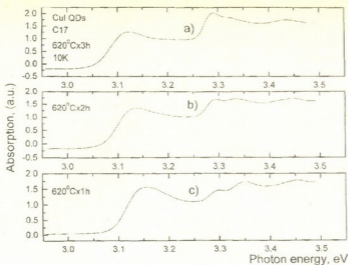


Fig. 3. Linear absorption spectra for CuI-doped glasses. They have been annealed for different times at the same temperature.

[6] and hence, in this case the confinement regime is close to the intermediate one.

It is known, that the region of an intermediate confinement is well described by the model of a donor-like exciton, if the electron mass is much smaller than the hole mass [7]. In this case the motion of the electron is confined and the hole is situated close to the center of the QDs. The model of a donor-like exciton is valid for QDs radii $a_c < \bar{R} < 3a_e$, where a_e is an electronic Bohr radius. In Ref. [7] the exciton ground state energy is evaluated by the variational method with a trial wave function and the blue shift of Z_{12} -line is calculated as function of the microcrystal size. Using these results we find that the average radii are $\bar{R} = 1.9$ nm (for sample a), $\bar{R} = 1.8$ nm (for sample b) and $\bar{R} = 2.67$ nm (for sample c).

It is well known that the experimental study of the blue shifts of the exciton lines in the dependence on the QDs size together with a theoretical description is one of the possible sources to obtain some information about the band parameters in bulk crystals. Note, that such information for a cubic crystals of CuI, as well as for a hexagonal CuI is not very rich (see [6]). There are the following data for cubic CuI crystals: the excitonic binding energy is $E_{ex} = 58$ meV, the spin-orbit is $\Delta_{so} = 630$ meV, the excitonic radius is $a_{ex} = 16 \text{ \AA}$, the electron mass is $m_e = 0.33 m_0$ and there are two difference values for the hole mass $m_0 = 1.4 m_0$ and $m_v = 2.3 m_0$. For the hexagonal layered modification of CuI crystals the translational masses for the H_1 - and H_2 -excitons are reported in our previous paper [8]: $M_{H_1} = 3.7 m_0$ and $M_{H_2} = 2.3 m_0$. Using our experimental data below we obtain the translational masses for the Z_{12} - and Z_3 -excitons. In order to do this we again consider now the absorption spectrum of relatively large QDs of Fig. 1. This Fig. 1 shows that the blue shifts of

Z_{12} - and Z_3 -excitons are equal to $\Delta E_{Z_{12}}=20$ meV and $\Delta E_{Z_3}=13$ meV, i. e. they are smaller than the exciton binding energy E_{ex} . This means, that we have either intermediate or weak confinement regime. Since the intermediate confinement is governed by the quantization of the motion of the electron, the shifts of Z_{12} - and Z_3 -excitons are for this case independent of the hole mass and, thus, are the same. For this sample, however, as follows from Fig. 1, the shift of the Z_3 -exciton is significantly smaller than the shift of the Z_{12} -exciton. Therefore one can assume that we have rather a weak confinement and that the size quantization of excitons as a whole takes place. Below we try to describe the main features of the absorption spectra in Fig. 1 in the framework of a weak confinement. Note, that in the bulk CuI crystals the exciton binding energy E_{ex} is much less than the spin-orbit splitting Δ_{so} . Therefore in describing our experiment it is reasonable to consider the valence subbands Γ_7 and Γ_8 independently. In this case and in the limit of a weak confinement the spectral position of the Z_3 -line as a function of the average size \bar{R} is described by the following expression:

$$\hbar\omega_{Z_3} = E_g + \Delta_{so} - E_{ex} + \Delta E_{Z_3}, \quad (1)$$

where the confinement energy [9]

$$\Delta E_{Z_3} = 0,67\pi^2 \frac{\hbar^2}{2M_{Z_3}\bar{R}^2}. \quad (2)$$

As follows from Eq. (2) the shift ΔE_{Z_3} is determined by the exciton translational mass M_{Z_3} . The numerical factor results from the averaging over the distribution function of the partial sizes.

The confinement energy for Z_{12} -exciton is written as follows [9]:

$$\Delta E_{Z_{12}} = 0,67\pi^2 \frac{\hbar^2}{2M_h\bar{R}^2} (\phi^{3,2})^2 \quad (3)$$

where M_h is the translational mass of the "heavy" exciton and ϕ is a root of the transcendental equation cited in Ref. [9]. The root value depends on the ratio of the "light" exciton mass M_l to the "heavy" exciton mass M_h . In terms of the Luttinger parameters $\tilde{\gamma}_1$ and $\tilde{\gamma}_2$ for the exciton bands the translational masses are written as follows:

$$M_{Z_3} = \frac{m_0}{\tilde{\gamma}_1}, \quad M_l = \frac{m_0}{\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_2}, \quad M_h = \frac{m_0}{\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_2}. \quad (4)$$

As follows from Eqs. (2) and (3), the ratio of the shifts for the Z_{12} - and Z_3 -lines is of the form:

$$\frac{\Delta E_{Z_{12}}}{\Delta E_{Z_3}} = \frac{\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_2}{\tilde{\gamma}_1} \varphi \left(\frac{\tilde{\gamma}_1 - 2\tilde{\gamma}_2}{\tilde{\gamma}_1 + 2\tilde{\gamma}_2} \right) \quad (5)$$

i. e. it is independent on the size of the quantum dots and is governed only by the ratio of the exciton-band parameters $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1$. From the experimental data

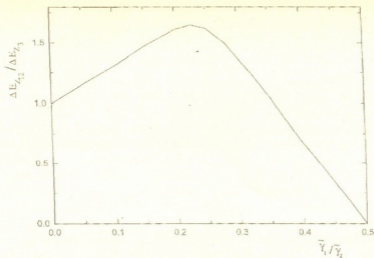


Fig. 4. Dependence of the ratio shift of the exciton absorption lines Z_{12} and Z_3 on the value $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1$ from Ref. [9].

presented in Fig.1 follows that the ratio is $\Delta E_{Z_{12}}/\Delta E_{Z_3} \approx 1,54$. A theoretical plot of the dependence of the ratio $\Delta E_{Z_{12}}/\Delta E_{Z_3}$ on the value $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1$ is given in Ref. [9] and is repeated in Fig.4. Fig 4 shows that the value $\Delta E_{Z_{12}}/\Delta E_{Z_3} \approx 1,54$ corresponds either to $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1 \approx 0,16$ or $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1 \approx 0,26$. As noted above, the following data on the translational mass are reported: $M = m_e + m_v = 1,7m_0$ or $M = 2,6m_0$ [6]. It is, probably, reasonable to assume that the smallest value of these masses corresponds to an average translational mass of the Z_{12} -exciton, i.e. $M = (M_1 + M_b)/2$. Then, using Eq. (4) and the ratio $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1 \approx 0,16$ or $\tilde{\gamma}_2/\tilde{\gamma}_1 \approx 0,26$, one obtains that the Luttinger parameters are $\tilde{\gamma}_1 \approx 0,73 \pm 0,07$ and $\tilde{\gamma}_2 \approx 0,15 \pm 0,05$ and the translational masses are: $M_{Z_3} = (1,4 \pm 0,1)m_0$, $M_b = (2,4 \pm 0,2)m_0$ and $M_1 = (1 \pm 0,2)m_0$. Now the expressions (2) or (3) together with the experimental values for the shift energies can be used to determine the average size of crystallites from a cubic CuI in sample on the Fig.1. Thus, we obtain that it is $\bar{R} = 3.8\text{nm}$.

Consider now the other two absorption lines, labeled as H_1 - and H_2 - lines, see Fig.1. The shifts of these lines with respect to the bulk position are $\Delta E_{H_1} = 29\text{ meV}$ and $\Delta E_{H_2} = 49\text{ meV}$, i.e. they are larger than the shifts of the Z_{12} - and Z_3 -lines. It is reasonable to assume that the H_1 - and H_2 -excitons have the same binding energies as the Z_{12} - and Z_3 - excitons, because of the small electron mass and, thus, their translational masses are also large. It means, however, that the average size of the hexagonal crystallites in our sample are smaller than the cubic ones, because of the large shift. Probably, the growth



of the hexagonal QDs is more difficult as the cubic crystallites. Therefore, at short annealing the hexagonal and cubic QDs have the close sizes, but at a long time of the annealing the former are smaller. In Ref. [8] the optical transmission spectra of CuI microcrystals with relative small average sizes

$\bar{R}=20\text{\AA}$ and $\bar{R}=16\text{\AA}$, of the order of the exciton radius, have been investigated. The following values for the translational masses of the H_1 - and H_2 -excitons were obtained: $M_{H_1}=3,7m_0$ and $M_{H_2}=2,3m_0$. Note, that these results are found with a formula similar to the expression (2) and under assumption of equal sizes for the hexagonal and cubic QDs. The expression (2) describing a weak confinement regime is, however, at the limit of its validity at the average size $R \sim a_{ex}$. Besides, the averaging on the size distribution was not taken into account. If we take the corresponding numerical factor which is equal to 0,67, we find that the masses are $M_{H_1}=2,5m_0$ and $M_{H_2}=1,5m_0$. Then, using for the shifts of the H_1 - and H_2 - lines Eq. (2) with these values for the translational masses, we obtain that the average size of the hexagonal crystallites is $\bar{R}=19\text{\AA}$, i. e. twice smaller than the size of the cubic QDs. One can try to estimate the translational masses M_{H_1} and M_{H_2} as follows. Let us suppose that the hexagonal layered CuI crystals can be considered as a cubic phase under uniaxial deformation. Then, the transversal and longitudinal masses in the H_1 - and H_2 - exciton bands are equal [10]:

$$M_{\parallel} = \frac{m_0}{\tilde{\gamma}_1 \mp 2\tilde{\gamma}_2}, \quad M_{\perp} = \frac{m_0}{\tilde{\gamma}_1 \pm \tilde{\gamma}_2}, \quad (6)$$

where the upper sign corresponds to the H_1 -band and the down sign to the H_2 -band. Using the value for the Luttinger parameters $\tilde{\gamma}_1$ and $\tilde{\gamma}_2$ obtained above, we find that $M_{\parallel H_1} \approx (2,35 \pm 0,15)m_0$, $M_{\perp H_1} \approx (1,15 \pm 0,15)m_0$, $M_{\parallel H_2} \approx (1 \pm 0,1)m_0$ and $M_{\perp H_2} \approx (1,7 \pm 0,1)m_0$. Thus the translational masses which are defined, evidently, by the largest masses are $M_{H_1} \approx 2,3m_0$ and $M_{H_2} \approx 1,7m_0$. These values are close to the experimental values $M_{H_1} \approx 2,5m_0$ and $M_{H_2} \approx 1,5m_0$ given above.

We have also investigated the luminescence spectra of the prepared CuI-doped glasses. As a source of the excitation the light of high-pressure mercury lamp was used.

One of universal features of the spectroscopy of QDs irrespectively of the preparation methods and materials, is the red shift of the emission relative to the absorption. If one excites a sample with sufficiently high energy photons above the band edge of the smallest dots (global excitation), the dots of all sizes will be excited. In this case one obvious reason for the red shift of luminescence is the existence of the residual size distribution of QDs in the sample. The other reason is the phonon-electron coupling, the strength of which is determined by the so-called Huang-Rhys factor S . This factor reflects the ratio of intensities of one-phonon line to zero-line. For $S < 1$, the maximum of the envelope of overall phonon replicas is situated near the zero-phonon line. In the case $S > 1$ the phonon satellites are stronger in their intensity compared to the zero-phonon line and the maximum of the envelope

lope shifts to lower frequency for phonon emission. The difference between the maximum of emission and absorption, the so-called Stokes shift, is given by

$$\Delta_{\text{Stokes}} = 2S\hbar\omega_{\text{LO}} \quad (7)$$

and line broadening due the phonon coupling is given by

$$\Delta_{\text{FWHM}} = \hbar\omega_{\text{LO}} 2\sqrt{S} \quad (8)$$

If other homogeneous or inhomogeneous broadening mechanisms are also present, and in the case of QDs they are there, one may not see the phonon replica structure resolved, but only their overall envelope.

In Fig. 5 the luminescence and absorption of one sample of CuI QDs are depicted with pronounced cubic and hexagonal structures in absorption. We assume, that two peaks in the luminescence spectrum, labeled as C and H, belong to the luminescence of cubic and hexagonal QDs, respectively. We have estimated the Huang-Rhis factor S from the experimentally measured red shift between emission and absorption for cubic QDs. For the phonon energy in bulk CuI $\hbar\omega_{\text{LO}} = 19$ meV [6] the result is depicted in Fig. 6. One sees, that the factor S increases with decreasing QD radii (i.e. with increasing of confinement energy) and reaches value around $S = 3,3$ for smallest dots. The large value of this factor reflects the existence of additional inhomogeneous broadening mechanisms. Note, that the values of S estimated from FWHM are systematically much larger.

Unfortunately, the quantum yield of luminescence from CuI QDs is small, because of the existence of deep traps. Besides the luminescence in the exci-

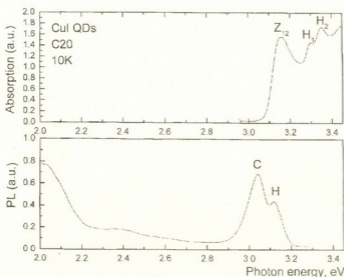


Fig. 5. Linear absorption and global luminescence for CuI-doped glass with cubic and hexagonal QDs. C and H peaks correspond to cubic and hexagonal QDs respectively. The luminescence in the red part of spectrum is due to the deep traps.

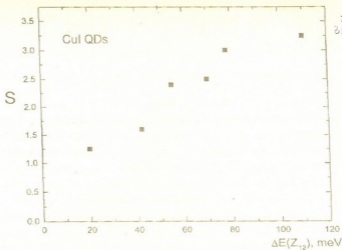


Fig. 6 The Huang-phys parameter estimated from the absorption versus luminescence shift for cubic CuI QDs as a function of the confinement energy.

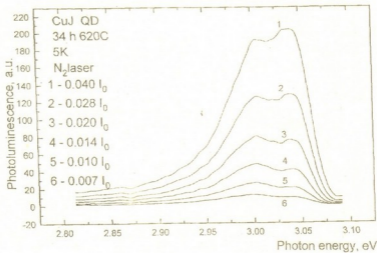


Fig. 7. Intensity dependent measurements of the luminescence for CuI QDs with the average radius 4,0 nm. I₀=1 MW/cm².

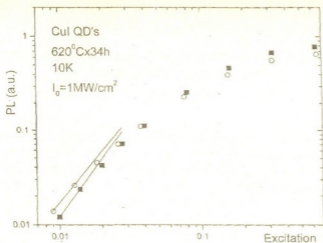


Fig. 8. The dependence of the luminescence intensity on the excitation intensity for the low energy (open circles) and high energy peaks (solid squares) for CuI QDs with the average radius 4,0 nm.

ton region, the samples reveal strong emission in the red part of the spectrum (see Fig. 6). We were unable to apply the methods of selective spectroscopy to the investigation of the fine structure of the emission spectra. This experiment will be very interesting, because of the rich exciton spectra in CuI QDs, using an appropriate dye-laser.

Fig. 7 shows the evolution of the luminescence of the sample with CuI QDs of average radius of 4 nm for increasing excitation intensity I_{exc} with nanosecond UV pulses from a N_2 -laser (3.679 eV). The relative intensities of the two bands change slightly with I_{exc} . The emission increases first slightly superlinear with I_{exc} and then tends to saturation (Fig. 8). The reason for this behavior is, probably, the formation of the two pair states - biexcitons.

**მინის მატრიცაში მოთავსებული CuI ნანოკრისტალების
ოპტიკური თვისებები**

რეზიუმე

ჩვენ გაცნობებთ მინის მატრიცაში CuI ნანოკრისტალების, (კვანტური წერტილების) მიღებისა და მათი წრფივი და არაწრფივი ოპტიკური თვისებების შესწავლის შესახებ. ოპტიკურ სპექტრებში დაიშვრება როგორც კუბური, ასევე ჰექსაგონალური სტრუქტურებისათვის დამახასიათებელი ექსიტონური ხაზები.

ხაზების სპექტრალური მდებარეობიდან და ნანოკრისტალების განაწილებიდან სიდიდის მიხედვით, სუსტი კონფაიშენტის მიახლოებაში განსაზღვრულია ტრანსლიაციური მასები Z_{12} და Z_3 ექსიტონებისათვის. განსაზღვრულია ასევე Z_{12} ექსიტონური ზონის ანიზოტროპია (ლატინჯერის ექსიტონური პარამეტრები).

მაღალი ოპტიკურ აღზნების პირობებში N_2 ლაზერის საშუალებით მიღებულია დადასტურება ორწყვილი მდგომარეობების-ბიექსიტონების წარმოქმნის შესახებ.

О. ГОГОЛИН, Г. МШВЕЛИДЗЕ, Е. ЦИЦИШВИЛИ, О. БАКРАДЗЕ,
М. ДЖАНЕЛИДЗЕ, В. ЭДИЛАШВИЛИ, Т. ШЕНГЕЛИЯ,
К. КЛИНГСХИРН

**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛОВ CuI,
ПОМЕЩЕННЫХ В СТЕКЛЯННУЮ МАТРИЦУ**

Резюме

В данной работе сообщается о получении нанокристаллов CuI в стеклянной матрице и об их линейных и нелинейных оптических свойствах. Спектры поглощения нанокристаллов обнаруживают ярко выраженные экситонные пики как кубической, так и гексагональной кристаллической фазы. В приближении режима слабого конфаишента определены трансляционные массы Z_{12} и Z_3 экситонов, анизотропия зоны Z_{12} экситона (экситонные параметры Латтинджера). При высоких уровнях оптического возбуждения азотным лазером получены свидетельства об образовании в нанокристаллах связанных экситонных состояний биекситонов.



1. *S. Miyake, S. Noshino, S. Takenaka* 1952, J. Phys. Soc. Jap., 7, 19.
2. *R. Kurdumova, R. Baranova*. Sov. Phys. Cryst., 1961, 6, 318.
3. *M. Cardona*. Phys. Rev., 1963, 129, 69.
4. *L. Aglev, V. Miloslavski, I. Shklarevski* Sov. St. Comm., 1974, 15, 1861.
5. *T. Sauder, A. Daunois, J. L. Deiss, J. C. Merle* Sol. St. Comm, 1984, 51, 323.
6. *Landolt-Brnstein*. New Series, Group III, Vol. 17 b, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
7. *A. I. Ekimov, Al. L. Efros, M. G. Ivanov, A. A. Onushchenko, S. K. Shumilov*. Solid State Commun., 1989, 69, 565.
8. *O. Gogolin, Yu. Berosashvili, al* Semicond. Sci. Technol., 1991, 6, 401.
9. *A.I. Ekimov, A. A. Onushchenko, A. G. Phyukhin, Al. L. Efros* Zh Eksp. Teor. Fiz., 1985, 88, 1490, Sov. Phys. JETP, 1985, 61, 891.
10. *G. L. Bir, G. E. Pikus*. Symmetry and Strain-Induced Effects in Semiconductors, Keter, Jerusalem, 1974.

შპს 541.128:542.947.

ი. ელილავშილი, ს. ჩიკვილაძე, ლ. თოფურაძე, რ. ახობაძე,
 თ. ბაბუნია

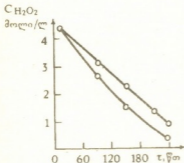
ციკლოპექსენის კატალიზური ეპოქსიდირების რეაქციის პირობების და კინეტიკური განოწმობის კვლევა

ნაშრომში წარმოდგენილია ციკლოპექსენის ეპოქსიდირების შედეგების მიღების პირდაპირი და მცირესტადიანი მეთოდების შემუშავების მიზნით ჩატარებული კვლევების შედეგები.

ციკლოპექსენის ეპოქსიდირების პროცესის განხორციელების ოპტიმალური პირობების დადგენის მიზნით შესწავლილია სხვადასხვა ფაქტორების (კატალიზატორის კონცენტრაცია, მორეაგირე ნივთიერებათა თანაფარდობა, კატალიზატორისა და H_2SO_4 -ის თანაფარდობა და სხვ.) გავლენა მიზნობრივი პროდუქტების გამოსავლიანობაზე.

ციკლოპექსენის ეპოქსიდირება ხორციელდება სამყელა რეაქტორში მუდმივი ტემპერატურის ($70^\circ C$) პირობებში [1,2]. გამხსნელად გამოყენებული იყო აცეტონიტრილი, მაიპოქსიდირებელ აგენტად – წყალბადის ზეჟანგი. კატალიზატორებად შერჩეული იყო მოლიბდენის მჟავა – H_2MoO_4 და ამონიუმის პარამოლიბდატი – $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ [3]. ამონიუმის პარამოლიბდატის გამოყენების შემთხვევაში მჟავა არის შესაქმნელად ემატებოდა გოგირდმჟავა: ერთი მოლი ამონიუმის პარამოლიბდატი სამ მოლ გოგირდმჟავასთან ურთიერთქმედებისას წარმოქმნის შვიდ მოლ $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ -ს. აღნიშნულის გათვალისწინებით ეპოქსიდირების პროცესის ერთნაირ პირობებში ჩატარების მიზნით სარეაქციო არეში შეგვავადა ამონიუმის პარამოლიბდატის 1/7 მოლური წილი ერთ მოლ მოლიბდენის მჟავაზე გადაანგარიშებით.

წყალბადის ზეჟანგის და ციკლოპექსანდიოლის კონცენტრაცია ნარევეთა ისაზღვრებოდა შესაბამისად იოდომეტრული და ქრომატოგრაფიული მეთოდების გამოყენებით [1,2].



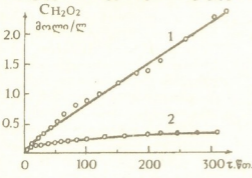
ნახ. 1. წყალბადის ზეჟანგის კონცენტრაციის ცვლილება დროში $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ (1) და $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (2) თანაობისას

წყალბადის ზეჟანგის ხარჯვა მოლიბდენის მჟავის და ამონიუმის პარამოლიბდატის თანაობისას. ნახ. 1 მოყვანილი მონაცემების საფუძველზე შესაძლებელია დავასკვნათ, რომ ორივე კატალიზატორის აქტივობა პრაქტიკულად ერთნაირია, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ H_2MoO_4 და ამონიუმის მარილი წყალბადის ზეჟანგთან რეაქციაში წარმოქმნის ზემოლიბდენ-მჟავას – H_2MoO_5 , რომელიც ციკლოპექსენის ეპოქსიდირების რეაქციაში მონაწილეობს როგორც კატალიზა-



ტორი. H_2O_2 -ის ხარჯვის შედარებით მცირე სიჩქარე, ამონიუმის მარილის გამოყენების შემთხვევაში (ნახ. 1, მრუდი 2), შესაძლოა აიხსნას მარილსა და მეთილენის შორის მიმოცვლის რეაქციის არასრული მიმდინარეობით, რაც განაპირობებს H_2MoO_4 -ის შედარებით დაბალ კონცენტრაციას სარეაქციო არეში. სელექტურობა ორივე ექსპერიმენტში პრაქტიკულად ერთნაირია.

აღნიშნული ორი კატალიზატორიდან ერთ-ერთის შერჩევასას გასათვალისწინებელია შემდეგი გარემოება: სასაქონლო H_2MoO_4 -ს ახასიათებს შედარებით დაბალი კატალიზური აქტივობა, ვიდრე უშუალოდ ამონიუმის მარილიდან მიღებულ მოლიბდენის მჟავას, მაგრამ ამ უკანასკნელის მისაღებად საჭიროა ცალკე დანადგარი და ამასთანავე კონცენტრირებული გოგირდმჟავა, რაც ართულებს პროცესის განხორციელებას.

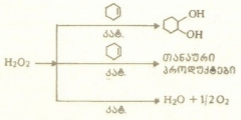


ნახ. 2. წყალბადის ზეჟანგის გარდაქმნა ციკლოპექსენის თანაობისას (1) და მის გარეშე (2).

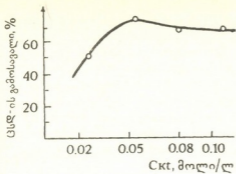
ციკლოპექსენის ეპოქსიდირების პროცესში H_2O_2 -ის გარდაქმნების შესაძლო მიმართულების შესწავლის შედეგად დადგენილ იქნა, რომ სარეაქციო არეში შეყვანილი წყალბადის ზეჟანგის 60-70% რეაქციის პირობების შესაბამისად იხარჯება ციკლოპექსანდიოლ-1,2 (ცვლ) -ის წარმოქმნაზე, დაახლოებით 20% - თანამდე პროდუქტების - ძირითადად კარბონმჟავების - წარმოქმნაზე, რასაც ადასტურებს H^+ იონების კონცენტრაციის 4-5-ჯერადი ზრდა რეაქციის მიმდინარეობისას. მჟავური პროდუქტების წარმოქმნაში მო-

ნაწილეობას უნდა ღებულობდეს ცვლ-ის მოლეკულები (ნახ. 2), რადგან ამავე პირობებში ცვლ პრაქტიკულად არავითარ გარდაქმნებს არ განიცდის. მიღებული მონაცემების ანალიზი ადასტურებს, რომ H_2O_2 -ის საწყისი რაოდენობის ~10% იშლება არამიზნობრივად - რეაქციაში მონაწილეობის გარეშე.

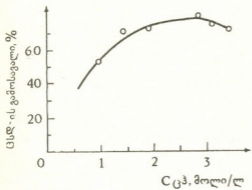
ამგვარად, ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით, წყალბადის ზეჟანგის მონაწილეობა ცვლ-ის ეპოქსიდირების პროცესში შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი ზოგადი სქემით:



იმ ფაქტორთა გამოსავლენად, რომლებიც ამუხრუჭებენ თანაური პროდუქტების წარმოქმნას, ჩატარებული იყო რიგი ექსპერიმენტებისა, რომლის დროსაც ვცვლიდით კატალიზატორის კონცენტრაციას, რეაგენტების თანაფარდობას, H_2O_2 -ის მიწოდების სიჩქარეს და სხვა.



ნახ. 3. ცელოქსანდიოლ - 1,2-ის გამოსავლის დამოკიდებულება კატალიზატორის კონცენტრაციაზე.



ნახ. 4. ცელოქსანდიოლ - 1,2-ის გამოსავლის დამოკიდებულება ცელოქსენის საწყის კონცენტრაციაზე.

ლი კონფიგურაცია, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ უნდა არსებობდეს ოპტიმალური თანაფარდობა რეაქციაში მონაწილე რეაგენტებს (Cკვ, H₂O₂, გამხსნელი, კატალიზატორი) შორის. ასეთი დამოკიდებულება გაპირობებული უნდა იყოს რაოდენიმე ფაქტორით - ეპოქსიდირებისა და ზეჟანგის დაშლის რეაქციათა სიჩქარეების თანაფარდობით, ფაზათა შედგენილობის ცვლილებით (გამხსნელის მნიშვნელოვანი მოცულობის შემთხვევაშიც სარეაქციო მასა რჩება ჰეტეროგენული) და სხვ.

აგრეთვე დადგენილია, რომ H₂O₂-ის გათვლილი რაოდენობის ულუფებად მიწოდება სარეაქციო არეში ცვლ-ის გამოსავალს ზრდის საშუალოდ 10-15%-ით, რაც შეიძლება აიხსნას ცვლ-ის მულმივად ჰარბი რაოდენობის დადებითი გავლენით და H₂O₂-ის იმ რაოდენობის შემცირებით, რომელიც არამიზნობრივად იხარჯება.

კატალიზატორის და გოგირდმჟავას თანაფარდობის გავლენა ცვლ-ის გამოსავლიანობაზე. ამონიუმის მოლიბდატის კატალიზატორად გამოყენების შემთხვევაში, როგორც აღნიშნული იყო, აუცილებელია კონცენტრირებული გოგირდმჟავას გამოყენება (შეყვანა სარეაქციო არეში). კატალიზატორის და

ცვლ-ის გამოსავლის დამოკიდებულება კატალიზატორის კონცენტრაციაზე. ჩატარებული ცვლ-ის შედეგები მოცემულია ნახ. 3-ზე. როგორც მოყვანილი დამოკიდებულებიდან ჩანს კატალიზატორის მცირე კონცენტრაციების ზღვრებში ცვლ-ის გამოსავალი მნიშვნელოვნად ნაკლებია ოპტიმალურ გამოსავალზე, რაც ვფიქრობთ გაპირობებული უნდა იყოს H₂O₂-ის არამიზნობრივი დაშლისა და ცვლ-ის ეპოქსიდირების რეაქციათა კონკურენციის, აგრეთვე ცვლ-ის არასრული კონვერსიით. კატალიზატორის ოპტიმალური კონცენტრაციის (~0,05 მოლი/ლ) შემდგომი გაზრდისას ცვლ-ის გამოსავალი პრაქტიკულად აღარ იცვლება.

ცვლ-ის გამოსავლის დამოკიდებულება ცვლ-ის საწყის კონცენტრაციაზე. ყველა ცდაში H₂O₂-ის რაოდენობას ვიღებდით სტექიომეტრიულთან შედარებით 10%-ის სიჭარბით (მოლემში). ცვლ-ის საწყის კონცენტრაციას ვცვლიდით 0,5-4 მოლი/ლ ფარგლებში. როგორც ნახ. 4-დან ჩანს, ცვლ-ის გამოსავლის დამოკიდებულებას ცვლ-ის საწყისი კონცენტრაციისაგან (H₂O₂: ცვლ=1,1 მულმივობის პირობებში) აქვს რთული

გოგირდმჟავას თანაფარდობის გავლენა მიზნობრივი პროდუქტის - ცჰლ-ის გამოსავლიანობაზე შეისწავლებოდა შემდეგ პირობებში:

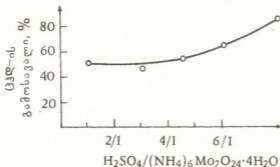
$$[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}] = \text{Const} = 0,00277 \text{ მოლი,}$$

$$[\text{ცჰ}] = \text{Const} = 0,079 \text{ მოლი,}$$

$$[\text{აცეტონიტრილი}] = \text{Const} = 0,477 \text{ მოლი.}$$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]:[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ -ს შეფარდებას ვცვლიდით [6-9]:1 ზღვრებში.

როგორც ნახ. 5-დან ჩანს, სარეაქციო არის მჟავიანობის ზრდა დადებითად მოქმედებს მიზნობრივი პროდუქტის - ცჰლ-ის გამოსავლიანობაზე.



ნახ. 5. ციკლოპქესანდიოლ - 1,2-ის გამოსავლის დამოკიდებულება გოგირდმჟავას კონცენტრაციაზე კატალიზურ სისტემაში.

ამრიგად, ჩატარებული კვლევების შედეგად დადგენილია ცჰლ-ის მაქსიმალური გამოსავლის (85-90%) ოპტიმალური პირობები:

1. კატალიზატორის კონცენტრაცია - 0,05 მოლი/ლ;
2. ცჰ-ის საწყისი კონცენტრაცია 2,5-3 მოლი/ლ;
3. H_2O_2 -ის საწყისი კონცენტრაცია 10%-ის სიჭარბით ცჰ-ის კონცენტრაციის მიმართ;
4. გამხსნელისა და ცჰ-ის მოცულობით თანაფარდობა $V_{\text{ცჰ}}: V_{\text{გამხს.}} = 0,5-0,7$.
5. კატალიზატორის (ამონიუმის მოლიბდატი) გამოყენებისას მისი გოგირდმჟავასთან თანაფარდობა $[\text{H}_2\text{SO}_4]:[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}] = (6-9):1$ მოლი/მოლი.
6. H_2O_2 -ის მიწოდება უნდა განხორციელდეს ულუფებად, ზეყანგის მულდმ-ვი კონცენტრაციის შენარჩუნების მიზნით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის

პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 02.11.1998

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ И КИНЕТИЧЕСКИХ
ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА**

Резюме

Установлены оптимальные условия каталитического эпокси́дирования циклогексена. Максимальный выход циклогексендиол-1,2 (90%) достигнут в следующих условиях: эпокси́дирующий агент - перекись водорода, растворитель - ацетонитрил, катализатор - $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ или $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$, температура $+70^\circ C$. $[ЦГ]_{исх.} = 2,5-3,0$ моль/л; $[Cat] = 0,05$ моль/л; $[H_2O_2]:[ЦГ] = Const = 1,1$. При использовании в качестве катализатора парамолибдата аммония - $[H_2SO_4]:[Cat] = (6-9):1$ моль/моль.

I. EDILASHVILI, S. CHIKVILADZE, L. TOPURIDZE,
R. AKHOBADZE, T. GABUNIA

**STUDY OF CONDITIONS AND KINETIC REGULARITIES OF
CATALYTIC EPOXIDATION OF CYCLOHEXENE**

Summary

Optimum conditions for catalytic epoxidation of cyclohexene have been determined. Maximum yield of cyclohexendiol-1,2 (90%) was achieved in the following conditions: epoxidizing agent - hydrogen peroxide, solvent - acetonitrile, catalyst - $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ or $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$, temperature $+70^\circ C$. $[Cyclohexene]_{init} = 2,5-3,0$ mol/l; $[catalyst] = 0,05$ mol/l; $[H_2O_2]:[Cyclohexene] = Constant = 1,1$; when using ammonium paramolibdate as a catalyst the ratio is $[H_2SO_4]:[Catalyst] = (6-9):1$ mol/mol.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. ჩიკვილაძე ს., ედილაშვილი ი., ხეცურიანი ნ., თოფურაძე ლ. საქ. მეცნ. აკადემიის შტაბი, ქიმიკოსთა საზოგადოება, 1999, 25, 1-2, 61.
2. ჩიკვილაძე ს., ედილაშვილი ი., ბაგვაძე მ., საპუნოვი ვ., კახუბაშვილი გ. საქ. მეცნ. აკადემიის შტაბი, ქიმიკოსთა საზოგადოება, 1999, 25, 3-4, 263.
3. Толстиков Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука, 1976.

УДК 543.544

О. М. МДИВНИШВИЛИ, Ш. Д. САБЕЛАШВИЛИ, К. К. ХАЧАТУРЯН

РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА АСКАНГЕЛЯ В ИСХОДНОЙ И МОДИФИЦИРОВАННОЙ МАЛАХИТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ ФОРМАХ

Известно [1,2], что особого внимания заслуживают органопроизводные бентонитов, получающиеся путем обработки этих адсорбентов органическими соединениями и проявляющие органотфильные свойства, что имеет немаловажное значение в связи с выявившимися возможностями их многостороннего применения, в том числе в качестве наполнителей хроматографических колонок.

Целью данной работы являлось хроматографическое исследование бентонитовой глины Асканского месторождения (аскангеля) в исходной и модифицированной малахитовым зеленым (МЗ) формах относительно отдельных смесей компонентов углеводородов $C_3 - C_4$ и $C_6 - C_{10}$ состава, а также - бинарных смесей: воздух - CO_2 и бензол - толуол.

Эксперименты проводились на хроматографе ЛХМ-8МД (модель 5) с детектором по теплопроводности; длина колонки составляла 600 мм; температура нагрева колонки менялась в интервале 25-170°C; в качестве газа-носителя использовался гелий.

Хроматографическое исследование аскангеля в исходной форме показало, что при комнатной температуре он проявляет очень высокую избирательность относительно ненасыщенных углеводородов, в частности относительно C_3H_6 .

При комнатной температуре на аскангеле возможно разделение смеси, состоящей из воздуха, CO_2 и C_3H_8 (рис. 1).

При 60°C из колонки с трудом вымываются парафиновые углеводороды, например, $n-C_4H_{10}$. Пики, соответствующие $n-C_4H_{10}$ и изо- C_4H_{10} , аналогично пику C_3H_6 , сильно размыты. Как и при комнатной температуре, здесь наблюдается высокая селективность аскангеля относительно ненасыщенных

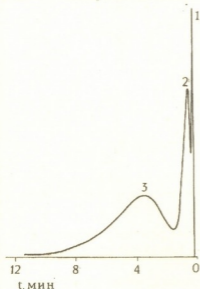


Рис. 1 Хроматограмма разделения смеси газов: O_2+N_2 - 1, CO_2 - 2, C_3H_8 - 3 на аскангеле при температуре $T=25^\circ C$; скорость газа-носителя $v=30$ мл/мин

углеводородов, в частности относительно C_3H_6 . Вышеуказанные компоненты вымываются из колонки в следующей последовательности: $изо-C_4H_{10}$ - $n-C_4H_{10}$ - C_3H_6 . Такая последовательность элюирования компонентов характерна для полярных адсорбентов, на поверхности которых в роли активных центров выступают катионы Ca^{2+} или Na^+ . Так как в аскангеле основными катионами являются Na^+ и Ca^{2+} , то взаимодействие ненасыщенных углеводородов с этими активными центрами носит, в основном, ион-дипольный или ион-квадрупольный характер. В системе глина-пропилен имеет место сильное π -электронное взаимодействие с катионами монтмориллонита.

При температуре хроматографической колонки $80^{\circ}C$ на аскангеле возможно разделение смеси: $O_2+N_2-CO_2-C_3H_8-n-C_4H_{10}+ изо-C_4H_{10}$ (рис. 2).

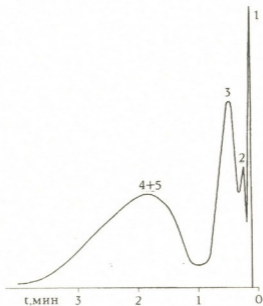


Рис. 2. Хроматограмма разделения смеси газов: O_2+N_2 -1, CO_2 - 2, C_3H_8 - 3, $n-C_4H_{10}$ -4, $изо-C_4H_{10}$ - 5 на аскангеле при температуре $T=80^{\circ}C$; скорость газа-носителя $v=30$ мл/мин

Модифицирование аскангеля малахитовым зеленым приводит к значительному снижению удерживаемых объемов исследованных углеводородных газов.

Следует отметить, что модифицированный образец ведет себя так же, как и асканкол (также исследованный нами) после аналогичной обработки. Так, время выхода пропилена на этом образце уменьшается по сравнению с его исходной формой в намного большей степени, чем время выхода пропана.

На аскангеле после модифицирования МЗ компоненты свободно элюируются из хроматографической колонки уже при комнатной темпера-

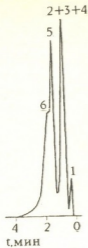


Рис.3. Хроматограмма разделения смеси газов: O_2+N_2 - 1, CO_2 - 2, C_3H_8 - 3, C_3H_6 - 4, изо- C_4H_{10} - 5, н- C_4H_{10} - 6 на аскангеле, модифицированном малахитовым зеленым; температура $T=25^\circ C$; скорость газа-носителя $v=15$ мл/мин

туре в следующей последовательности: $CO_2-C_3H_8 - C_3H_6 -$ изо- $C_4H_{10} -$ н- C_4H_{10} , что указывает на гидрофобность исследуемого адсорбента. Хроматограмма разделения смеси этих компонентов: $O_2 + N_2-CO_2 + C_3H_8 + C_3H_6$ -изо- C_4H_{10} -н- C_4H_{10} представлена на рис. 3.

На исследуемой органопроизводной глине имеет место полное разделение почти всех бинарных смесей: $O_2+N_2-CO_2$ (разделение неполное), $O_2 + N_2-C_3H_8$, $O_2+N_2-C_3H_6$; $O_2+N_2 -$ н- C_4H_{10} , O_2+N_2 -изо- C_4H_{10} (рис.4).

При температуре хроматографической колонки $170^\circ C$ на модифицированном образце аскангеля было изучено также разделение смеси C_6-C_{10} n-парафиновых углеводородов и смеси бензола и толуола. Как видно из рис. 5, на котором приведены хроматограммы разделения двух смесей, состоящих из упомянутых компонентов, степень разделения их невысокая.

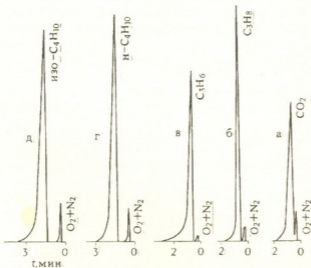


Рис.4. Хроматограммы разделения бинарных смесей газов: а) $O_2+N_2-CO_2$, б) $O_2+N_2-C_3H_8$, в) $O_2+N_2-C_3H_6$, г) $O_2+N_2-н-C_4H_{10}$, д) O_2+N_2- изо- C_4H_{10} на аскангеле, модифицированном малахитовым зеленым; температура $T=25^\circ C$; скорость газа-носителя $v=15$ мл/мин

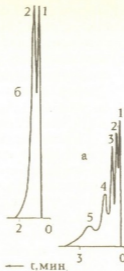


Рис. 5. Хроматограммы разделения:

- а) смеси n-парафиновых углеводородов: 1 - гексан, 2 - гептан, 3 - октан, 4 - нонан, 5 - декан;
 б) бинарной смеси: 1 - бензол, 2 - толуол на аскангеле, модифицированном малахитовым зеленым; температура $T=170^{\circ}\text{C}$; скорость газа-носителя $v=15\text{мл/мин}$

На основании проведенного хроматографического исследования следует еще раз отметить, что обработка аскангеля таким органическим модификатором, как малахитовый зеленый, приводит к существенному уменьшению его удерживающей способности относительно компонентов: C_3H_8 , C_3H_6 , $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ и $\text{изо-C}_4\text{H}_{10}$.

Кавказский институт минерального сырья (КИМС)
 им. А. А. Твалчрешидзе

Поступило 20.07.1998

მ. მდივნიშვილი, შ. საბაღაშვილი, კ. ხაჩატურიანი

ასკანგელის საწყისი და მალაქიტის მფვანით მოდიფიცირებული ფორმების დაყოფითი თვისებები

რეზიუმე

ჩატარებულია ასკანას საბადოს ბენტონიტური თიხების საწყისი და მალაქიტის მფვანით მოდიფიცირებული ფორმების ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა $\text{C}_3\text{-C}_4$ და $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ ნახშირწყალბადებისაგან შემდგარი ცალკეული ნარევების კომპონენტებისა და აგრეთვე ჰაერი - CO და ბენზოლი - ტოლუოლი ბინარული ნარევების მიმართ.

ნაჩვენებია, რომ ასკანგელი ბუნებრივი სახით ამჟღავნებს მაღალსელექტიურობას უჯერი ნახშირწყალბადების მიმართ, ვიდრე ნაჯერების მოლეკულეებში ნახშირბადის ატომების ერთნაირი რიცხვის შემცველობისას.

დადგენილია, რომ მალაქიტის მწვანით მოდიფიცირება მნიშვნელოვნად ამცირებს ასკანგელის შეკავების უნარიანობას დასაყოფი ნარევების კომპონენტების მიმართ.

O. MDIVNISHVILI, SH. SABELASHVILI, K. KHACHATURIAN

SEPARATIONAL FEATURES OF ASKANITE GEL IN INITIAL AND MALACHITE GREEN-MODIFIED FORMS

Summary

Chromatographic investigations of Askanite bentonite clay deposits have been carried out in initial and malachite green-modified forms with respect to separate mixtures of hydrocarbon components of C_3 - C_4 and C_6 - C_{10} compounds, as well as to binary mixtures: air - CO_2 and benzol - toluol.

It is shown, that askanite gel in its initial form shows higher selectivity with respect to molecules of non-saturated hydrocarbons, in comparison with H-paraffin hydrocarbons of the same quality of carbon atoms.

It has been established, that modification with malachite green results in the considerable decrease in retentivity of askanite gel, with respect to components of separated mixtures.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Грим Р. Э.* Минералогия и практическое использование глин. М.: Мир, 1967, 512.
2. *Шаркина Э. В.* Строение и свойства органоминеральных соединений. Киев: Наукова думка, 1976, 92.

შლკ 536.63.546.783

6. ლეჟავა, 6. ძაბნიძე

**ზვინელის სტრუქტურის მქონე ოქსიდური მყარი ხსნარების
 შექმნის თერმოდინამიკული პარამეტრების დამოკიდებულება
 მათ სტრუქტურულ თვისებებთან**

ენერგეტიკული თეორიის შექმნისთანავე, დაიწყო მისი NaCl-ს განსხვავებული კრისტალური სტრუქტურების მქონე მყარ ხსნარებზე გავრცელების მდგომარეობები.

რიგი მეცნიერებისა, როგორცაა გოლდშმიდტი, ფერსმანი, სობოლევი, თანმიმდევრობით ანვითარებდნენ იზომორფული შერევის ენერგეტიკულ თეორიას, ითვალისწინებდნენ რა ისეთ მნიშვნელოვან პარამეტრებს, როგორცაა ქიმიური ბმის ხასიათი, რომელსაც ქმნიან ელემენტთა წყვილები, მყარი ხსნარების წარმოქმნელ იონთა პოლარიზაციისადმი მიმართება და აგრეთვე იონთა კლასიფიკაცია მათი გარე ელექტრონული შრეების ტიპების მიხედვით.

ვარაუდმა, გათვალისწინებია სწორი პოზიციებიდან მნიშვნელოვნად გადახრილი იონების რაოდენობა, რომელიც დაახლოებით პროპორციულია იონების კოორდინაციული რიცხვისა, ურუსოვი [1] მიიყვანა შერევის ენთალპიის - ΔH_m საანგარიშო ფორმულამდე, რომელიც საკმაოდ კარგი შედეგებით ხასიათდება სხვადასხვა სტრუქტურების მქონე მყარ ხსნარებისათვის (იმ პირობით, რომ საწყისი და შუალედური კომპონენტების ბუნება დაახლოებით ერთნაირია).

$$\Delta H_m = X_1 X_2 C m n Z_A Z_B (\Delta R/R)^2,$$

სადაც C - ემპირიული პარამეტრია; X_1 და X_2 - მოლური წილები; Z - ფორმალური ვალენტობა; R - კათიონის რადიუსი; m - ატომთა რიცხვი ფორმულაში; n - კოორდინაციული რიცხვი; ΔR - კათიონთა რადიუსების სხვაობა.

ბმის კოვალენტურობის გათვალისწინება, რაც გარდაუვალი ხდებოდა ჯანგბადმემცველი მყარი ხსნარებისათვის, იწვევს ΔH_m ფორმულის მოდიფიკაციას. მიიღო რა მხედველობაში ΔE - მყარი ხსნარის სუფთა კომპონენტებისათვის იონურობის ხარისხის ცვლილება კონცენტრაციის მიხედვით ურუსოვმა [1] ასეთი სახით წარმოადგინა წინამდებარე ფორმულა:

$$\Delta H_m = 332 X_1 X_2 [A/R(\Delta E)^2 + C^1 m n Z_1 Z_2 (\Delta R/R)^2],$$

სადაც A - მადელუნგის კონსტანტაა, C_1 - C/664, R - გამოისახება Å-ში.

ეს გამოხატულება უზრუნველყოფს ΔH_m მნიშვნელობის გაზრდას და დაახლოებას ექსპერიმენტალურთან მთელი რიგი მყარი ხსნარებისათვის, განსაკუთრებით ჰალოგენიდებისა და ოქსიდებისათვის. შემდგომში უფრო რთული ოქსიდებისათვის აუცილებელი შეიქმნა იონურობის ცვლილების არაადიტიურობის გათვალისწინება, რამაც გამოიწვია ფორმულის ცვლილება შემდეგი სახით [1]:

$$\Delta H_3 = 332X_1X_2[-X_1X_2A/R(\Delta\epsilon)^2 + C^1mnZ_1Z_2(\Delta R/R)^2].$$



ამ ფორმულით გათვლილი ΔH_3 -ის მნიშვნელობები საგრძობლად მცირეა და [1] ავტორი სრულიად მართებულად მიიჩნევს, რომ გარდამავალ მენჯების შემცველ მყარ ხსნარებში $\Delta\epsilon$ საკმაოდ მნიშვნელოვანი სიდიდეა და მოსაზრობენილია ექსპერიმენტული მონაცემების უარყოფითი შედეგები.

იმ დროისათვის ოქსიდური შბინელის ტიპის შუალედური მყარი ხსნარების შერევის ერთალბები ექსპერიმენტალურად (კალორიმეტრულად) თითქმის არ იყო შესწავლილი. მხოლოდ $ZnAl_2O_4 - ZnFe_2O_4$ - სისტემისათვის იყო დადგენილი $\Delta H_3 \approx 0$ [2] (ექსპერიმენტის ცდომილების ფარგლებში). ამიტომ ძალზე საყურადღებოა ჩვენს მიერ მიღებული ექსპერიმენტული მნიშვნელობები მყარი ხსნარებისათვის: Ni-Zn, Co-Zn, Li-Zn ფერიტებისა და Ni და Li ფეროალუმინატებისათვის.

გარდა Li ფეროალუმინატებისა, ყველა დანარჩენი სისტემებისათვის ექსპერიმენტულად იყო მიღებული ΔH_3 -ის უარყოფითი მნიშვნელობები ანუ დადგინდა მათი შერევის ენთალპია.

ექსპერიმენტი ჩატარდა კალვარტის კალორიმეტრზე $700^\circ C$, ოქსიდურ ნალოში გახსნის მეთოდით. გარდა ΔH_3 -ისა ჩვენ ხელთ გვექონდა $C_p = f(T)$ მნიშვნელობები, რამაც საშუალება მოგვცა გვეანგარიშა მათი ΔS_3 და ΔG_3 ანუ შერევის სრული ენერგეტიკა. შესაბამისი მნიშვნელობები წარმოდგენილია ცხრილში.

ამრიგად, ურუსოვის კონცეფცია გარდამავალი ელემენტების შემცველი რთული ოქსიდურ მყარ ხსნარებში ბმის იონურობის არაადიტიურობის შესახებ პრინციპულად სწორია და შესაბამისობაშია ჩვენ ექსპერიმენტთან.

Ni $Fe_{1-x}Al_xO_4$ მყარ ხსნართა სისტემის ნიკელის ფერიტით მდიდარ კომპოზიციების შერევის ერთალბის მნიშვნელობები უახლოვდება ნულს, შემდგომ, $x=0,75$ შემთხვევებზე შემცირებას და ასახვენ რა მყარი ხსნარის სტაბილიზაციას, იონთა ოქტაედრული პოზიციებისადმი უპირატესი სწრაფვის ენერჯის განსხვავების დაძლევის კვალბაზე. შერევის ერთალბის უარყოფითი მნიშვნელობები განიხილება, როგორც ქიმიური ბმის ხასიათის კონცენტრაციის მიმართ არაადიტიური ცვლის შედეგი.

Ni-Zn და Co-Zn ფერიტთა მყარი ხსნარების შერევის ერთალბები აგრეთვე უარყოფითია მთელ კონცენტრაციულ გრძობაზე, რაც აგრეთვე ბმის იონურობის ხარისხის არაადიტიურ ცვლილებაზე მიუთითებს. აქ, როგორც ცნობილია, ადგილი აქვს ენერგეტიკულ სტაბილიზაციას sp^3 ჰიბრიდიზაციის ხარჯზე Zn^{2+} - იონისათვის ოთხმაგი ტეტრაედრული კოორდინაციით, მაშინ, როდესაც Ni^{2+} და Co^{2+} უპირატესობას ანიჭებენ d^3sp^3 ჰიბრიდიზაციის ოქტაედრული გარემოცვით.

რაც შეეხება $Li_{1,5-x}Zn_xFe_{2,5-x}O_4$ მყარ ხსნარს, აქ ადგილი აქვს იზომორფიზმის ემპირიული წესის დარღვევას, რაც კათიონთა ჰეტეროვალენტულ იზომორფიზმზე დაფუძნებული ჩანაცვლებაში მდგომარეობს (Li^+ და Zn^{2+}). აქ შერევის ერთალბია ყველაზე მაღალი უარყოფითი სიდიდეა, რაც ბმის იონურობის არაადიტიურობასთან ერთად არის შედეგი (1:3) მოწესრიგების ეფექტისა ოქტაედრულ ქვემესერში $Fe^{3+} [Li_{1,5}^{3+}Fe_{1,5}^{3+}]O_4$.

მყარ ხსნართა სისტემა $Li_{1,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$, რომელიც შეიცავს მხოლოდ ერთ გარდამავალ ელემენტს, განსხვავდება ყველა სხვა შესწავლილი სისტემებისაგან



შერევის დადებითი ენთალპიებით და თავისუფალი ენერჯის დადებითი მიმდინარეობით კომპოზიციისათვის $x=1,5$.

უნდა ვივარაუდოთ, რომ ამის მიზეზი არის ის გარემოება, რომ ლიტიუმის კომპონენტს $Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$ და $Li_{0,5}Al_{2,5}O_4$ – ერთნირად აბსიათებთ ზესტრუქტურული მოწესრიგება (1:3) ოქტაედრულ ქვემესრეში. შერევის პროცესში შორეული წესრიგი თანდათანობით კლებულობს და ექვიმოლარულ შედგენილობასთან მთლიანად ქრება. უნდა ვიფიქროთ, რომ აქ, სადაღ ექვიმოლარულ შედგენილობასთან ახლოს ადგილი აქვს იონთა ზომითი ფაქტორის დომინირებას, ოქტაედრულ პოზიციებისადმი უპირატესი სწრაფვის ენერჯიაზე, რაც შეიძლება იყოს მყარი ხსნარის დესტაბილიზაციის მიზეზი.

ტ ა ბ რ ი ლ ი 1

შესწავლილ მყარ ხსნართა შერევის თერმოდინამიკული პარამეტრები

მყარი ხსნარი	x	ΔH^{298} კვმოლ	T ΔS კვმოლ	ΔG კვმოლ
$NiFe_{2,5-x}Al_xO_4$	0,25	+1,0	1,9	0,9
	0,50	+0,21	1,8	1,6
	0,75	-0,4	7,8	8,2
	1,0	-3,3	10,0	14,3
	1,25	-4,7	-	-
	1,50	-5,6	5,3	10,9
	1,75	-6,0	3,6	9,6
$Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	0,2	-11,5	18,5	29,9
	0,4	-12,4	5,0	17,4
	0,5	-9,8	8,5	18,4
	0,6	-9,4	10,8	20,2
	0,8	-7,7	17,2	24,9
$Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$	0,2	-0,50	2,3	2,8
	0,4	-5,12	4,9	10
	0,6	-6,80	13,9	20,7
	0,8	-7,99	6,5	14,5
$Li_{0,5-0,5x}Zn_xFe_{2,5-0,5}O_4$	0,027	-7,6	7,7	15,3
	0,097	-19,4	10,9	30,3
	0,2	-25,4	11,4	36,8
	0,388	-23,5	9,5	33,1
	0,5	-22,4	6,2	28,6
	0,6923	-12,0	5,36	17,36
	0,9	-3,25	2,38	5,63
$Li_{0,5}Fe_{2,5-x}Al_xO_4$	0,9	-	5,36	5,36
	0,5	2,43	4,2	1,8
	1,0	4,60	5,1	0,5
	1,5	9,82	6,6	-3,2
	2,0	6,59	9,8	3,2

ყველა შესწავლილი სისტემისათვის ფორმულა (1)-ით ნაანგარიშები სიდიდეები ექსპერიმენტთან შესაბამისობაშია 5-10%-ის ფარგლებში. შესწავლილ



მყარ ხსნართა შერევის ენთალპიების ექსპერიმენტალური შედეგების ანალიზის
 მათი დამოკიდებულება გარდამავალ ელემენტთა შემცველ მყარ ხსნართა
 გენილობასთან, გვაძლევს საშუალებას დავასკვნათ:

1) ყველა შესწავლილ სისტემაში (ლითიუმის ფეროალუმინატის გარდა) გვაქვს შერევის მასტაბილიზებული ენერგია $\Delta H_p \leq 0$, $\Delta G_p < 0$

2) მსგავსი ოქსიდური მყარი ხსნარებისათვის შერევის იზომორფული თეორია უნდა განვითარდეს საწყისი კომპონენტების ქიმიური ბმის ხასიათის განსხვავებისა და მისი შედეგენილობასთან არაადიტიური ცვალებადობის გათვალისწინებით.

3) შერევის ენთალპიის და აქედან გამომდინარე, შერევის თავისუფალი ენერჯიის განსაკუთრებული მგრძობიარობა იონურ-კოვალენტურობის ხარისხთან მიმართებაში, აქტუალურს ხდის ბმის ხასიათის შესწავლას თანამედროვე ფიზიკის უშუალო გაზომვების მეთოდებით მოცემული წველი კომპონენტებისათვის.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. ავლაძის სახ. არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულა 08.10.1998

Н. ЛЕЖАВА., Н. ДЗАГНИДЗЕ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ СМЕШЕНИЯ
 ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СО СТРУКТУРОЙ
 ПШИНЕЛИ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ
 РАСТВОРОВ**

Резюме

Представлены результаты исследования теплот смешения $-\Delta H_{см}$, нилкель - цинковых, кобальт-цинковых, литий - цинковых ферритов и ферроалюминатов никеля и лития методом высокотемпературного калориметрического растворения (калориметр Кальве, 700°C).

Анализ результатов термодинамических параметров смешения дает возможность заключить, что во всех изученных системах (кроме ферроалюмината лития) имеем стабилизирующую энергетику смешения.

Для подобных твердых растворов теория изоморфной смесимости должна развиваться с учетом неаддитивности изменения характера химической связи (степени ионности) по отношению к концентрации.



THERMODYNAMIC PARAMETERS OF MIXING OXYDE SOLID SOLUTIONS WITH SPINEL STRUCTURE AND STRUCTURAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS

Summary

The results of investigations of mixing enthalpy of nickel, cobalt, lithium ferrites and ferroaluminates of nickel and lithium, by the high-temperature solution calorimetry (Kalve calorimeter, 700°C) are presented.

The thermodynamical parameters of the solution presented here allow one to conclude:

We have the stabilizing mixing enthalpy in all the investigated systems (except lithium ferroaluminate) $\Delta H_{\text{mix}} \leq 0$.

The isomorphic theory of mixing should be developed with allowance for the nonadditivity of the change in the chemical bond nature (degree of ionicity) with concentration, when calculating the ΔH_{mix} values.

საზოგადოებრივი - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Урусов В.С.* Теория изоморфной смесимости, М.: Наука, 1977.
2. *Navrotsky A., Kleppa O.I.* J.Inorg. and nucl. Chem., 1968, v. 30, 3, p.479-498.



შპს 541.15.661.641.2

მ. მამარლაშვილი, რ. თუშუტაშვილი, ი. ბახტაძე, ე. ასათიანი

სხვადასხვა აქციპტორების გავლენა თიოარსენიტების რადიაციულ-ქიმიურ ბარლაქმნაზე

შესწავლილია სხვადასხვა აქციპტორების – ენგბადის, ბრომატიონების, ეთილის სპირტის გავლენა თიოარსენიტების რადიაციულ-ქიმიურ გარდაქმნაზე. საკვლევად აღებული იყო, როგორც მოდელური სისტემები – $As_2S_3-NaOH-H_2O$ (ენგბადის, ჰაერის, ჰელიუმის არეში და ვაკუუმში), $As_2S_3-NaOH-H_2O-BrO_3^-$, $As_2S_3-NaOH-H_2O-C_2H_5OH$, ასევე მდნებიდან დამზადებული სუსპენზიები.

გასხივება ხდებოდა Co^{60} -ის დანადგარზე და ელექტრონულ ამჩქარებელზე ЭЛУ-4.

მონაცემები დარიშხან (III)-ის შემცველი სისტემების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის შესახებ ჰაერის, ენგბადის არეში და ბრომატიონების თანაობისას მოტანილია ცხრ. 1-3.

ცხრილი 1

სისტემის $As_2S_3-NaOH-H_2O$ რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა (ჰაერის არე, $pH \approx 11,6$)
სულფიდური გოგირდის შემცველობა გამოსავალ ხსნარში – $14,4 \cdot 10^{-3}$ მოლ/ლ,
[As(III)] გამოსავალ ხსნარში $10 \cdot 10^{-3}$ მოლ/ლ

დოზა, კვრ	მოლ/ლ 10^{-3}		G $\frac{\text{მოლეკულა}}{100\text{ევ}}$
	As(V)	SO_4^{2-}	
0	0	0	$G_0[SO_4^{2-}] = 1,14$
15	0,5	1,8	
22	0,8	2,3	
28	1,0	3,1	$G_0[As(V)] = 0,39$

ცხრილი 2

სისტემის $As_2S_3-NaOH-H_2O$ რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა (O_2 , $pH \approx 11,6$)
[As(III)] გამოსავალ ხსნარში – $10 \cdot 10^{-3}$ მოლ/ლ;
სულფიდური გოგირდის კონცენტრაცია გამოსავალ ხსნარში – $14,5 \cdot 10^{-3}$ მოლ/ლ

დოზა, კვრ	მოლ/ლ 10^{-3}		G $\frac{\text{მოლეკულა}}{100\text{ევ}}$
	As(V)	SO_4^{2-}	
0	0	0	$G_0[As(V)] = 2,95 \pm 0,09$
3	0,3	0	
9	2,7	1,4	
13	4,2	6,3	
19	6,0	7,9	
24	7,0	10,0	$G_0[SO_4^{2-}] = 1,51$
27	8,4	12,2	
31	9,8	14,3	

არსენატის და სულფატის რადიაციულ-ქიმიური გამოსავლის დამოკიდებულება
 სისტემის $As_2S_5-NaOH-BrO_3-H_2O$ რადიოლიზის დროს,
 ბრომატ-იონების კონცენტრაციისაგან
 $pH \sim 11,6$ $[As(III)]_0 = 3,1 \cdot 10^{-2}$ მოლ/ლ
 $[S^{2-}]_0 = 4,6 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ

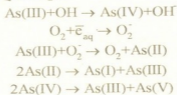
C[BrO ₃]	G [As(V)] მოლეკულა 100ეკ	G[SO ₄ ²⁻] მოლეკულა 100ეკ
0,01	0,78	0,25
0,05	3,60	1,30
0,10	8,60	4,50
0,20	10,00	50,00

ცხრილებში მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ყველა აღნიშნულ შემთხვევაში ადგილი აქვს არსენიტ-იონების დაქანგვას არსენატებად, ხოლო სულფიდ-იონების სულფატებად. ამასთან დაქანგვის პროცესი გაცილებით ეფექტურად მიდის ბრომატ-იონების თანაობისას.

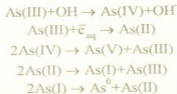
დარიშხან შემცველი სულფიდური მადნებიდან სუფთა ლითონური დარიშხანის მიღებას ხელს უშლის სულფიდური გოგირდის თანაობა ხსნარში. სულფიდური გოგირდისაგან სისტემის გასუფთავების მიზნით ვაწარმოებდით დასხივებას ჟანგბადიან არეში და შემდგომ ვაცილებდით სულფატ-იონებს $CaCl_2$ -ის დამატებით. მიღებული სისტემების მაღალი ენერგიების ელექტრონებით დასხივება სპირტის თანაობისას ვაკუუმში იწვევს დარიშხან (V) აღდგენას ლითონურამდე. ანალოგიური პროცესები მიმდინარეობს ჰელიუმის არეშიც. აღსანიშნავია, რომ აღდგენა სპირტის არეში საგრძნობლად მაღალი გამოსავლით

მიდის ($\sim 1,5 \frac{\text{მოლეკულა}}{100 \text{ ეკ}}$ ჰელიუმის არეში $\sim 5 \frac{\text{მოლეკულა}}{100 \text{ ეკ}}$ სპირტის არეში).

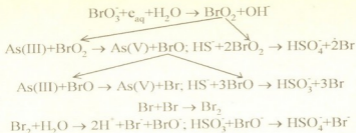
აღრე ჩვენს მიერ მიღებული შედეგების (1) და ლიტერატურული მონაცემების (2) ანალიზი გვძლევს საშუალებას დავასკვნათ, რომ შესასწავლ სისტემაში რადიაციულ-ქიმიური პროცესები მიმდინარეობს შემდეგი მექანიზმის მიხედვით: კერძოდ, ჟანგბადის არეში



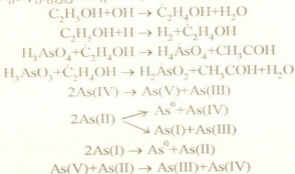
ჰელიუმის არეში



ბრომატ-იონების თანაობისას (4)



სპირტის არეში, ვაკუუმში (pH=2)



სტანციონარული კონცენტრაციის მეთოდის [3] გამოყენებით გამოთვლილია რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის გამოსავლის მნიშვნელობები წარმოდგენილი რეაქციების გამოყენებით. კერძოდ, უანგბადიან არეში მიმდინარე პროცესებისათვის.

$$\frac{d[\text{As(III)}]}{dt} \cdot \frac{100\text{N}}{1} = K_1[\text{As(III)}][\text{OH}] + K_3[\text{As(III)}][\text{O}_2] - K_4[\text{As(II)}]^2 - K_5[\text{As(IV)}]^2$$

$$G[-\text{As(III)}] = 1/2G_{\text{OH}} + 1/2G_{e_{\text{aq}}} I$$

$$G[-\text{As(III)}] = 1,3 + 1,7 = 3,0 \text{ მოლეკულა}/100 \text{ ევ}$$

როგორც ჩანს, თიოარსენიტის გარდაქმნის გამოსავლის თეორიული მნიშვნელობა ემთხვევა ექსპერიმენტულად მიღებულ მნიშვნელობას

$$G[-\text{As(III)}] \approx 3,1 \text{ მოლეკულა}/100 \text{ ევ}$$

ექსპერიმენტული მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ შესწავლილ სისტემებში არსენიტების და სულფიდ-იონების დაჟანგვის რადიაციულ-ქიმიური გამოსავალი ბრომატ-იონების თანაობისას იზრდება 4 და 10-ჯერ შესაბამისად. ხოლო, როგორც თიოარსენიტების ასევე არსენიტების წყალხსნარებში სპირტის თანაობისას ვაკუუმში, პელიუმის არეში (სპირტის გარეშე) ადგილი აქვს As(V) და As(III) აღდგენას ლითონურ მდგომარეობამდე.

როგორც მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, თიოარსენიტების და ასევე არსენიტების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა ძლიერ დამოკიდებულია გამოყენებული აქცეპტორის ბუნებაზე. სხვადასხვა აქცეპტორის შერჩევა გვაძლევს საშუალებას შესწავლილ სისტემებში მაღალი გამოსავლებით და მიზანდასახულად წარემართოდ რადიაციულ-ქიმიური პროცესები.

საქართველოს მეცნიერებათა
აკადემიის რ. ავლაძის სახ. არაორგანული ქიმიის
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 17.02.1998

**ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ АКЦЕПТОРОВ
НА РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ
ТИОАРСЕНИТОВ**

Резюме

Изучено влияние различных акцепторов - O_2 , BrO_3^- , C_2H_5OH на радиационно-химическое превращение тιοарсенитов.

Установлено, что при облучении тιοарсениты в присутствии O_2 и BrO_3^- - ионов окисляются до арсенатов и сульфатов, причем в случае бромат-ионов окисление происходит более эффективно. В присутствии этилового спирта в вакууме имеет место полное восстановление ионов мышьяка до металлического состояния.

M. MAMARDASHVILI, R. TUSHURASHVILI, I. BAKHTADZE,
E. ASATIANI

**THE EFFECT OF VARIOUS SCAVENGERS ON THE
RADIATION-CHEMICAL TRANSFORMATION OF
THIOARSENITES**

Summary

The effect of various scavengers - O_2 , BrO_3^- , C_2H_5OH on the radiationchemical transformation of thioarsenites has been studied.

It is established that under irradiation in the presence of O_2 and BrO_3^- ions thioarsenites are oxidized up to arsenates and sulphates, and moreover the oxidation proceeds more effectively in the presence of bromate - ions. In vacuum full reduction of arsenic ions to the metallic state takes place in the presence of ethanol.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Мамардашвили М.И., Шубин В.И., Бахтадзе И.Г., Нанобашивили Е.М. Сообщения АН ГССР, 1984, 114, 2, 309-311.
2. Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолитиза воды. М.: Энергоатомиздат 1983, 201 с.
3. Бузаенко Л.Т., Кабакчи С.А. Метод стационарных концентраций в радиационной химии. М.; МГУ, 1971, 98 с.
4. Dedgaonhar V.G., Mahaian C.T. Radiochemica Acta. 1978, 25, 49-52 p.



№ 538.245:539.261

თ. მაჩალაძე, ი. სამაღვშილი, მ. ცარახოვი, მ. ჯალიაშვილი

ზოგიერთი ფეროზინელის მაგნიტური თვისებების კვლევა

მრავალრიცხოვან ფერიტულ მასალებს შორის ერთ-ერთ ძირითად ჯგუფს წარმოადგენს შპინელის ტიპის კრისტალური სტრუქტურის მქონე ფერიტები – ფეროშპინელები. ფეროშპინელების განსაკუთრებული მაგნიტური თვისებები განპირობებულია შპინელის კრისტალური მესერის ტეტრაედრული (A-) და ოქტაედრული (B-) ქვეგისოსების მეტალთა იონებს შორის არსებული ძლიერი ანტიპარალელური ურთიერთქმედებით, ერთიდაიგივე ქვეგისოსის იონებს შორის შედარებით სუსტი ურთიერთქმედების არსებობისას. ამგვარი ურთიერთქმედების ჯამურ მაგნიტურ მომენტს წარმოადგენს სხვაობა (A-) და (B-) ქვეგისოსების დამაგნიტებებს შორის [1].

კათიონური განაწილების ფაქტორის გავლენა განსაკუთრებით ძლიერად აისახება სპილენძისა და მაგნიუმის ფერიტების მაგნიტურ თვისებებზე, რომლებიც ნაწილობრივ შებრუნებულ შპინელებს წარმოადგენენ. მათი შებრუნებულობის ხარისხი არსებითად დამოკიდებულია დამზადების პირობებზე, განსაკუთრებით გაცივების სიჩქარეზე.

ფერიტების მაგნიტური მომენტების გაზომვა საშუალებას გვაძლევს ვიმსჯელოთ იონების ქვეგისოსებში განაწილების ხასიათზე. აგრეთვე, შებრუნებული და ნორმალური შპინელებისაგან შედგენილი მყარი ხსნარების შემადგენლობის ვარიაციებით შესაძლებელია ნაერთთა მაგნიტური თვისებების კონცენტრირება ან განზავება, რასაც დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს [2].

ფერიტების ინდივიდუალობით განპირობებულ კიდევ ერთ მახასიათებელ სიდიდეს წარმოადგენს კიურის წერტილი, კრიტიკული ტემპერატურა, რომლის ქვემოთაც მქლავდება ფერომაგნეტიზმი. შპინელის სტრუქტურის შერეულ ფერიტებში Zn-ის შემცველობის გაზრდა განაპირობებს A-B ურთიერთქმედების შესუსტებას, რის გამოც კიურის ტემპერატურა თანდათან მცირდება [3]. იმდენად რამდენადაც თუთიის შემცველობის ზრდით კიურის ტემპერატურა მცირდება, ხოლო გაჭერების დამაგნიტება O K-ზე იმატებს, შეუძლებელია იწინასწარმეტყველო, როგორ შეიცვლება გაჭერების დამაგნიტება შუალედურ, მაგალითად, ოთახის ტემპერატურაზე. ყველა ეს თავისებურება სრულად აისახა ჩვენს მიერ გამოკვლეულ ფერიტულ სისტემებში.

ექსპერიმენტული ნაწილი

გამოვიყვლიეთ $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (Me=Mg, Cu და $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$) შედგენილობის ფეროშპინელების მყარი ხსნარების მაგნიტური თვისებები. კერძოდ, ზვედრითი გაჭერების დამაგნიტება σ_s (მაგნიტური მომენტი n_B) და კიურის ტემპერატურა. შევისწავლეთ, აგრეთვე, $x=0$ და 0.2 შედგენილობის 1150°C-დან ნაწრთობი ნიმუშები. ფეროშპინელების დამზადებისა და იდენტიფიკაციის შესახებ იხილეთ [4,5]-ში.



ხვედრითი გაჭერების დამაგნიტება. საკვლევი ნიმუშების ხვედრითი გაჭერების დამაგნიტება ($\pm 3\%$ სიზუსტით) 20°C ტემპერატურაზე ვახუშტის მანქანაზე ნადგარ УИИИ-2-ზე, რომლის მუშაობის პრინციპი ეფუძნება სექსონალურ ნიჟინით დინამიურ მეთოდს. ეს მეთოდი ადგენს კავშირს ნივთიერების გარე მაგნიტურ ველთან ურთიერთქმედების მაგნიტურ ძალებსა და მოცემული განედისათვის ამ მასის ნივთიერების დედამიწის გრავიტაციულ მიზიდულობას შორის [6].

საკვლევი ნივთიერების მცირე წონაკს (0,1 გ.) ვყრიდით კვარცის ამპულაში, ვახურავდით ფტოროპლასტის საცობს, კვიდებდით დამქერ რგოლზე, ვათავსებდით პოლუსთამორის ბუდეში და ვაწონასწორებდით სასწორს, რის შემდეგაც ვრთავდით ელექტრომაგნიტის კვებას. შემდეგ, სასწორის მარჯვენა თევზზე თანდათანობით ვყრიდით წინასწარ გარეცხილ და 600°C -ზე გამოწვეარ ქვიშას, სანამ ამპულა საკვლევი ფხვნილით მკვეთრად ამოვარდებოდა დამქერი მაგნიტური ველიდან. შემდეგ ვსაზღვრავდით დამატებული ქვიშის მასას, რომელიც შეესაბამება საკვლევ ნივთიერებასა და ველს შორის ურთიერთქმედების ძალას.

საკალიბრო კოეფიციენტის (K) განსაზღვრისას ვსარგებლობდით კარბონილური ნიკელის ფხვნილით, რომლისთვისაც ცნობილია ხვედრითი გაჭერების დამაგნიტება (σ_s). ჩატარებული ხუთი გაზომვის შედეგად მივიღეთ 1 გ. ნივთიერებაზე მაგნიტური ველის მოქმედების ძალის P_a საშუალო მნიშვნელობა და მის საფუძველზე განვსაზღვრეთ საკალიბრო კოეფიციენტი

$$K = \sigma_s / P_a \quad (1)$$

სადაც σ_s – ნიკელის ფხვნილის ხვედრითი გაჭერების დამაგნიტება მოცემულ ტემპერატურაზე გაუსსმ²/გ; P_a – 1 გ ფხვნილზე მაგნიტური ველის მოქმედების ძალა; K – საკალიბრო კოეფიციენტი, რომელიც ჩვენ შემთხვევაში უდრის 5,04-ს.

ამის შემდეგ, ამპულას საკვლევი ნივთიერებით ვათავსებდით ელექტრომაგნიტის ველში და ვატარებდით დაკალიბრების ანალოგიურ გაზომვებს. ნიმუშის σ_s განსაზღვრავდით (1)-ით. მაგნიტური მომენტის სიდიდეს გამოვთვალეთ ფორმულით

$$n_B = \frac{M}{N\mu_B} \sigma_s = \frac{M}{5585} \sigma_s \quad (2)$$

სადაც M – მოლური მასაა, N – ავოგადროს რიცხვი, μ_B – ბორის მაგნეტონის მნიშვნელობა $9,27 \cdot 10^{-21}$ ერგ/ერსტ.

კიურის ტემპერატურა. კიურის ტემპერატურა განვსაზღვრეთ ბალისტიკური მეთოდით, რომელიც აღწერილია [7,8]-ში, და შემდგომში, კალორიმეტრული მეთოდით DSC-111-ზე. დანადგარის სიზუსტე შევაპოწმეთ მეტალური ნიკელით (კიურის ტემპერატურა $348,2^{\circ}\text{C}$ [8]). იგი უდრის $\pm 5^{\circ}\text{C}$, როცა გახურების სიჩქარე მინიმალურია და უზრუნველყოფილია ლუმენისა და ნიმუშის ტემპერატურათა ტოლობა.

მიღებული შედეგის განხილვა

ხვედრითი გაჭერების დამაგნიტების გაზომვათა შედეგები მოცემულია ცხრ.1.

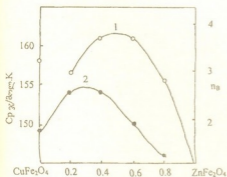
საკვლევი ნიმუშებისათვის მიღებული შედეგები ადეკვატურად ასახავს როგორც თუთიის ფერიტით თანდათანობითი განზაფების, ასევე წრთობის ფაქ-



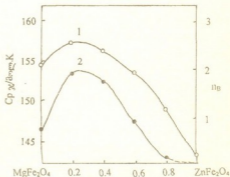
Cu-Zn და Mg-Zn ფერიტების მყარი ხსნარების ხეცდრითი გაფერვის და მანეიტების და მაგნიტური მომენტის ექსპერიმენტული მნიშვნელობები

ფერიტი	σ_s ექსპ. გსმ ² /გ	μ_B ექსპ. μ_B
$CuFe_2O_4$	42,1	1,8
$Cu_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	53,6	2,3
$Cu_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	53,4	2,3
$Cu_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	43,3	1,9
$Cu_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	29,3	1,3
$CuFe_2O_4$ ნაწრთ.	55,2	2,4
$Cu_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ ნაწრთ.	63,6	2,7
$MgFe_2O_4$	21,9	0,8
$Mg_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$	52,1	1,9
$Mg_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	43,6	1,7
$Mg_{0,4}Zn_{0,6}Fe_2O_4$	22,0	0,9
$Mg_{0,2}Zn_{0,8}Fe_2O_4$	3,5	0,1
$MgFe_2O_4$ ნაწრთ.	48,0	1,7
$Mg_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$ ნაწრთ.	62,7	2,3

ჩვენს მიერ გაზომილი იქნა, ასევე ამ ფერომაგნიტების ჰექსამარიტი თბოტე-
ვადობა 300-900K ტემპერატურულ ინტერვალში დიფერენციალური სკანირ-
ების კალორიმეტრ DSC-111-ზე [10]. შედეგების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ნი-
მუშების მაგნიტური თვისებები სათანადო ტემპერატურისათვის კანონზომიერ-
ად აისახება მათი თბოტევადობების მნიშვნელობებზედაც. ნახ. 1 და 2-ზე მოყ-
ვანილია საკვლევი ფერომაგნიტების ჩვენს მიერ დადგენილი მაგნიტური მო-
მენტებისა და 320K-ზე მათი თბოტევადობის კონცენტრაციული მრუდები. აშ-
კარაა ამ სიდიდეებს შორის კორელაციის არსებობა, კერძოდ მაგნიტური მო-



ნახ. 1. Cu-Zn ფერიტების მყარი ხსნარების Cp_{320} (1) და μ_B (2)-ს კონცენტრაციული დამოკიდებულება



ნახ. 2. Mg-Zn ფერიტების მყარი ხსნარების Cp_{320} (1) და μ_B (2)-ს კონცენტრაციული დამოკიდებულება



მენტის მნიშვნელობა მაქსიმუმს აღწევს $x=0,2$ -სა $0,4$ -ს შორის, ხოლო თბოტექ-
ვალობის კონცენტრაციული მრუდი, ექსპერიმენტის ცდომილების ფარგლებში
ში, იმეორებს მის მოხაზულობას, ანუ ნათლად არის გამოხატული თბოტექ-
ვალობის სიდიდებში ჰარბი მაგნიტური წილის არსებობა.

ნახ. 2-დან ჩანს, რომ სპილენძის ინდივიდუალური ფერიტის თბოტექვალო-
ბა 320K -ზე მეტია ვიდრე $x=0,2$ -იანი Cu-Zn ფერიტისა. ეს აიხსნება იმით, რომ
ამ ფერიტს გააჩნია დაბალი სიმეტრიის ტეტრაგონალური სტრუქტურა, რა-
საც, ჩვეულებრივ, მაღალი თბოტექვალობა შეესაბამება, განსხვავებით მაღალი
სიმეტრიის კუბური სტრუქტურისაგან, რითაც Cu-Zn სისტემის დანარჩენი ფე-
რიტები ხასიათდებიან.

კიურის ტემპერატურის გაზომვათა შედეგები მოცემულია ცხრ. 2. და შე-
დარებულია კალორიმეტრზე დადგენილ მნიშვნელობებთან. ნაწრთობი ნიმუ-
შების კიურის ტემპერატურების დადგენა შევძელით მხოლოდ ბალისტიკური
მეთოდით. ოთახის ტემპერატურის ზემოთ დამაგნიტების შედარებით დაბალი
მნიშვნელობის გამო ბალისტიკური მეთოდით გაზომვები რთულდება, რის გამოც
მიღებული შედეგების სიზუსტე $\pm 10\text{C}$ -ია.

ცხრილი 2

CuZn და Mg-Zn ფერიტების მყარი ხსნარების კიურის ტემპერატურათა
ექსპერიმენტული მონაცემები

ნიმუში	ბალისტ. მეთოდი (K)	DSC-111 (K)
CuFe_2O_4	755	761
CuFe_2O_4 ნაწრთ.	705	-
$\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	660	661
$\text{Cu}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ნაწრთ.	600	-
$\text{Cu}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	510	501
MgFe_2O_4	695	701
MgFe_2O_4 ნაწრთ.	625	-
$\text{Mg}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	585	581
$\text{Mg}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ნაწრთ.	545	-

როგორც ცხრილიდან ჩანს, კიურის ტემპერატურის ზუსტი განსაზღვრა შე-
საძლებელი იქნა მხოლოდ ცხრა ნიმუშისათვის. დანარჩენი ნიმუშებისათვის და-
ვადგინეთ მხოლოდ ტემპერატურული დიაპაზონი, რომლის ფარგლებშიც ხდე-
ბოდა დანადგარის ინდიკატორის არამკვეთრი გადახრა 0-კენ. ეს მოვლენა და-
დასტურდა ჩვენს მიერ განხორციელებული კალორიმეტრული გაზომვებითაც.
დავადგინეთ მხოლოდ, რომ ფერიტი $\text{Cu}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4 \sim 400\text{K}$ -ის ზემოთ პარა-
მაგნიტურია, ხოლო $\text{Cu}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ კი $\sim 370\text{K}$ -მდე რჩება ფერიმაგნიტური.
ანალოგიურად, $\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ და $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ შედ-
გენილობის ფერიტები პარამაგნიტურნი ხდებიან შესაბამისად ~ 350 , ~ 400 და
 $\sim 500\text{K}$ ტემპერატურის ზემოთ.

ჩატარებული გაზომვების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ სპილენ-
ძისა და მაგნიუმის ფერიტებზე თუთიის ფერიტის (ნორმალური შპინელი) და-
მატების შემთხვევაში ადგილი აქვს ფერომაგნიტიზმისათვის დამახასიათებელ
ტიპიურ მოვლენას: ფერიტების მყარი ხსნარების მაგნიტური მომენტის მნიშვნე-

ნელობა მატულობს და მაქსიმუმს აღწევს ეკვიმოლარული შედგენილობისათვის [11,12].



როგორც Cu-Zn, ასევე Mg-Zn ფერიტულ სისტემებში ნიმუშების კონსტრუქციული მესერის პარამეტრის ზრდასთან ერთად (ანუ თუთიის ფერიტის შემცველობის მატებასთან ერთად) მათი კიურის ტემპერატურა მცირდება.

დადგინდა, რომ ორივე სისტემისათვის (Cu-Zn და Mg-Zn) წროთობის შედეგად ადგილი აქვს მაგნიტური მომენტის ზრდას და კიურის ტემპერატურის კლებას [13,14].

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. ავღასის სახ. არაორგანული ქიმიისა
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 7.09.1999

T.E. MACHALADZE, I.D. SAMADASHVILI, M.S. DAVAKHOV,
M.N. DJALIASHVILI

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ

Резюме

Для некоторых феррошпинелей с общей формулой $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, (где $Me=Cu, Mg$, $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$) экспериментально установлены температура Кюри, удельная намагничённость насыщения (σ_s) и магнитный момент (n_B). Для ферритов меди и магния характерны малые значения магнитного момента. Добавление феррита цинка приводит к увеличению значения магнитного момента твёрдых растворов, с максимумом для состава $x=0,4$. Концентрационная кривая теплоёмкости этих твёрдых растворов при температуре 320 К следует ходу кривой удельной намагничённости насыщения, что объясняется значительным магнитным вкладом в теплоёмкость.

С увеличением параметра кристаллической решетки твёрдых растворов феррошпинелей температура Кюри уменьшается.

INVESTIGATION OF THE MAGNETISM OF SOME OF FERRITES WITH SPINEL STRUCTURE

Summary

The experimental determination of specific magnetization of saturation, magnetic moment and Curie temperature of some of ferrites with spinel structure by formula $Me_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ (Where $Me=Cu, Mg, x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) was carried out. Copper and magnesium ferrites are characterized by a small magnetic moment. The magnetic moment of the solid solutions increases by adding zinc ferrite with a maximum at $x=0.4$. The concentration curve of heat capacity of the solid solutions at 320K has the same shape as the curve of specific magnetization of saturation due to magnetism contribution into the heat capacity.

The increase of the matrix parameter causes lowering of Curie temperature.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Верт У., Томсон Г.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1969, 551.
2. *Hannover B., Lenglet M., Chopova R., Tellier J.C.* Mater. Chem. and Phys., 1985, 13, 5, 449-465.
3. *Крутичка С.* Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов, т.1, М.: Мир, 1976.
4. *სამბდაშვილი ი., მახლაძე თ.* საქ. მეცნ. აკად. შობაზე, 1998, 157, 413-414.
5. *მახლაძე თ., სამბდაშვილი ი.* საქ. მეცნ. აკად. შობაზე, ქიმიის სერია, 1998, 24, 1-4, 185-187.
6. Инструкция установки УИНН-2 для измерения удельной намагниченности насыщения ферромагнитных материалов, Киев, 1974.
7. *Тульчинский Л.Н.* Заводская лаборатория, 1960, 23, 3, 289.
8. *Чавчаваძე Г.Д.* Прецизионная калориметрия и прогнозирование свойств оксидов. Тбилиси, Мецნიერება., 1990.
9. *Резницкий Л.А.* Химическая термодинамика и равновесие. т. 4, М.: МГУ, 1978, 43.
10. *Самадашвили И.Д., Варაзишвили В.С., Мачаладзе Т.Е.* Georgian Engineering News, 1998, 4 (8), 85.
11. *Ситидзе Ю., Сато Х.* Ферриты. М.: Мир, 1964.
12. *Мурто Т., Такаги Ю.* Теория явлений упорядочения в сплавах. М.: ИЛ, 1959, 122.
13. *Mexmain J.* Ann. chim., 1970, 4, 6, 429-440.
14. *Sawant S.R. Patil R.N.* J. Mater. Sci., 1981, 16, 12, 3496-3499.



УДК 536.7. 538.245

М. Г. ХУНДАДЗЕ

ТЕПЛОТЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ЦЕРИЯ И НЕОДИМА

Кристаллическая структура церия при высоких температурах изменяется дважды: при 350К происходит переход от двойной гексагональной плотной упаковки к гранецентрированной кубической (ГПУ-ГЦК) и при 990 К происходит превращение из гранецентрированной кубической в объемцентрированную (ГЦК-ОЦК). При температуре 1093 К в неодиме происходит структурно-фазовый переход (ГПУ-ОЦК) [1]. Величины температуры превращения изучаемых веществ, которые были определены на основе изучения теплопроводности, температуропроводности и электрического сопротивления, неоднозначны [1].

С целью определения численных значений теплот фазовых переходов, энтропии и соответствующих температурных интервалов превращения, опыты проводились на сканирующем калориметре HT-1500 фирмы "Setaram", являющемся чувствительным прибором для фиксации малых количеств тепла, порядка 20 мДж.

Скорость нагрева 200⁰С/час (3⁰/мин), скорость вращения барабана (с намотанной на нем спецбумагой) - 2,5 мм/мин, чувствительность гальванометра - 500 мВ. Эксперименты проводились в гелиевой среде. Для калибровки калориметра (Pt/Rd-10%Pt) в качестве реперов взяты: бензойная кислота, олово, свинец, цинк, алюминий, серебро, медь (рис.1).

Теплоты фазовых превращений в точках переходов рассчитывались по формуле $\Delta H = KA^M/G$ Дж/моль, где К - постоянная калориметра, А - вес бумаги, соответствующий площади пика, г; М - молекулярный вес вещества, г. Число опытов для каждой серии - 15.

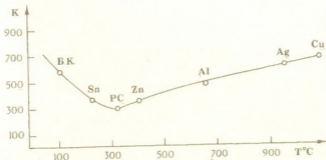


Рис.1. Градуировочная кривая калориметра. Б.К. - бензойная кислота



На политермах $\Delta H(T)$ для церия были зарегистрированы два превращения, температура перехода ГПУ-ГЦК 350 К хорошо согласуется с [1]. Однако измеренные разными авторами температуры превращения ГЦК-ОЦК, определенные из измерений удельного сопротивления, температуропроводности, теплопроводности, весьма существенно отличаются друг от друга и от наших калориметрических измерений. Температура превращения (ГЦК-ОЦК) церия по нашим данным равна 881 К.

Энтальпия и энтропия этих превращений соответственно равны:

$$\Delta H=2436,3 \text{ Дж/моль } \Delta S=6,69 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град (350 К-355 К)}$$

$$\Delta H=474,2 \text{ Дж/моль } \Delta S=5,0 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град (881 К-933 К)}$$

Необходимо также отметить особенность превращения ГЦК-ОЦК, которая характеризуется трехступенчатыми пиками. После окончания второй ступени вещество как бы приходит почти к исходному состоянию и сразу же начинается третья ступень. Такие же ступенчатые пики появляются при охлаждении образца, в обратной записи, т. е. наблюдается гистерезис, что хорошо согласуется с литературными данными [1]. Температуры отличаются почти на 30 К. На политермах удельного сопротивления и термопроводности такие ступенчатые переходы не наблюдаются.

Существенное различие результатов измерения кинетических свойств церия при высоких температурах, по-видимому, связано с различной чистотой исследуемых объектов и используемых при исследовании газовых сред.

При температуре 1093 К в неодиме происходят структурные фазовые переходы. При этом кристаллическая решетка из двойной гексагональной плотноупакованной превращается в объемноцентрированную кубическую, температура превращения ГПУ-ГЦК - 1093 К (калориметрические измерения) удовлетворительно согласуется с данными литературы [1]. Получены следующие величины энтальпии и энтропии:

$$\Delta H=3234,2 \text{ Дж/моль, } \Delta S=2,9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{град (1093 К-1113)}.$$

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

Получено 1.06.1998

მ. ხუნდაძე

ცერიუმის და ნეოდიმის ფაზური გარდაქმნების თერმოდინამიკური მონაცემების შესწავლა

რეზიუმე

HT-1500 ტიპის სკანირების კალორიმეტრზე შესწავლილია იმეოათ მიწათა ლითონების - ცერიუმის და ნეოდიმის სტრუქტურული გარდაქმნები, გამოთვლილია მათი ენთალპია და ენტროპია. დაზუსტებულია ამ გარდაქმნების ტემპერატურული ზღვრები.

როგორც ცერიუმის, ასევე ნეოდიმის შემთხვევაში კინეტიკური თვისებების ცვლილებები, დადგენილი სხვადასხვა ავტორების მიერ, ხშირად ერთმანეთს არ ემთხვევა, რაც დაკავშირებულია შესწავლილი ობიექტების სისუფთავესთან. მცირედი მინარევიც კი ცელის აღნიშნული ნივთიერებების როგორც გარდაქმნის ტემპერატურას, აგრეთვე გარდაქმნის კონფიგურაციას.

M. KHUNDADZE

INVESTIGATION OF THERMAL PROPERTIES OF PHASE TRANSITIONS OF CERIUM AND NEODYMIUM

Summary

The structural transitions of rare-earth metals-Cerium and Neodymium, were investigated using the differential scanning calorimeter HT-1500.

The values of enthalpy and entropy of the transitions have been estimated and the temperature intervals have been refined.

The kinetic characteristics of Cerium and Neodymium given in the publications of various authors do not often agree with each other, which is connected with the purity of samples.

It was established that even the negligible amount of impurity will change the temperature of transitions as well as their configurations.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. В. Е. Зиновьев, А. Д. Ивлиев, И. Г. Корунев, С. А. Ильиных. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ, М., 1982. N5 (37) с. 1-62.



УДК 541.11

Д.Ш. ЦАГАРЕИШВИЛИ, А.А. НАДИРАДZE, Г.Г. ГВЕЛЕСИАНИ,
И.Б. БАРАТАШВИЛИ, Дж.И. БАГДАВАДZE, К.А. НАДИРАДZE

НОВОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ РАСЧЕТА СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В предыдущей работе [1] был предложен метод расчета стандартной энтальпии образования (ΔH_{298}^0) бинарных интерметаллических соединений состава $A_n B_m$. Мы исходили из допущения, что ΔH_{298}^0 интерметаллида в простой математической форме связана с вкладом энтальпии отдельных компонентов (А и В) рассматриваемого соединения, а в частности $\Delta H_{298}^0 = H_A + H_B$. При этом аддитивные составляющие энтальпии H_A и H_B принимают различные значения в разных соединениях в зависимости от электронной конфигурации компонента-партнера (т. е. его принадлежности к s, p, d или f элементам) - ϵ^k , разностей между электроотрицательностями компонентов - ΔX и номерами их групп - ΔN . На основании этих предположений было предложено расчетное уравнение вида

$$\Delta H_{298}^0 = (n\epsilon_A^k + m\epsilon_B^k) \cdot f_1(\Delta X) \cdot f_2(\Delta N) \quad (1)$$

Исходя из экспериментальных данных по ΔH_{298}^0 интерметаллидов [2-4] были определены и табулированы значения функций $f_1(\Delta X)$ и $f_2(\Delta N)$, а также - инкременты энтальпии элементов - ϵ^k в зависимости от электронной конфигурации элемента-партнера. Используя значения $f_1(\Delta X)$, $f_2(\Delta N)$ и ϵ^k , с помощью уравнения (1) с точностью $\pm 0,3 \div 0,6$ ккал/г-атом, рассчитаны величины ΔH_{298}^0 для 518 соединений этого класса.

Однако из анализа полученных величин ϵ^k следует, что для большинства рассмотренных элементов не удалось полностью определить численные значения этого показателя для всех s, p, d и f подуровней, что, естественно, сужает пределы применимости уравнения (1). Принимая во внимание данное обстоятельство, в предлагаемой работе мы задались целью видоизменить расчетное уравнение (1) и связать аддитивные составляющие энтальпии (H_A и H_B) не с электронной конфигурацией элемента-партнера, а с температурой плавления рассматриваемого интерметаллида, что можно записать в следующей математической форме:

$$\begin{aligned} -\Delta H_{298}^0 &= nH_A + mH_B = \\ &= n f_1^A(\Delta X) \cdot f_2^A(\Delta N) \cdot f_3^A(T_{пл}) + m f_1^B(\Delta X) \cdot f_2^B(\Delta N) \cdot f_3^B(T_{пл}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $T_{пл}$ - температура конгруэнтного или инконгруэнтного плавления, а также разложения на две твердые фазы соединения. Как и в [1], принимаем

$$f_1^A(\Delta X) = f_1^B(\Delta X) = f_1(\Delta X), \quad (3)$$

$$f_2^A(\Delta N) = f_2^B(\Delta N) = f_2(\Delta N). \quad (4)$$

С учетом приближений (3) и (4), уравнение (2) упрощается:

$$-\Delta H_{298}^0 = [nf_3^A(\Delta X) + mf_3^B(T_{пл})] \cdot f_1(\Delta X) \cdot f_2(\Delta N) \quad (5)$$

Для функций $f_3^A(T_{пл})$ и $f_3^B(T_{пл})$ используем следующее прямолинейное приближение:

$$f_3^A(T_{пл}) = \eta_A T_{пл}, \quad (6)$$

$$f_3^B(T_{пл}) = \eta_B T_{пл}, \quad (7)$$

где η_A и η_B - коэффициенты пропорциональности размерностью кал/г-атом К; мы назовем их условно энергетическими константами металлов.

Подставив в (5) значения функции $f(T)$ из (6) и (7), получаем расчетное уравнение $-\Delta H_{298}^0$ интерметаллидов:

$$-\Delta H_{298}^0 = (n\eta_A + m\eta_B) \cdot f_1(\Delta X) \cdot f_2(\Delta N) \cdot T_{пл}, \quad (8)$$

Определим из (8) следующую функцию:

$$\varphi = -\Delta H_{298}^0 / f_1(\Delta X) \cdot f_2(\Delta N) \cdot T_{пл} = n\eta_A + m\eta_B, \quad (9)$$

Из (9) следует, что φ функция имеет размерность кал/г-атом К и характеризуется простой аддитивностью, т. е. φ функция интерметаллида равна сумме энергетических констант составляющих компонентов с учетом стехиометрии соединения.

Как отмечалось выше, вид функций $f_1(\Delta X)$ и $f_2(\Delta N)$ был определен в [1]; в частности, установлено, что $f_1(\Delta X)$ находится в прямой пропорциональной зависимости от абсолютного значения разностей электроотрицательностей $\Delta X = |X_A - X_B|$; численные значения $f_1(\Delta X)$ приведены в табл. 1, в которой даны также величины $f_2(\Delta N)$. В основу определения вида функции $f_2(\Delta N)$ положено деление химических элементов в периодической таблице на две подгруппы с индексами а и b (табл. 2) [6]. В [1] было установлено, что $f_2(\Delta N)$ находится в прямой пропорциональной зависимости от абсолютного значения разностей между номерами групп $\Delta N = |N_A^i - N_B^j|$, в которых находятся компоненты А и В рассматриваемого интерметаллида. При этом $f_2(\Delta N) = f_2(|N_A^i - N_B^j|) = 1$, если А и В компоненты находятся в разных подгруппах, т.е. когда $i \neq a, j = b$ или $i = b, j = a$; в том случае, когда компоненты находятся в одноименных подгруппах, т.е. когда $i = a$ и $j = a, i = b$ и $j = b$, значения функции $f_2(\Delta N)$ надо брать из табл. 1.

Для определения η первоначально необходимо установить ее значение для какого-либо металла, на основании которого рассчитываются величины этой константы для остальных металлов. С этой целью, как и

Значения функций $f_1(\Delta X)$ и $f_2(\Delta N)$

ΔX	$f_1(\Delta X)$	ΔX	$f_1(\Delta X)$	ΔN	$f_2(\Delta N)$
0	0.30	0.7	0.83	0	0.25
0.1	0.63	0.8	0.87	1	0.75
0.2	0.67	0.9	0.90	2	0.80
0.3	0.70	1.0	0.93	3	0.85
0.4	0.73	1.1	0.97	4	0.90
0.5	0.77	1.2	1.00	5	0.95
0.6	0.80	>1.2	1.00	≥6	1.00

Т а б л и ц а 2

Электроотрицательность (X) и номер группы (N) некоторых элементов

Элемент	X	N	Элемент	X	N	Элемент	X	N
Li	1.0	1 ^a	Er	1.2	3 ^a	Co	1.9	8 ^a
Na	0.9	1 ^a	Tm	1.2	3 ^a	Rh	2.2	8 ^a
K	0.8	1 ^a	Yb	1.2	3 ^a	Ir	2.2	8 ^a
Rb	0.8	1 ^a	Lu	1.2	3 ^a	Ni	2.0	8 ^a
Cs	0.7	1 ^a	Th	1.3	3 ^a	Pd	2.2	8 ^a
Bc	1.5	2 ^a	U	1.4	3 ^a	Pt	2.2	8 ^a
Mg	1.2	2 ^a	Pu	1.4	3 ^a	Cu	1.9	1 ^b
Ca	1.0	2 ^a	Ti	1.6	4 ^a	Ag	1.9	1 ^b
Sr	1.0	2 ^a	Zr	1.4	4 ^a	Au	2.4	1 ^b
Ba	0.9	2 ^a	Hf	1.3	4 ^a	Zn	1.6	2 ^b
Sc	1.3	3 ^a	V	1.6	5 ^a	Cd	1.7	2 ^b
Y	1.2	3 ^a	Nb	1.6	5 ^a	Al	1.5	3 ^b
La	1.0	3 ^a	Ta	1.5	5 ^a	Ga	1.6	3 ^b
Ce	1.2	3 ^a	Cr	1.6	6 ^a	In	1.7	3 ^b
Pr	1.2	3 ^a	Mo	1.8	6 ^a	Tl	1.8	3 ^b
Nd	1.2	3 ^a	W	1.7	6 ^a	Si	2.1	4 ^b
Sm	1.2	3 ^a	Mn	1.5	7 ^a	Ge	1.8	4 ^b
Eu	1.2	3 ^a	Tc	1.9	7 ^a	Sn	1.8	4 ^b
Gb	1.2	3 ^a	Re	1.9	7 ^a	Pb	1.9	4 ^b
Tb	1.2	3 ^a	Fe	1.8	8 ^a	As	2.0	5 ^b
Dy	1.2	3 ^a	Ru	2.2	8 ^a	Sb	1.9	5 ^b
Ho	1.2	3 ^a	Os	2.2	8 ^a	Bi	1.9	5 ^b

в [1], подбирается такая система А-В, в которой образуются несколько интерметаллидов как с конгруэнтным, так и инконгруэнтным плавлением и для которых в литературе имеются надежные экспериментальные данные по их ΔH_{298}^0 . Параллельно, для упрощения расчетов желательно, чтобы в выбранной системе интерметаллидов значения функции $f(\Delta X)$



и $f_2(\Delta N)$ равнялись единице. Этим условиям полностью отвечает система Cs-Sb, в которой образуются шесть интерметаллидов (два из них плавают инконгруэнтно), для которых значения ΔH_{298}^0 с удовлетворительной точностью определены экспериментально и для которых $f_1(\Delta X) = f_2(\Delta N) = 1$.

На базе этой системы целесообразно определить энергетическую константу Sb как более электроотрицательного элемента, а затем использовать эту величину для составления шкалы энергетических констант остальных металлов. С этой целью для интерметаллидов рассмотренной системы прежде всего необходимо найти значения функции η для одного атома цезия η^{Cs} из уравнения

$$\eta^{Cs} = \Delta H_{298}^0 / f_1(\Delta X) \cdot f_2(\Delta N) \cdot T_{пл} \cdot n, \quad (10)$$

где n -число элементов цезия в данном интерметаллиде. Рассчитанные из (10) значения функции η^{Cs} приведены в табл. 3.

Для интерметаллидов системы Cs-Sb $\phi^{Cs} = \eta_{Cs} + m\eta_{Sb}$. С целью определения величин η_{Sb} необходимо найти значения ϕ^{Cs} данной пары (р и q) интерметаллидов и осуществить расчеты по формуле

$$\eta_{Sb} = (\phi_p^{Cs} - \phi_q^{Cs}) / (m_p - m_q), \quad (11)$$

где $m_p - m_q$ -число атомов сурьмы в интерметаллидах р и q соответственно. Исходя из данных табл. 3, с помощью формулы (11), рассчитаны значения η_{Sb} для всех возможных сочетаний р и q интерметаллидов системы Cs-Sb; полученные результаты табулированы (табл. 4).

Из данных табл.4 следует, что величины η_{Sb} колеблются в значительных пределах, что, вероятно, вызвано как погрешностью экспериментальных величин ΔH_{298}^0 интерметаллидов, так и тем, что формула (9) является приближительной (в действительности ϕ функция не является идеально аддитивной).

На основании анализа данных табл. 4 отрицательные величины следует отбросить, так как они получены при малых значениях разницы $(\phi_p^{Cs} - \phi_q^{Cs})$ и, естественно, в этом случае резко проявляются экспериментальные погрешности ΔH_{298}^0 . С другой стороны, на основании математической статистики [7], допустимо отбросить также предельные значения η_{Sb} (2,7 кал/г-атом-Sb-K и 47,0 кал/г-атом-Sb-K), тогда останется всего 9 значений η_{Sb} , которые колеблются в допустимых пределах 3,2÷15,9 кал/г-атом-Sb-K. Кроме того, исходя из закономерностей математической статистики [8], в данной серии при сильно разбросанных значениях функции F нецелесообразно пользоваться ее среднеарифметической величиной, особенно при ограниченном числе определений. В этом случае более оправдано искомое среднее \bar{F} найти из соотношения

$$\bar{F} = (F_{min} + F_{max}) / 2, \quad (12)$$

где F_{min} и F_{max} - минимальное и максимальное значения функции F в данной серии определений. На основании соотношения (12) находим

$$\eta_{\text{Sb}} = (\eta^{\text{min}} + \eta^{\text{max}}) / 2 = (3,2 + 15,9) / 2 = 9,7 \text{ кал/г-атом-Sb-K};$$

этот результат следует округлить, и окончательно получим $\eta_{\text{Sb}} = 10 \text{ кал/г-атом-Sb-K}$ - в дальнейшем ее можно использовать, как базисную величину для определения значений η ряда металлов. В частности, из уравнения (9) следует, что если для данного интерметаллида известно значение η какого-либо компонента (B), то значение η_A легко рассчитывается из выражения

$$\eta_A = (\varphi - m\eta_B) / n. \quad (13)$$

Таблица 3

Расчитанные из формулы (10) значения функции φ_{Cs} для интерметаллидов системы Cs-Sb

Соединение	n	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль [3]	$T_{\text{пл}}$ K [3]	$f_1(\Delta X)$	$f_2(\Delta N)$	Формула хим. соединения в пересчете на один атом Cs	φ^{Cs} кал/г-атом-Cs-K
CsSb	1	19.7	859	1	1	CsSb	22.9
CsSb ₂	1	22.1	[690]*	1	1	CsSb ₂	32.0
Cs ₂ Sb	2	36.3	[760]*	1	1	CsSb _{0,5}	23.9
Cs ₃ Sb	3	47.5	998	1	1	CsSb _{0,33}	15.9
Cs ₄ Sb ₇	4	66.2	766	1	1	CsSb _{2,33}	28.8
Cs ₄ Sb ₄	5	97.7	833	1	1	CsSb _{0,8}	23.4

*[]-инконгруэнтное плавление

Таблица 4

Результаты расчетов энергетической константы η_{Sb} из (11) с помощью различных сочетаний интерметаллидов p и q системы Cs-Sb: CsSb-I, CsSb₂-II, CsSb_{0,5}-III, CsSb_{0,33}-IV, CsSb_{2,33}-V, CsSb_{0,8}-VI

Интерметаллиды p,q	$m_p \cdot m_q$	$\varphi_p^{\text{Cs}} - \varphi_q^{\text{Cs}}$ кал/г-атом-Cs-K	η_{Sb} кал/г-атом-Cs-K	Интерметаллиды p,q	$m_p \cdot m_q$	$\varphi_p^{\text{Cs}} - \varphi_q^{\text{Cs}}$ кал/г-атом-Cs-K	η_{Sb} кал/г-атом-Cs-K
I, II	-1	-9.1	+9.1	II, VI	+1.2	+8.6	+7.2
I, III	+0.5	-1.0	-2.0	III, IV	+0.17	+8.0	+47.0
I, IV	+0.67	+7.0	+10.4	III, V	-1.83	-4.9	+2.7
I, V	-1.33	-5.9	+4.4	III, VI	-0.3	+0.5	-1.7
I, VI	+0.2	-0.5	-2.5	IV, V	-2.0	-12.9	+6.4
II, III	+1.5	+8.1	+5.4	IV, VI	-0.47	-7.5	+15.9
II, IV	+1.67	+16.1	+9.7	V, VI	+1.53	+5.4	+3.5
II, V	-0.33						

По этой формуле для всех интерметаллидов системы Cs-Sb определены значения η_{Cs} ; после усреднения полученных результатов находим $\eta_{\text{Cs}} = 12.5 \text{ кал/г-атом-K}$.

Согласно описанной методике и имеющейся в справочной литературе информации о ΔH_{298}^0 и $T_{\text{пл}}$ интерметаллидов [2-4] определены значения η большого числа металлических элементов, которые приведены в табл. 5. При этом следует отметить, что из-за отсутствия экспериментальных

данных ΔH_{298}^0 и $T_{пл}$ соответствующих интерметаллидов не удалось определить значения η для ряда металлов - Sc, Ho, Er, Lu, Te, Ru, Os, Rh, Ir, Pt. Однако на основании закономерностей, вытекающих из анализа данных табл. 5, выявляется возможность их приблизительной оценки. В частности, установлено, что величина η падает в подгруппах: Li, Na, K, Rb, Cs; Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Al, Ga, In, Tl; As, Sb, Bi и в рядах -Ti, V, Cr, Mn; Y, Zr, Nb, Mo; La, Hf, Ta, W, Re, но увеличивается в подгруппах: Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Cu, Ag, Au, а также в рядах In, Sn, Sb; Tl, Pb, Bi и в зависимости от роста атомного номера проявляет периодичность, характерную для лантаноидов. Выявленные закономерности изменения величин η подтверждают надежность справочных данных по ΔH_{298}^0 интерметаллидов, а также достоверность теоретических предпосылок, на основании которых было выведено уравнение (8).

Таблица 5

Значения энергетических констант η для некоторых металлов

Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η	Элемент	η
	кал / г · атом · К		кал / г · атом · К		кал / г · атом · К		кал / г · атом · К
Li	13.5	Nd	33.0	Nb	3.0	Zn	5.0
Na	13.0	Sm	34.0	Ta	2.5	Cd	2.0
K	14.0	Eu	39.0	Cr	4.0	Al	5.5
Rb	13.0	Gd	30.0	Mo	1.0	Ga	3.0
Cs	12.5	Tb	33.0	W	0.5	In	1.0
Be	2.0	Dy	34.0	Mn	0.6	Tl	0.5
Mg	6.0	Yb	37.0	Re	0.2	Si	11.0
Ca	26.0	Th	20.5	Fe	4.5	Ge	14.5
Sr	32.0	U	6.0	Co	5.0	Sn	6.5
Ba	30.0	Pu	24.0	Ni	6.0	Pb	3.0
Y	15.0	Ti	10.0	Pd	20.0	As	12.0
La	26.0	Zr	9.0	Cu	4.5	Sb	10.0
Ce	29.0	Hf	4.5	Ag	6.0	Bi	8.5
Pr	32.0	V	5.0	Au	10.0		

Полученные результаты позволили оценить величины энергетической константы следующих металлов (в ккал/г·атом·К): Sc-12; Te-0,3; Pt-22; Lu-30; Ho-35; Er-35,5; Ru-6; Os-10; Rh-8; Ir-14.

Для оценки точности рассчитанных из уравнения (8) величин ΔH_{298}^0 интерметаллидов использованы методы математической статистики [7,8]; с этой целью для 405 интерметаллидов сопоставлены значения вычисленных из уравнения (8) и экспериментальных величин ΔH_{298}^0 . Необходимые для расчетов данные для некоторых интерметаллидов приведены в табл.6, в которой $\Delta = (\Delta H_{298}^{расч.} - \Delta H_{298}^{эксп.})$ ккал/моль, а $\Delta^{aT} = \Delta/(n+m)$ ккал/г·атом.

Значения средней квадратичной ошибки выборки находили из соотношения [7]:

$$S_0 = \left[\sum_1^z (\Delta_i^{aT})^2 / (Z-2) \right]^{1/2}, \quad (14)$$

где Z- число рассмотренных интерметаллидов (Z=405), а $\Delta_1^{\Delta T}$ значения величины $\Delta_1^{\Delta T}$ i-го интерметаллида выборки; подставляя в (14) необходимые данные, находим

$$S_0 = (3163/(405 - 2))^{1/2} = 2,8 \text{ ккал/г-атом.}$$

Для расчета доверительного интервала $-\Delta\psi$ вычисленных из (8) величин ΔH_{298}^0 использовали выражение [7,8]:

$$\Delta\psi = \pm t(p,f)S_0[(Z\psi^2 - 2\psi\Sigma\psi_i + \Sigma\psi_i^2)/\{Z\psi_i^2 - (\Sigma\psi_i)^2\}]^{1/2} \quad (15),$$

где $\psi = -\Delta H_{298}^0$ (расч.) = $-\Delta H_{298}^0/(n+m)$, ψ_i - значение функции ψ для i-го интерметаллида выборки; $t(p,f)=1.98$ - двусторонний критерий Стьюдента для уровня значимости $1-p=0,05$ и числа степеней свободы $f=Z-2=405-2=403$. с использованием величин $\Delta_1^{\Delta T}$ и ψ_i было найдено, что $\Sigma\psi_i = 3584$, а $\Sigma\psi_i^2 = 49542$; в результате уравнение (15) принимает вид:

$$\Delta\psi(\text{ккал.г-атом}) = \pm 0,0425(\psi^2 - 17,7\psi + 122,3)^{1/2} \quad (16)$$

Т а б л и ц а 6

Сопоставление вычисленных из уравнения (8) и экспериментальных величин ΔH_{298}^0 для некоторых интерметаллидов

Интерметаллид	η_A	η_B	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$f_i(\Delta X)$	$f_i(\Delta N)$	$-\Delta H_{298}^0$ ккал/моль		Δ ккал/моль	$\Delta^{\Delta T}$ ккал г - атом
						расч.	эксп.		
	ккал г - атом · К								
CsSb	12.5	10	859	1	1	19.3	19.7	-0.4	-0.2
CsGa ₂	12.5	3	863	0.9	1	14.4	13.2	+1.2	+0.4
GaSb	3	10	985	0.7	0.8	7.2	10.6	-3.4	-1.7
NaSn	13	6.5	851	0.9	1	14.9	12.0	+2.9	+1.4
NaPb ₃	13	3	593	0.93	1	12.1	11.6	-0.5	+0.1
LiCd	13.5	2	822	0.83	1	10.0	10.2	-0.2	-0.1
NaTl	13	0.5	578	0.9	1	7.0	7.8	-0.8	-0.4
Tl ₂ Pb ₃	0.5	3	652	0.63	0.75	3.5	4.6	-1.1	-0.1
In ₂ Bi	1	8.5	362	0.67	0.8	2.0	0.3	+1.7	+0.6
MnBi	0.6	8.5	[718]*	0.73	1	4.8	4.7	+0.1	+0.1
Mn ₃ Sn	0.6	6.5	[1263]*	0.7	1	7.3	7.1	+0.2	+0.1
AlSb	5.5	10	1333	0.73	0.8	12.1	11.8	+0.3	+0.2
MnAl ₆	0.6	5.5	[981]*	0.73	1	24.1	21.0	+3.1	+0.4
TiAl	10	5.5	[1733]*	0.63	1	16.9	18.0	-1.1	-0.6
Ag ₂ Cd ₈	5	2	[855]*	0.67	0.75	18.2	12.5	-7.7	-0.6
CoSb	5	10	1475	0.3	1	6.6	8.0	-1.4	-0.7
TiNi	10	6	1583	0.73	0.9	16.6	16.2	+0.4	+0.2
FeAl	4.5	5.5	[1528]*	0.7	1	10.7	12	-1.3	-0.6

*[]- инконгруэнтное плавление

Для большинства рассмотренных соединений величины их ΔH_{298}^0 (расч.) колеблются в пределах 3÷23 ккал/г-атом. Следовательно, на основании (16) можно заключить, что предложенное в данной работе новое уравнение (8) для расчета ΔH_{298}^0 интерметаллидов характеризуются точ-

ნობილი, ანალოგიური მიღწეული ვ [1], ი, ვ ჩაწიწი, რაწიწი $\pm 0,3\pm 0,6$ კკალი/გ-ათომ ილი $\pm(0,3\pm 0,6) (n+m)$ კკალი/მოწი.



ინსტიტუტ მეტალურგიის იმ. ფ. ნ. ტაწადზე ან გრუჯი

პოსტუწილო 20.07.1998

დ. ცაგარეიწვილი, ა. ნადირაძე, გ. გველესიანი, ი. ბარათაწვილი,
ჟ. ბაღდაწადზე, კ. ნადირაძე

ინტერმეტალური ნაწრთების წარმოქმნის სტანდარტული ენტალპიის საწანგარიწო აწალი განტოლუბა

რ ე ზ ი მ ე

$A_n B_m$ შედგენილობის ბინარული ინტერმეტალიდების დნობის ტემპერატურის, აგრეთვე ელემენტ-კომპონენტების ელექტროუარყოფითობებისა და პერიოდულ სისტემაში მათი ადგილმდებარეობისაგან დამოკიდებულებით შემოთავაზებულია ამ ნაწრთების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის საწანგარიწო აწალი განტოლუბა

$$-\Delta H_{298}^0 = (n\eta_A + m\eta_B) \cdot f_1(\Delta X) \cdot f_2(\Delta N) \cdot T_{\text{დნ}},$$

სადაც η_A და η_B - ენერგეტიკული კონსტანტების ტაბულირებული მნიშვნელობებია, ΔX - კომპონენტების ელექტროუარყოფითობათა შორის სხვაობებია, ხოლო ΔN - ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში კომპონენტების ქვეჯგუფების ნომრებს შორის სხვაობაა. აწალი განტოლუბა საშუალებას იძლევა ინტერმეტალური ნაწრთების წარმოქმნის სტანდარტული ენთალპიის უცნობი მნიშვნელობები გავითვალვოთ $\pm(0,3\pm 0,6) (n+m)$ კკალი/მოლი სიწუსტით.

D. TSAGAREISHVILI, A. NADIRADZE, G. GVELESIANI,
I. BARATASHVILI, J. BAGDAVADZE, K. NADIRADZE

A NEW EQUATION FOR CALCULATION OF STANDARD ENTHALPY OF FORMATION OF INTERMETALLIC COMPOUNDS

S u m m a r y

A new equation for the calculation of standard enthalpy of formation of $A_n B_m$ intermetallides is suggested which takes into consideration the melting temperatures of these compounds, the electronegativity of element - components and their position in the periodic system

$$-\Delta H_{298}^0 = (n\eta_A + m\eta_B) \cdot f_1(\Delta X) \cdot f_2(\Delta N) \cdot T_m,$$



where η_A and η_B are the tabular values of energetic constants, ΔX is the difference between the values of electronegativity of components, ΔN is the difference between the numbers of periodic system of subgroups. The new equation allows one to calculate unknown values of standard enthalpy of formation of intermetallic compounds with an accuracy of $\pm(0,3\div 0,6)$ (n+m) kcal/mole.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Цаგარეიშვილი დ. შ., გველესიანი გ. გ., ბარათაშვილი ი. ბ., ნადირაძე ა. ა. Изв. АН Грузии, серия химич., т. 25, №1-2, 1999, 84-93.
2. Кубашевский О., Оллок С. Б., *Металлургическая термодимия*, М.: Металлургия, 1982, 392 с.
3. Термические константы веществ (под редакцией В. П. Глушко). Вып. 1-10, М.: ВИНТИ, 1965-1981;
4. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. *Тугоплавкие соединения (справочник)*, М.: Металлургия, 1976, 560с.
5. Полинг Л., Полинг П. *Химия*, М., Мир, 1978;
6. Бацанов С. С. *Электроотрицательность элементов и химическая связь*, СО АН СССР, Новосибирск, 1962, 196 с.
7. Доерфель К. *Статистика в аналитической химии*. М.: Мир, 1969;
8. Линник Ю. В. *Метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений*. М.: Физматгиз, 1962.



М. В. ДЖЛАНТИАШВИЛИ, Д. И. БАГДАВАДЗЕ

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ SB-S, SB-S-O, SB-O-C, SB-O-CO

В работе приведены результаты расчетов на ПЭВМ, моделирующие равновесные состояния при нагревании $Sb_2S_3 + Ar$ в интервале температур 850-1500 К; $Sb_2S_3 + 20\%O_2 + Ar$ - 500 - 1500 К; $Sb_2S_3 + O_2$ - 500 - 1500 К; $Sb_2S_3 + Sb_2O_3 + Ar$ - 500 - 1500 К; $Sb_2O_4 + C + Ar$ - 400 - 1500 К; $Sb_2O_3 + CO + Ar$ - 400 - 1450 К при атмосферном давлении.

Частный термодинамический анализ указанных систем приведен в книге [1]; их данные не удовлетворяют требованиям сегодняшнего дня из-за невозможности охвата сути тех многообразных преобразований, которые наблюдаются при взаимодействии в многокомпонентных и многофазных системах.

Термодинамический анализ проводили с применением метода, алгоритма и программы расчетов, описанных в [2].

В числе возможных конденсированных компонентов для всех систем учитывали: Sb , S , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , Sb_2S_3 , C ; газообразных: Ar , O , O_2 , O_3 , S , S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 , SO , SO_2 , SO_3 , S_2O , C , C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO , CO_2 , C_2O , C_3O_2 , Sb , Sb_2 , Sb_3 , Sb_4 , SbO , SbO_2 , Sb_4O_6 , SbS , CS , CS_2 , COS .

Основные результаты полного термодинамического анализа (ПТА) представлены в виде диаграмм.

Результаты ПТА нагреваний Sb_2S_3 в среде аргона показаны на рис. 1. В системе, начиная с ~ 1100 К, наблюдается уменьшение количества Sb_2S_3 и при ~ 1350 К сульфид полностью исчезает. Конденсированный Sb выделяется выше ~ 1100 К, а начиная с ~ 1200 К его количество резко увеличивается и достигает максимума при ~ 1350 К.

При более высоких температурах его количество уменьшается за счет испарения Sb . Параллельно с конденсированным Sb в газовой фазе уже с ~ 1150 К выделяется S_2 , количество которого достигает максимума при 1350 К. При ~ 1200 К в газовой фазе появляются также $Sb_{4(G)}$ и $SbS_{(Г)}$, а с ~ 1300 и ~ 1350 К соответ-

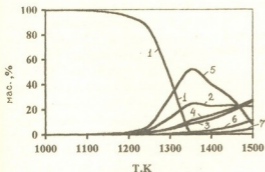


Рис. 1 Зависимость содержания компонентов от температуры при нагреве Sb_2S_3 в среде аргона: 1 - $Sb_2S_{3(К)}$; 2 - $S_{2(Г)}$; 3 - $Sb_{4(Г)}$; 4 - $SbS_{(Г)}$; 5 - $Sb_{(К)}$; 6 - $Sb_{2(Г)}$; 7 - $Sb_{3(Г)}$.

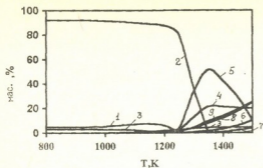


Рис. 2. Зависимость содержания компонентов от температуры при нагреве Sb_2S_3 в среде аргона +20% кислорода: 1 - $Sb_2O_{3(к)}$; 2 - $Sb_2S_{3(к)}$; 3 - $SO_{2(г)}$; 4 - $Sb_{2(г)}$; 5 - $Sb_{(к)}$; 6 - $Sb_{2(г)}$; 7 - $Sb_{3(г)}$; 8 - $Sb_{4(г)}$; 9 - $SbS_{(г)}$.

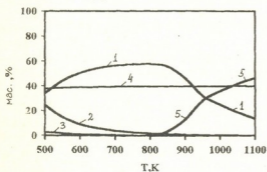


Рис. 3. Зависимость содержания компонентов от температуры при нагревании Sb_2S_3 в среде кислорода: 1 - $Sb_2O_{3(к)}$; 2 - $Sb_2O_{4(к)}$; 3 - $Sb_2S_{3(к)}$; 4 - $SO_{2(г)}$; 5 - $Sb_4O_{6(г)}$.

$SO_{2(г)}$ изменяется незначительно, а $Sb_4O_{6(г)}$ появляется при ~ 800 К и значительно увеличивается с повышением температуры.

На рис.4 показаны результаты ПТА реакции $Sb_2S_3 + 2Sb_2O_3 = 6Sb + 3SO_2$.

венно $Sb_{2(г)}$ и $Sb_{3(г)}$. Их количество с повышением температуры до 1500 К плавно растет.

Результаты нагрева Sb_2S_3 в среде аргона +20% O_2 показаны на рис. 2. Видно, что до 1000 К в системе существуют в большом количестве Sb_2S_3 и в меньшем — конденсированный Sb_2O_3 и $SO_{2(г)}$; выше температуры 1000К происходит уменьшение Sb_2O_3 , а при 1350 К он полностью исчезает, при этом количество $Sb_2O_{3(к)}$ и $SO_{2(г)}$ изменяется незначительно. $S_{2(г)}$ выделяется при ~ 1050 К и до ~ 1250 К его концентрация плавно растет, с ~ 1250 К резко увеличивается и при ~ 1350 К достигает максимума; при более высоких температурах наблюдается незначительное уменьшение $S_{2(г)}$. Конденсированный Sb в системе появляется при ~ 1200 К. Его количество значительно увеличивается до ~ 1350 К, а с дальнейшим повышением температуры падает из-за испарения. С ~ 1200 К в газовой фазе появляются $Sb_{2(г)}$, $Sb_{4(г)}$ и $SbS_{(г)}$, а с ~ 1300 К - $Sb_{3(г)}$, количество которых в газовой фазе увеличивается с ростом температуры.

Нагрев Sb_2S_3 в среде кислорода в температурном интервале 500-1100К показан на рис. 3. Согласно полученным результатам, окисление Sb_2S_3 начинается ниже 500 К, а при ~ 700 К оно полностью исчезает. Параллельно, ниже 500 К, образуются $Sb_2O_{3(к)}$ и $Sb_2O_{4(к)}$; количество $Sb_2O_{3(к)}$ в системе растет до ~ 800 К и выше этой температуры снижается из-за его испарения, тогда как $Sb_2O_{4(к)}$ резко уменьшается до ~ 700 К и полностью исчезает при ~ 950 К. В газовой фазе в интервале 500 – 1100 К

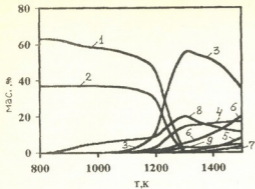


Рис. 4. Зависимость содержаний компонентов от температуры в реакции $2\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_3 = 6\text{Sb} + 3\text{SO}_2$: 1 - $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{K})$; 2 - $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{K})$; 3 - $\text{Sb}(\text{K})$; 4 - $\text{SO}_2(\text{G})$; 5 - $\text{Sb}_2(\text{G})$; 6 - $\text{Sb}_4(\text{G})$; 7 - $\text{Sb}_3(\text{G})$; 8 - $\text{Sb}_4\text{O}_6(\text{G})$; 9 - $\text{SbS}(\text{G})$.

в газовой фазе наблюдается наличие $\text{SO}_2(\text{G})$; с повышением температуры его количество резко увеличивается до $\sim 1300\text{K}$, а выше этой температуры изменяется незначительно. Параллельно, при $\sim 1100\text{K}$ в газовой фазе выделяется $\text{Sb}_4(\text{G})$, а выше $\sim 1200\text{K}$ в меньшем количестве - $\text{Sb}_2(\text{G})$, $\text{SbS}(\text{G})$, $\text{Sb}_3(\text{G})$ и $\text{S}_2(\text{G})$.

Термодинамический анализ углетермического восстановления оксида $\text{Sb}(\text{Sb}_2\text{O}_4 + 4\text{C} = 2\text{Sb} + 4\text{CO})$ в температурном интервале $400 - 1300\text{K}$ показан на рис. 5. Видно, что до 400K процесс восстановления не протекает, тогда как при $\sim 450\text{K}$ реакция полностью заканчивается. Количество конденсированного Sb до $\sim 1000\text{K}$ не изменяется, а с $\sim 1000\text{K}$ уменьшается из-за его испарения. Количество $\text{CO}_2(\text{G})$ достигает максимума при $\sim 450\text{K}$ и до $\sim 700\text{K}$ остается постоянным; выше этой температуры CO_2 снижается и в системе выделяется CO , количество которого до $\sim 1150\text{K}$ резко увеличивается и далее незначительно изменяется. Параллельно, в газовой фазе выше 1000K выделяется $\text{Sb}_4(\text{G})$ и в меньшем количестве $\text{Sb}_2(\text{G})$.

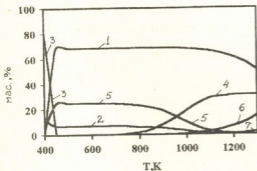


Рис. 5. Зависимость содержания компонентов от температуры в реакции $\text{Sb}_2\text{O}_4 + 4\text{C} = 2\text{Sb} + 4\text{CO}$: 1 - $\text{Sb}(\text{K})$; 2 - $\text{C}(\text{K})$; 3 - $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{K})$; 4 - $\text{CO}(\text{G})$; 5 - $\text{CO}_2(\text{G})$; 6 - $\text{Sb}_4(\text{G})$; 7 - $\text{Sb}_2(\text{G})$.

В системе количество $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{K})$ до $\sim 1050\text{K}$ уменьшается плавню (происходит испарение в виде $\text{Sb}_4\text{O}_6(\text{G})$), а Sb_2S_3 не изменяется; выше этой температуры протекает указанная реакция и при $\sim 1300\text{K}$ Sb_2O_3 и Sb_2S_3 полностью исчезают. Выделение конденсированного Sb в системе наблюдается с $\sim 1050\text{K}$ и достигает максимума при $\sim 1300\text{K}$; при более высоких температурах его количество резко уменьшается за счет испарения. В газовой фазе уже при $\sim 850\text{K}$ появляется $\text{Sb}_4\text{O}_6(\text{G})$, достигая максимума при 1300K ; при $\sim 1100\text{K}$ в газовой фазе

наблюдается наличие $\text{SO}_2(\text{G})$; с повышением температуры его количество резко увеличивается до $\sim 1300\text{K}$, а выше этой температуры изменяется незначительно. Параллельно, при $\sim 1100\text{K}$ в газовой фазе выделяется $\text{Sb}_4(\text{G})$, а выше $\sim 1200\text{K}$ в меньшем количестве - $\text{Sb}_2(\text{G})$, $\text{SbS}(\text{G})$, $\text{Sb}_3(\text{G})$ и $\text{S}_2(\text{G})$.

Исследованы условия равновесия реакции $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Sb} + 3\text{CO}_2$ в интервале температур $400 - 1300\text{K}$ (рис. 6). Видно, что реакция начинается выше 400K и до 450K полностью заканчивается. Количество конденсированного Sb

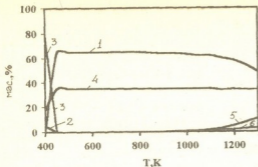


Рис. 6. Зависимость содержания компонентов от температуры в реакции $Sb_2O_3 + 3CO = 2Sb + 3CO_2$: 1 - $Sb_{(K)}$; 2 - $C_{(K)}$; 3 - $Sb_2O_{3(K)}$; 4 - $CO_{2(Г)}$; 5 - $Sb_{4(Г)}$; 6 - $Sb_4O_{6(Г)}$.

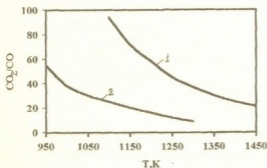


Рис. 7 Зависимость отношения равновесных концентраций CO_2 к CO от температуры в реакции $Sb_2O_3 + 3CO = 2Sb + 3CO_2$: 1 - рассчитаны нами; 2 - авторами [3].

до $\sim 1000K$ не изменяется, а выше этой температуры уменьшается из-за его испарения. Конденсированный углерод исчезает до $450 K$ и в газовой фазе до $\sim 1000 K$ практически находится только CO_2 ; при этой температуре в газовой фазе появляются также $Sb_{4(Г)}$, $Sb_4O_{6(Г)}$; а выше $\sim 1100K$ - CO и $Sb_{2(Г)}$, количество которых с повышением температуры увеличивается и при $\sim 1300 K$ достигает соответственно ~ 1 и ~ 2 масс. %.

На рис. 7 показана зависимость отношения равновесных концентраций CO_2 к CO от температуры, рассчитанной нами (кривая 1) и авторами [3] (кривая 2). Видно, что при $1123 K$ содержание CO_2 больше содержания CO в 82 раза, тогда как по [3] эта разница составляет 22,7, при $1173 K$ соответственно 63 и 17, а при $1273 K$ - 40 и 10. Значительную разницу между нашими данными и данными авторов [3] можно объяснить проведением нами полного термодинамического анализа, с использо-

ванием в расчетах новых значений термодинамических функций некоторых соединений, участвующих в описанных процессах.

**Sb-S, Sb-S-O, Sb-O-C, Sb-O-CO სისტემების
თერმოდინამიკური ანალიზი**

რეზიუმე

პეგმ-ის გამოყენებით შესრულებულია $Sb_2S_3 + Ar$ (850 - 1500 K), $Sb_2S_3 + 20\% O_2 + Ar$ (500-1500 K), $Sb_2S_3 + O_2$ (500-1500 K), $Sb_2S_3 + Sb_2O_3 + Ar$ (500 - 1500 K), $Sb_2O_4 + C + Ar$ (400-1500 K), $Sb_2O_3 + CO + Ar$ (400-1450 K) სისტემების სრული თერმოდინამიკური ანალიზი ერთ ატმოსფერულ წნევაზე. მიღებული შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით, რომელიც სრულყოფილად ასახავს აღნიშნულ პროცესებს.

M. JLANTIASHVILI, J. BAGDAVADZE

**THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE
Sb-S, Sb-S-O, Sb-O-C, Sb-O-CO SYSTEMS**

Summary

A complete thermo dynamic analysis of the system $Sb_2S_3 + Ar$ (850-1500 K), $Sb_2S_3 + 20\% O_2 + Ar$ (500-1500 K), $Sb_2S_3 + O_2$ (500-1500 K), $Sb_2S_3 + Sb_2O_3 + Ar$ (500-1500 K), $Sb_2O_4 + C + Ar$ (400-1500 K), $Sb_2O_3 + CO + Ar$ (400-1450 K) has been carried out at pressure of 1 atm by a computer simulated metod. The main results are presented in the form of diagrams with express perfectly the above-mentioned processes.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Меньшикова С. М., Розловский А. А.* Сурьма М.: Металлургия, 1977, 536 с.
2. *Сиярев Г. Б., Ватолин Н. А., Трусов Б. Г., Моисеев Г. К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982, 263 с.
3. *Мизенков Ф. А., Ключин Д. Н.* В кн.: Переработка сурьмяных материалов. М.: Цветметинформация, 1965, с. 3-16.

შპს 621. 382. 2. 541. 1

თ. ლავარაშვილი, მ. ბახტაძე, ბ. ჯორჯიშვილი, ნ. ბაბრიძე,
ი. კახაბერიშვილი

მეტალის ელექტროქიმიური დაფენით მიღებული შოტკის კონტაქტები

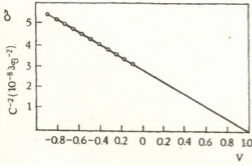
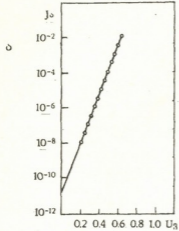
მეტალისა და ნახევარგამტარის (მ-ნ) კონტაქტი სტაბილური იდეალური ვოლტამპერული მახასიათებლით ძნელი მისაღებია. ამის მიზეზი ძირითადად არის მ-ნ გამყოფ ზედაპირზე თხელი ჟანგის ფენის არსებობა ან ინტერმეტალური ნაერთის წარმოქმნა. ლიტერატურაში დიდძალი ინფორმაცია არსებობს მ-ნ კონტაქტების ვაკუუმური დაფრქვევით მიღების შესახებ, მაგრამ იგივე არ ითქმის ელექტროქიმიური მეთოდის გამოყენებაზე. თუმცა შრომებში [1-4] ნაჩვენებია იყო, რომ იდეალური ვოლტამპერული მახასიათებლების მქონე შოტკის კონტაქტის მიღება ადვილად შეიძლება ნახევარგამტარზე მეტალების (Au, Ni, Cu, Pt, Pd, In, Ga, Sb, Cd, Bi) ელექტროქიმიური დაფენის გზით. ცნობილია [5], რომ სხვა მეტალებისაგან განსხვავებით ალუმინი იძლევა შოტკის კონტაქტს 111-V ჯგუფის ნახევარგამტარებზე, კერძოდ GaAs-ზე სტრუქტურის 500°C-მდე გახურებისასაც კი. ლიტერატურაში არ არის ცნობები ალუმინის მიღების შესახებ მისი მარილების წყალხსნარიდან. ჩვენს ლაბორატორიაში III-V ჯგუფის ნახევარგამტარებზე (GaP, GaAs, InP) ალუმინის ქლორიდის წყალხსნარიდან მეტალის ელექტროქიმიური დაფენის ჩვენს მიერ ადრე დამუშავებული ტექნოლოგიის [6] გამოყენებით მივიღეთ იდეალური შოტკის კონტაქტები და წინამდებარე ნაშრომში აღწერილია მიღებული სტრუქტურების ვოლტამპერული და ვოლტტევადური მახასიათებლები, მათი ანალიზის საფუძველზე გამოთვლილია კონტაქტის ძირითადად პარამეტრები იდეალურობის მახასიათებელი კოეფიციენტი n და პოტენციალური ბარიერის სიმაღლე ϕ_B .

ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო ჩოხრალსკის მეთოდით გაზრდილი სპეციალურად არალეგირებული n-ტიპის გალიუმის ფოსფიდის ფირფიტები (111) კრისტალური ორიენტაციითა და მატარებელთა კონცენტრაციით $(2-4) \cdot 10^{18} \text{ სმ}^{-3}$. ნახევარგამტარის სისქე დაყვანილი იყო 200-250 მკმდე. თავდაპირველად ფირფიტის ერთ ზედაპირზე ომური კონტაქტი უკეთდებოდა წყალბადის ატმოსფეროში ინდიუმის შეცხობით 600°C-ზე 5 წუთის განმავლობაში. შემდეგ ომური კონტაქტი და მასზე დენის მისაყვანად მიჩილული მავთული იფარებოდა ქიმიურად მდგრადი ლაქით, თავისუფალი ზედაპირის იმ ნაწილის გარდა, სადაც უნდა მომხდარიყო მეტალის დაფენა. ლაქის შეშრობის შემდეგ ნიმუში იწამლებოდა ახლადმომზადებულ სამეფო წყალში HCl+HNO₃ (3:1) ოთახის ტემპერატურაზე, ირეცხებოდა დისტილირებულ წყალში და სწრაფად თავსდებოდა ელექტროლიტში.

ელექტროლიტს წარმოადგენდა ალუმინის ქლორიდის წყალხსნარი, რომელშიც დენის გატარებისას წარმოიქმნება ნახევარგამტარის ზედაპირის ამომქმედი ნივთიერება NaOCl [7]. ელექტროლიტი ჩასხმული იყო კვარცის ქიქაში.

ელექტროდებს წარმოადგენდა ნახევარგამტარი და ალუმინის ფირფიტა. ელექტროდებს შორის მანძილი 1 სმ იყო. ელექტროლიტის pH 1,5 - 2.

პროცესს ვახორციელებდით [6]-ში აღწერილი წესით, თავიდან ნახევარგამტარზე მოდებული იყო დადებითი პოტენციალი და რამდენიმე წუთის განმავლობაში მისი ზედაპირი ანოდურად სუფთავდებოდა. შემდეგ ხდებოდა პოლუსების შეცვლა და დაფენა მიმდინარეობდა რამდენიმე საფეხურად. ნახევარგამტარის ზედაპირზე მეტალური ჩანასახების შექმნის მიზნით ჯერ ვატარებდით მცირე სიმკვრივის დენს 0,5 მასმ 3-5 წუთის განმავლობაში და შემდეგ პროცესის დაჩქარების მიზნით დენის სიმკვრივეს თანდათან ვზრდით ერთი რიგით. 15 წუთის განმავლობაში ნახევარგამტარზე ეფინებოდა ნახევრადგამვირვალე გლუვი ნაკრისფერი ფირი.



სურ. 1 გალიუმის ფოსფიდზე მიღებული შოტკის კონტაქტების ვოლტ-ამპერული (ა) და ვოლტ-ტეცადერი (ბ) მახასიათებელი.

ელექტროლიტიდან ამოღებულ ნიმუშს ვრეცხავდით დისტილირებულ წყალში, ლაქს ეხსნიდით მექანიკურად და აცეტონში წამოდულებით, რის შემდეგ ფირფიტას ეჭრიდით 1-3 მმ ფართობის ნიმუშებად. მიღებული სტრუქტურები გამმართველი დიოდები იყო და მათი ელექტრული პარამეტრების გამოსათვლელად გამოვიყენეთ შოტკის დიოდების თეორია, რომელიც დაწვრილებით არის აღწერილი ლიტერატურაში [8].

დიოდის იდეალურობის n-კოეფიციენტის გამოსათვლელად ვოლტამპერული მახასიათებელი გადიდებული იყო ძაბვის პირდაპირი წანაცვლებისას. სურ. 1ა-ზე მოცემულია ჩვენს მიერ დამზადებული დიოდების ტიპური ვოლტამპერული მახასიათებელი კოორდინატებში (U, lnI), საიდანაც ჩანს, რომ (U - lnI) დამოკიდებულება წრფივია დენის ძალის ფართო დიაპაზონში ($10^8 - 10^{-2}$) ა, ამიტომ შეიძლება მისი ანალიზი ბეტეს თერმოელექტრონული ემისიის თეორიით [8], რომლის თანახმად დიოდში გამავალი დენი

$$I = A^* T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi_{13}}{kT}\right) \exp\left(\frac{eU}{nkT}\right) \quad (1)$$

სადაც U-პირდაპირი წანაცვლების ძაბვაა, I - დენის ძალაა, A* - რიჩარდსონი

ნის მუდმივა, e - ელექტრონის მუხტი, k - ბოლცმანის მუდმივა, T - ტემპერატურა. n კოეფიციენტი გამოთვლილი იყო ფორმულით.

$$n = \frac{e \Delta U}{kT \Delta \ln I} \quad (2)$$

და მივიღეთ $n=1,02-1,03$, რაც ახლოა თეორიულ მნიშვნელობასთან სარკული არეკვლის ძალის გათვალისწინებით. პოტენციალური ბარიერის სიმაღლე გამოვთვალეთ (1) გამოსახულებიდან ფორმულით

$$\phi_B = \frac{kT}{e} \ln(SA^* T^2 / I_S) \quad (3)$$

აქ I_S არის ე. წ. გაჭერების დენი, რომელიც მიიღება ($U - \ln I$) დამოკიდებულების ინტერპოლაციით ორდინატთა ღერძზე, დიოდის ფართობი $S=3\text{მმ}^2$, რიჩარდსონის მუდმივას ეფექტური მნიშვნელობა $A=150,8 \cdot 10^{-4} \text{ამ}^{-2}$, $I_S = 10^{-11}$ ა. ტემპერატურა $T=300 \text{K}$. $I-V$ მახასიათებლიდან გამოთვლილი ბარიერის სიმაღლე იყო $\phi_B^{I-V} = 1,004 \pm 0,05$ ევ.

ვოლტტევადური მახასიათებელი გადაღებული იყო 1 მკვ სიხშირეზე $\Lambda 2-28$ ტევადური ბოგირის გამოყენებით. გამოსაკვლევი დიოდების ($C-U$) მახასიათებლის ტიპური სურათი ($U, 1/C^2$) კოორდინატებში ნაჩვენებია სურ. 1ბ-ზე. ეს დამოკიდებულება წრფივია და შეიძლება მისი ანალიზი მ-ნ კონტაქტის იდეალურობის დაშვებით [8]:

$$\frac{1}{C^2} = 2(\epsilon e N_D)^{-1} (U_d - U - \frac{kT}{e}), \quad (4)$$

სადაც C - კონტაქტის ტევადობაა, ϵ - ნახევარგამტარის დიელექტრიკული შეღწევადობა, N_D -მატარებელთა კონცენტრაცია ნახევარგამტარის მოცულობაში, U_d - დიფუზური პოტენციალი, რომლის მიღება შეიძლება (4) დამოკიდებულების აბსცისათა ღერძთან გადაკვეთის U_0 წერტილის საშუალებით

$$U_0 = U_d - \frac{kT}{e}$$

და ბარიერის სიმაღლე გამოთვლილი იყო ფორმულით:

$$\phi_B^{C-U} = U_0 + E_F + \frac{kT}{e} \quad (5)$$

აქ E_F არის ნახევარგამტარის მოცულობაში გამტარებლობის ზონიდან ფერმის დონის დაშორება. ჩვენს მიერ გამოყენებულ მასალაში $E_F + \frac{kT}{e} \approx 0.1$ ევ

($C-U$) მახასიათებლიდან მიღებული პოტენციალური ბარიერის მნიშვნელობა $\phi_B^{C-U} = 1,07 \pm 0,05$ ევ ცთომილების ფარგლებში ემთხვევა ვოლტამპერული მახასიათებლებიდან მიღებულ მნიშვნელობას. ეს არის მაჩვენებელი იმისა, რომ მიღებული სტრუქტურა კერგად აღიწერება მეტალისა და ნახევარგამტარის უშუალო კონტაქტის შოტკის თეორიით. ემისიური სპექტროსკოპიის (CAME-CA) გამოყენებით ჩანს, რომ ნახევარგამტარზე გამოლეკილი ფირი შეიცავს ალუმინს, მაგრამ რა სახის ამის დადგენა ჯერ-ჯერობით ვერ მოხერხდა.

КОНТАКТЫ ШОТТКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Контакты Шоттки были получены методом электрохимического осаждения металла из водяного раствора соли $AlCl_3$, содержащего $NaOCl$, на предварительно электрохимически очищенную поверхность полупроводниковых соединений группы AB^3 .

Травление поверхности полупроводника и электрохимическое осаждение металла происходило в едином технологическом процессе в растворе, который, помимо осаждаемого металла, содержал и электрохимический травитель полупроводника. Вольтамперное и вольтемкостные характеристики полученных кристаллов хорошо описываются в теории Шоттки.

T. LAPERASHVILI, M. BAKHTADZE, G. JORJISHVILI,
N. GABRIADZE, I. KACHABRISHVILI

SCHOTTKY CONTACTS FORMED BY ELECTROCHEMICAL DEPOSITION

Summary

Schottky contacts were formed by electrochemical deposition of metal from the a $AlCl_3$ aqueous solition consisting also of $NaOCl$ on the preliminary electrochemically cleaned surface of III-V semiconductors (GaP , $GaAs$, InP). Etching and electroplating of the contact were performed in the same solution to avoid contamination of the metal-semiconductor interface. The voltage dependence of current and capacitance of the obtained m-s structure is in good agreement with Schottky theory, ideality factor $n=1.02-1.03$ and barrier height $\phi_B = 1,03 \pm 0,05$ eV.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. Г. С. Коротченков, И. П. Молодян. ФТП, 1978, т. 12, 2, с. 245-247.
2. И. Д. Романова, Н. К. Максимова. Изв. вузов. Физика, 1976, 4, 151.
3. М. В. Бахтадзе, Т. А. Лаперашвили. Известия АН ГССР, серия хим., 1985, 11, 4, с. 306-308.
4. P. H. Mito, Roy SB. Choshk, Dow A. H. Solid ST. El, 1987, 23, p. 793-795.



საქართველოს
აკადემიის
გეოგრაფიული
სამეცნიერო ცენტრი

5. *Yyas P. D., Esteve, Martiver A.* Indian Journal of Pure and Applied Physics. 1979, V17, June, p. 362-366.
6. თ. ლაფერაშვილი. შოტკის დიოდის დამზადების ხერხი. საქართველოს რესპუბლიკის პატენტი, 1982, GE II 01 L 29/48 N46.
7. *Dixon Richard Waine, Nackatt William Harold* Пат. США., кл. 204-129, СВ 23, 3 1/1000, 379148.
8. *З. Х. Родерик.* Контакты металл-полупроводник., М.: Радио и Связь, 1982, с. 209.

УДК 541.183:549.67

С. Л. УРОТАДЗЕ, М. Н. БУРДЖАНАДЗЕ

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА ПРИРОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМАХ ЛОМОНТИТОВ НЕКОТОРЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ГРУЗИИ

Последние два десятилетия возрос интерес к природным цеолитам, так как в некоторых случаях они конкурентоспособны синтетическим.

Однако до настоящего времени в большинстве случаев практическое применение находят клиноптилолит и морденитсодержащие туфы. Грузия богата различными природными цеолитами, в том числе ломонтиносодержащими туфами. Этот цеолит встречается по всей территории Грузии, причем его содержание в горных породах достигает 90-95% [1]. Однако, по-видимому из-за своих структурных особенностей, для него характерна одномерная размерность каркасных систем, он мало изучен.

В настоящей работе исследованы поглотительные свойства ломонтиита по отношению к парам воды. Объектом исследования служили ломонтииты разных месторождений Грузии. В табл. 1 приведен химический состав этих образцов.

Таблица 1

Химический состав (в %) ломонтиитов различных месторождений Грузии

Образцы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	SiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O
Ботанический (окр. Тбилиси)	67,25	0,31	13,03	1,98	0,44	0,03	0,86	4,90	2,39	0,99	0,16	7,52
Гуфта	63,30	0,45	14,79	2,55	0,64	-	1,89	4,58	1,80	2,31	0,08	7,61
Молити	55,60	0,37	17,85	4,27	1,80	0,08	2,69	5,26	5,10	0,15	0,13	6,70
Трехви	52,39	0,65	17,17	4,86	3,33	0,19	3,51	7,70	3,22	0,30	0,12	6,56

Исследование адсорбции паров воды на ломонтиите изучалось эксикаторным методом при комнатной температуре и давлении P/Ps=0,4.

Образцы предварительно активировали нагреванием при температуре 300⁰С. Результаты адсорбционных исследований приведены в табл.2.

Таблица 2

Адсорбция паров воды ломонтиитсодержащими горными породами некоторых месторождений Грузии при комнатной температуре (P/Ps=0,4)

Образцы	a, ммоль/г	V _c , см ³ /г
Гуфта	1,17	0,021
Молити	1,38	0,025
Трехви	1,39	0,025
Ботанический (окр. Тбилиси)	1,78	0,031

Для модифицирования цеолитов был использован метод кислотной обработки. Многие цеолиты под воздействием сильных кислот разру-



шаются, однако цеолиты с высоким содержанием кремния характеризуются ярко выраженной кислотоустойчивостью.

Обработка цеолитов кислотой определенной концентрации приводит к образованию водородных форм цеолитов. Такое модифицирование способствует изменению химического состава (декаатионирование и деалюминирование) цеолитов. При использовании кислот низкой концентрации имеет место лишь декаатионирование образцов [2].

Более "мягкий" метод получения водородных форм, который не вызывает деалюминирования исходных образцов, основан на воздействии хлорида аммония на цеолит и последующем нагревании для удаления аммиака с целью получения водородной формы.

Нами были получены водородные формы ломонтита с использованием обоих методов, т. е. как обработкой его растворами разных концентраций (0,025; 0,05; 0,1; 0,25; 1,0; 3,0; 4,0 и 5,0 н.) хлористоводородной кислоты, так и хлористого аммония.

Ионообменный процесс проводился при комнатной температуре трехразовой обработкой; соотношение между твердой фазой и раствором 1:10; продолжительность разовой обработки – 1 час; готовые образцы промывались до полного удаления ионов хлора, после чего просушивались.

Изучение адсорбции воды на полученных образцах проводилось при комнатной температуре ($P/P_s=0,4$); постоянное давление воды в эксикаторе обеспечивала серная кислота ($d=1,34$); продолжительность поглощения паров воды в эксикаторе была ~120 часов. Определение величин адсорбции (ммоль/г) производилось методом взвешивания. Полученные результаты сведены в табл. 3.

Таблица 3

Адсорбция паров воды на модифицированном (HCl и NH₄Cl растворами) ломонтите - "Боганический" - окр. Тбилиси при комнатной температуре ($P/P_s=0,4$)

Концентрация раствора, н	HCl		NH ₄ Cl	
	а, ммоль/г	V, см ³ /г	а, ммоль/г	V, см ³ /г
0,025	1,51	0,027	1,47	0,026
0,05	1,75	0,031	1,56	0,028
0,1	1,78	0,032	1,65	0,029
0,25	1,57	0,028	1,75	0,031
1,0	0,74	0,013	1,77	0,032
3,0	0,57	0,01	1,81	0,0325
4,0	-	-	0,93	0,017
5,0	-	-	0,93	0,017
Исходная	1,78	0,031	-	-

В заключение следует отметить, что на модифицированной форме ломонтита (при обработке HCl), по сравнению с исходной, имеет место понижение адсорбционной способности с последующим возрастанием до обработки 0,1 н HCl. В случае обработки ломонтита раствором NH₄Cl, величина адсорбции понижается по сравнению с исходной с пос-

ледующим возрастанием до обработки 3n хлоридом аммония, а затем происходит уменьшение адсорбции, что связано с нарушением структуры цеолита.



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

Поступило 22.06.1999

ს. უროტაძე, მ. ბურჯანაძე

წყლის ორთქლის ადსორბცია საქართველოს ზოგიერთი ადგილმდებარეობის ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ლომონტიტის ფორმებზე

რეზიუმე

შესწავლილია წყლის ორთქლის ადსორბცია საქართველოს ზოგიერთი ადგილმდებარეობის ბუნებრივ და მოდიფიცირებულ ფორმებზე.

მიღებულ შედეგებიდან გამომდინარეობს, რომ HCl-ით მოდიფიცირებულ ფორმებზე ადგილი აქვს ადსორბციის სიდიდის კლებას, საწყისთან შედარებით, მისი შემდგომი ზრდით 0,1 HCl-ით დამუშავებამდე. ამონიუმის ქლორიდის შემთხვევაში ადსორბციის სიდიდე მცირდება, საწყისთან შედარებით, მისი შემდგომი ზრდით 3n NH₄Cl-ით დამუშავებამდე, ხოლო შემდეგ აღინიშნება ადსორბციის სიდიდის მკვეთრი დაცემა, რაც ცეოლიტის სტრუქტურის დაშლასთანაა დაკავშირებული.

S. UROTADZE, M. BURJANADZE

WATER VAPOUR ADSORPTION ON NATURAL AND MODIFIED FORMS OF LOMONTITES OF SOME DEPOSITS IN GEORGIA

Summary

In the present work the adsorption properties of lomontite with respect to the water vapours are studied.

The obtained results showed that on the modified form of lomontite (after HCl treatment) the adsorption ability of lomontite decreases with the consequent increase before treatment in 0.1 n HCl.

At treatment of lomontite by NH₄Cl the adsorption ability decreases as compared to the initial one with the consequent increase before treatment in 3n ammonium chloride, and then again decreases, which is connected with the disturbance of the zeolite structure.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Схиртладзе Н. И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: ТГУ, 1991, 143.
2. *Беленькая М. А., Дубинин М. М., Криштофор И. И.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 13, 191.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 620.193.013

М. П. МИКАБЕРИДЗЕ, И. Н. ЛОРДКИПАНИДЗЕ,
Н. П. МДИНАРАДЗЕ, Г.И. ДЖИШКАРИАНИ

СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ТИТАН-НИКЕЛЬ-ГЕРМАНИЙ

Основным способом создания высокопрочных коррозионностойких сплавов титана на современном этапе является комплексное легирование его твердых растворов на основе α и β модификаций.

Целью настоящей работы являлось изучение новых многокомпонентных титановых сплавов в кристаллическом и аморфном состоянии.

Исследованиям подверглись сплавы тройной системы титан-никель-германий с постоянным содержанием никеля (8%) и переменным содержанием германия (от 0 до 5%).

Сплавы плавилась в ИМЕТ им. А. А. Байкова под руководством д.т.н. Т. Т. Нартовой в дуговых вакуумных печах с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона. В качестве шихтовых материалов использовали йодидный титан, электролитические никель и германий (зонноочищенные).

Слитки проковывали на прутки \varnothing 8-10 мм в интервале температур 900-1000 $^{\circ}$ С. Термическую обработку проводили в эвакуированных кварцевых ампулах по режиму - закалка от 950-1050 $^{\circ}$ С, охлаждение в воде. Быстрозакаленные аморфные (мелкокристаллические) сплавы получены бестигельной плавкой в атмосфере гелия при давлении ~ 1,8 атм с предварительной откачкой вакуума. При плавке металл нагревается на 50 $^{\circ}$ С выше температуры плавления, по снятии магнитного поля сплав выливается в медную водоохлаждаемую изложницу и кристаллизуется со скоростью 103 град/с.

Микроструктура сплавов в литом состоянии состоит из первично кристаллизирующихся зерен β твердого раствора. Сплавы после закалки имеют трехфазную структуру, состоящую из α -твердого раствора титана и соединений Ti_2Ni и Ti_3Ge_3 . Свободная поверхность аморфных лент представляет однородную поверхность без кристаллических включений.

Исследования по изучению распределения легирующих элементов на поверхности сплавов в характеристических рентгеновских излучениях Ti_{ka} , Ni_{ka} и Ge_{ka} с помощью микрозонда Camebax "Microbeam" показали, что никель и титан в сплавах как в литом, так и закаленном и аморфном состояниях распределены неравномерно, а германий - равномерно.

На рис.1 приведено распределении никеля, титана и германия на

поверхности аморфного сплава с содержанием 3% германия. Неодно-
родность поверхности сплавов доказана также при изучении методов
поверхностных потенциалов и вторичных электронов сплавов.

Коррозионным испытаниям в 10%-ных растворах соляной кислоты,
хлористого и гидроксида натрия подвергли образцы литые и после
заковки.

После 500 часов испытаний скорость коррозии как закаленных, так
и литых сплавов в растворах хлористого и гидроксида натрия не
превышала $0,003 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, а в растворе соляной кислоты - $0,2 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$.

Закаленные сплавы выявляют стойкость на один порядок больше,
чем литые, что вызвано выделением коррозионностойких германидов
и никелидов в структуре сплавов после закалки (скорость коррозии
литого сплава Ti - 8%, Ni - 3% Ge равна $0,01 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, а закаленного -
 $0,001 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$).

Изучение коррозионной стойкости аморфных сплавов проводили в
подкисленном растворе хлористого натрия ($\text{pH}=0$). Сплавы, содержащие
до 3% германия, имеют настолько малую область пассивного состояния,
что она отмечается лишь небольшим перегибом на
потенциодинамических поляризационных кривых; при этом значение
плотности тока $\approx 2,51 \text{ мкА/см}^2$. Сплавы, содержащие 3-5% германия,
находятся в состоянии активного растворения и не пассивируются; ток
при увеличении потенциала непрерывно возрастает, что связано с
процессом выделения хлора (рис. 2).

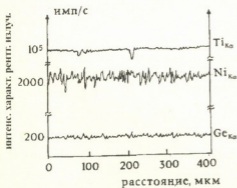


Рис. 1. Распределение легирующих эле-
ментов в структуре закаленного
сплава Ti - 8%, Ni - 3% Ge

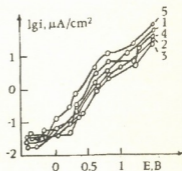


Рис. 2. Анодные потенциодинамические
кривые аморфных сплавов систе-
мы титан-никель-германий в
подкисленном растворе хлористо-
го натрия: 1 - 1% Ge; 2 - 2% Ge;
3 - 3% Ge; 4 - 4% Ge; 5 - 5% Ge

Электроннографические исследования поверхности сплавов показали,
что на поверхности образуется рутил TiO_2 , а также присутствует гало
(аморфная) фаза. Сравнительно низкая коррозионная стойкость аморф-

მ.მიკაბერიძე, ი. ლორთქიფანიძე, ნ. მდინარაძე, ზ. ჯიშკარიანი

ტიტან-ნიკელ-გერმანიუმის სისტემების შენადნობების სტრუქტურა და კოროზიული მდგომარეობა

რეზიუმე

ტიან-ნიკელ-გერმანიუმის სისტემის შენადნობების სტრუქტურული მდგომარეობის და კოროზიული მდგომარეობის შესწავლის შედეგად გამოვლენილია, რომ სხმულ მდგომარეობაში შენადნობების მიკროსტრუქტურა შედგება მყარი ხსნარის პირველადი დაკრისტალებული მარცვლებისაგან, წრთობის შემდეგ მათი სტრუქტურა სამფაზიანია – ტიტანის α მყარი ხსნარი და შენაერთები Ti_2Ni და Ti_5Ge_3 . ამორფული ლენტების ზედაპირი ერთგვაროვანია, კრისტალური ჩანართების გარეშე, ნიკელი და ტიტანი, როგორც სხმულ, ისე ნაწრთობ და ამორფულ მდგომარეობაში, განაწილებულია შენადნობების ზედაპირზე არათანაბრად, ხოლო გერმანიუმი კი თანაბრად.

შენადნობების კოროზიული გამოცდებით 10% მარილმჟავის, ნატრიუმის ქლორიდის და ჰიდროქსიდის ხსნარებში დადგენილია მათი მაღალი კოროზიული მდგომარეობა, ნაწრთობი შენადნობების მდგრადობა ერთი რიგით მაღალია, ვიდრე სხმულის.

M. MIKABERIDZE, I. LORDKIPANIDZE, N. MDINARADZE,
G. JISHKARIANI

THE CORROSION RESISTANCE AND THE STRUCTURE OF THE TITANIUM-NICKEL-GERMANIUM ALLOY SYSTEMS

Summary

The researches carried out to identify the structure and the corrosion resistance of the titanium-nickel-germanium alloy systems has revealed that the cast alloys microstructure is composed of the primary crystals of the β solid solution of the titanium. After hardening their structure consists of the α solid solution of titanium and Ti_2Ni and Ti_5Ge_3 combinations.

Nickel and titanium in the cast and hardened states as well as in amorphous state are not evenly distributed on the surface of the alloys, while germanium is distributed there rather evenly.

Experimental results on the corrosion behavior of the Ti-Ni-Ge alloy systems in the 10% solutions of the HCl, NaCl and NaOH showed their high corrosion resistance. The resistance of the hardened alloys is one level higher, then that of cast alloys.



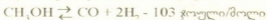
შპს 66.097.3:66.094.3:66.094

პ. მოსიძე, პ. ბახტაძე, ნ. ბარდაველიძე, ნ. მანუჩარიძე,
მ. სუჯაშვილი, მ. ფაჩიშვილი

წყალბადად და ნახშირბადის (II) ოქსიდად მეთანოლის კატალიზური დაწვლა

შიგა წვის ძრავებში (შ. წ. ძ.) ნავთობიდან მიღებული საწვავის გამოყენებასთან ახლავს ატმოსფეროს დაქუჩუკიანება, რომლის მასშტაბები გლობალურია [1]. ავტომობილიდან გამონაბოლქვ აირებში მავნე ნივთიერების შემცირების ორი გზა არსებობს: 1 – ტრადიციული – არსებული შ. წ. ძ. კონსტრუქციის გაუმჯობესება ან გამობოლქვითი აირების კატალიზური გაუვნებლობა [2], 2 – არატრადიციული – ახალი ეკოლოგიურად უსაფრთხო საწვავების ძიება. ასეთ საწვავებს მიეკუთვნებიან სპირტები, კერძოდ მეთანოლის სპირტი [3, 4].

მეთანოლის საწვავად გამოყენება შეიძლება, როგორც სუფთა სახით, ასევე დანამატად ბენზინურ საწვავებზე [5]. ვინაიდან მეთანოლისა და ბენზინის ნარევი ტოქსიკურია და ამასთანავე იწვევს ძრავის სისტემების კოროზიას [3], გაცილებით მიზანშეწონილი და ენერგეტიკულად გამართლებულია მეთანოლის კატალიზურად დაშლის პროდუქტების ($H_2 + CO$) გამოყენება ენერგეტიკული მიზნებისათვის. მეთანოლის დაშლის რეაქცია შეიძლება განხორციელდეს ძრავის ცილინდრებში წარმოქმნილი სითბოს ხარჯზე:



მეთანოლის დაშლის პროდუქტების ($H_2 + CO$) თბოუნარიანობა 20%-ით მეტია საწყისი სპირტის თბოუნარიანობაზე. ბენზინში 10-20% წყალბადის დამატება ზრდის ძრავის ეკონომიურობას და მარჯე ქმედების კოეფიციენტს; ამცირებს გამობოლქვითი აირების ტოქსიკურობას [4].

მეთანოლის დაშლის რეაქციისათვის რეკომენდირებულია, როგორც მეტალური [6], ასევე ოქსიდური კატალიზატორები [7, 8]. ამასთანავე კვლავაც აქტუალურია აღნიშნული მიზნებისათვის იაფი და მაღალეფექტური კატალიზატორების ძიება. ქვემოთ წარმოდგენილია მეთანოლის წყალბადად და ნახშირბადის (II) ოქსიდად დაშლის პროცესისათვის ალუმინის ოქსიდის შნ-2მ მოდიფიცირებულ სარჩულზე [9] დაფენილი პალადიუმით პრომოტირებული მანგანუმის ოქსიდის შემცველი კატალიზატორების აქტივობის დასადგენად ჩატარებული კვლევის შედეგები.

ოქსიდურ-მანგანუმისანი, პალადიუმისანი და მანგანუმ-პალადიუმისანი კატალიზატორების ქიმიური შემადგენლობა და ზოგიერთი ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლები მოცემულია ცხრ. 1.

მეთანოლის კატალიზური დაშლის პროცესის, როგორც ტემპერატურის, მოცულობითი სიჩქარისა და აქტიური კომპონენტების (Mn, Pd) შემცველობის (მას. %) ფუნქცია, შესწავლილია ლაბორატორიულ დანადგარზე (სურ. 1).

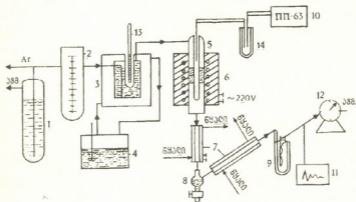
არგონი ბალონიდან 0,02% ჟანგბადის შემცველობით, მონოსტატისა (1) და რეომეტრის (2) გავლით მიეწოდება სატურატორში (3), რომელშიც საქი-

რო ტემპერატურა რეგულირდება თერმოსტატით (4). სატურატორიდან (3) მეთანოლის ორთქლით გაჯერებული აირი მიეწოდება რეაქტორში (5). რეაქტორიდან (5) მიწოდებული აირი გაიტყორცნება ატმოსფეროში. რეაქტორი ხურდება ელექტროლუმბულით (6). ტემპერატურა რეაქტორში რეგულირდება ავტოტრანსფორმატორით. სატურატორში ტემპერატურა იზომება ვერცხლისწყლის თერმომეტრით (დანაყოფის ფასი 0,1°C) (13), ხოლო სარეაქციო არეში თერმოწყვილით, რომელიც მიერთებულია მუდმივი დენის 33-63 პოტენციომეტრთან (10).

ცხრილი 1

კატალიზატორის ნიმუშების ქიმიური შემადგენლობა და ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ნიმუში, N	კატალიზატორის შემადგენლობა, მას. %	ხვედრითი ზედაპირი, მ ² /გ	ფორების საერთო მოცულობა, სმ ³ /გ	მექანიკური სიმტკიცე, კგ/სმ ²	ნაყარი წონა, გ/სმ ³
1	5,0% Mn	120,0	0,27	115	0,88
2	10,0% Mn	95,0	0,23	110	0,92
3	0,5% Pd	85,0	0,3	118	0,85
4	5,0%Mn+0,5%Pd	92,0	—	130	—
5	10,0% Mn +0,5%Pd	88,0	—	—	0,94
6	10,0% Mn +0,3%Pd	—	—	120	0,92
7	10,0% Mn +0,1%Pd	—	—	125	—



სურ. 1. ლაბორატორიული დანადგარის სქემა

აირადი კომპონენტების (CO , CO_2 , H_2 და CH_4) რაოდენობა, რეაქტორის შემდეგ ისაზღვრება „ლხმ-8მდ“ მარკის ქრომატოგრაფზე. გამყოფ ზედაპირად გამოყენებულია „სკტ“ მარკის აქტივირებული ნაწილაკი.

კატალიზატორის აქტივობა განისაზღვრება მეთანოლის დაშლის ხარისხით (α), ხოლო სელექტურობა მიღებული H_2 : CO კომპონენტების მოცულობითი თანაფარდობის მნიშვნელობით. რეაქციის სელექტურობა მაქსიმალურია, როდესაც H_2 : CO მოცულობითი თანაფარდობა აირის ტოლია.

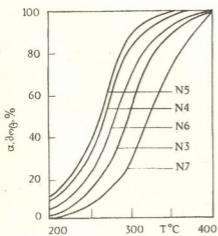
ლაბორატორიულ დანადგარზე შესწავლილია მომზადებული კატალიზატორების აქტივობა და სელექტურობა. ჩატარებული კვლევის შედეგები წარმოდგენილია ცხრ. 2.

კატალიზატორების შედარებითი აქტიუობა და სელექტურობა მეთანოლის დამზადების რეაქციაში (უძის პირობები: $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1000\text{ სთ}$), მეთანოლის ორთქლის მიმართ

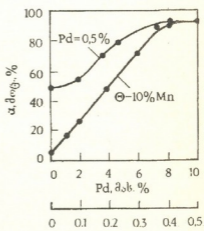
კატალიზატორის ნიმუშები, N	მეთანოლის დაშლის ხარისხი, %	აირის შემადგენლობა, მოც. %				მოცულობითი თანფარდობა, $\text{H}_2:\text{CO}$
		H_2	CO	CH_4	CO_2	
1		არა აქვს აქტიუობა				
2	3.5	58.0	10.0	0.0	32.0	5.8
3	71.5	66.5	32.8	0.3	0.4	2.0
4	83.5	66.3	33.1	0.2	0.4	2.0
5	93.5	66.5	33.1	0.1	0.3	2.0
6	72.8	66.5	33.0	0.0	0.5	2.0
7	25.6	66.4	32.9	0.2	0.5	2.0

ცხრ. 2 მონაცემებიდან ჩანს რომ მეთანოლის დაშლის პროცესში ყველაზე აქტიური და სელექტურია კატალიზატორის № 3, 4, 5, 6, 7 ნიმუშები. შერჩეული კატალიზატორის ნიმუშების აქტიუობაზე ტემპერატურის გავლენის დამოკიდებულება მოცემულია გრაფიკზე (სურ. 2).

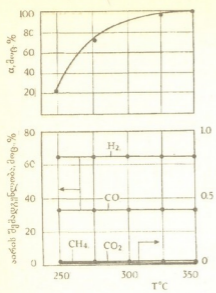
როგორც გრაფიკიდან ჩანს (სურ.2), მაქსიმალური აქტიუობა გააჩნია № 5 ნიმუშის კატალიზატორს. შემდგომი კვლევების საფუძველზე დადგენილია აქტიური კომპონენტების (Mn, Pd) რაოდენობების გავლენა ოპტიმალური მანგანუმ-პალადიუმიანი კატალიზატორის აქტიუობაზე. მიღებული მონაცემების მიხედვით (სურ. 3) მეთანოლის კატალიზური დაშლის პროცესში მაქსიმალური აქტიუობა მიიღწევა კატალიზატორში მანგანუმის 8,0-10,0 მას.% და პალადიუმის 0,4-0,5 მას.%-ის შემცველობისას.



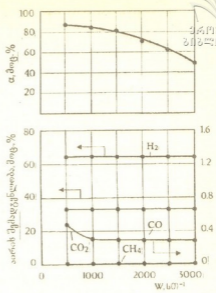
სურ. 2. ტემპერატურის გავლენა კატალიზატორის აქტიუობაზე მეთანოლის დაშლის რეაქციაში (უძის პირობები: $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1000\text{ სთ}$, მეთანოლის ორთქლის მიმართ)



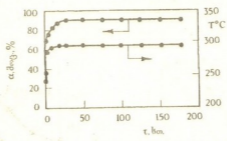
სურ.3 აქტიური კომპონენტის გავლენა კატალიზატორების აქტიუობაზე მეთანოლის დაშლის რეაქციაში (უძის პირობები: $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $W=1000\text{ სთ}$, მეთანოლის ორთქლის მიმართ)



სურ. 4 ტემპერატურის გავლენა მეთანოლის დაშლის რეაქციაზე (ცდის პირობები: კატალიზატორი ნიმ. №5, W=1000 სთ³, მეთანოლის ორთქლის მიმართ)



სურ. 5. მოცულობითი სიჩქარის გავლენა მეთანოლის დაშლის რეაქციაზე (ცდის პირობები: T=300°C, კატალიზატორი ნიმ. №5).



სურ. 6 კატალიზატორის (ნიმ. №5) აქტივობის დამოკიდებულება მუშაობის ხანგრძლივობისაგან (ცდის პირობები: T=300°C, W=1000სთ³, მეთანოლის ორთქლის მიმართ)

ოპტიმალურ ნიმუშზე (№5) დადგენილია მეთანოლის კატალიზური დაშლის ხარისხის დამოკიდებულება ტემპერატურისა და მოცულობითი სიჩქარის ცვლილებისაგან (სურ. 4, 5).

გრაფიკიდან (სურ. 4) ჩანს, რომ პროცესის ოპტიმალური ტემპერატურაა 320°C, ხოლო მოცულობითი სიჩქარე W=1000 სთ³ (სურ. 5).

ოპტიმალური ნიმუშის №5 სტაბილურობის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ 180-საათიანი უწყვეტი მუშაობისას მეთანოლის დაშლის ხარისხი უცვლელია და 91,0-93,0%-ის ტოლია (სურ.6).

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. ალაძის სახელობის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 14.08.1998

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТАНОЛА НА ВОДОРОД И ОКСИД УГЛЕРОДА (II)

Резюме

Для реакции разложения метанола на CO и H₂ подобран марганец-палладиевый катализатор состава (% масс.): Mn-8,0-10,0 и Pd-0,4-0,5, нанесенный на модифицированный носитель из оксида алюминия марки ШН-2М.

V. MOSIDZE, V. BAKHTADZE, N. BARDAVELIDZE,
N. CHANTURIA, M. SUJASHVILI, M. PAJISHVILI

CATALYTIC DECOMPOSITION OF METHANOL TO HYDROGEN AND CARBON OXIDE (II)

Summary

Manganese-palladium catalyst is chosen for the decomposition reaction of methanol to CO and H₂ with the composition (mass. %): Mn-8,0-10,0 and Pd-0,4-0,5, coated onto the modified carrier of ShN-2M aluminium oxide.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Ф. Г. Фельдман. Гигиеническая оценка автотранспорта как источника загрязнения атмосферного воздуха, М.: Медицина, 1975.
2. Н. М. Попова. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. Алма-Ата: Наука, 1987.
3. Д. Ю. Гамбург, В. П. Семенов. Хим. промышленность за рубежом, 1980, 6, с. 15-36.
4. Ф. В. Смаль, Е. Е. Арсенов. Перспективные топлива для автомобилей, М.: Транспорт, 1979.
5. Н. В. Shervin. Hydrocarbon Proc., 1981, v. 60, N3, p. 79.
6. Катализ в промышленности, М.: Мир, 1986, т. 2, с. 234.
7. А. Л. Липидус. Хим. промышленность, 7, 1984, с. 389.
8. К. Минзуно. Автомобильное топливо и твердофазные катализаторы, "Хемей", 1981, №3, p. 79.
9. В.Ш. Бахтадзе, М. Д. Кикачелишвили. Каталитическая очистка газов (Материалы пятой Всесоюзной конференции). Тбилиси: Мецниереба, 1989, с. 199.

№ 661.871.16

ბ. ცაბარელი, ნ. მანუჩაძე, ლ. ბაცანაძე, ა. შაპრაიშვილი

მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროქიმიური მიღება ნეიტრალური ხსნარიდან

მანგანუმის დიოქსიდს სამრეწველო პირობებში ლებულობენ მანგანუმის სულფატისა და გოგირდმჟავას შემცველი ხსნარებიდან საკმაოდ დაბალი დენის სიმკვრივის გამოყენებით. უკანასკნელი ფაქტორი განპირობებულია ორი ძირითადი მიზეზით: დენის სიმკვრივის გაზრდა იწვევს ანოდის პოტენციალის აწევას, რაც თავის მხრივ აჩქარებს ტიტანის ანოდის გაპასივებას. ამ მოვლენასთან ბრძოლა მანგანუმის დიოქსიდის წარმოების ყველაზე მნიშვნელოვან პრობლემას წარმოადგენს [1]. პასივაციის უშუალო მიზეზი არის ჟანგბადის გამოყოფა ტიტანის ელექტროდის ზედაპირზე, რასაც ხელს უწყობს პოტენციალის გაზრდა. გარდა ამისა, ეს უკანასკნელი იწვევს მიზნობრივი პროდუქტის დენით გამოსავლის შემცირებას, რადგან პარალელური პროცესის - ჟანგბადის გამოყოფის სიჩქარე იზრდება [2]. ჟანგბადის ელექტროდის წონასწორული პოტენციალი იცვლება $2,303 RT/F = 59,2$ მვ-ით pH-ის ერთეულზე, ხოლო მანგანუმის დიოქსიდის $\gamma\text{-Mn}_2\text{(OH)}_{n-2}$ წონასწორული პოტენციალის დამოკიდებულება pH-ზე გამოისახება შემდეგი განტოლებით [3]:

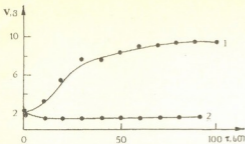
$$\left(\frac{\partial E}{\partial \ln a_{H^+}} \right)_{a_{Mn^{2+}}} = \frac{n}{n-1} \frac{RT}{F}$$

აქედან ჩანს, რომ წყალბად-იონთა კონცენტრაციის შემცირება ხსნარში უფრო მკვეთრად ამცირებს მანგანუმის დიოქსიდის წონასწორულ პოტენციალს, ვიდრე ჟანგბადის წონასწორულ პოტენციალს. ამიტომ ელექტროლიზის ჩატარება ნეიტრალურ ხსნარში უნდა ქმნიდეს ხელსაყრელ პირობებს ტიტანის ელექტროდის მუშაობისათვის პასივაციის გარეშე. მანგანუმის დიოქსიდის ელექტროგამოლექვისას ნეიტრალური არის შექმნა დაკავშირებულია გარკვეულ სიძნელებებთან, ვინაიდან პროცესი თან ახლავს თავისუფალი მჟავას წარმოქმნას:



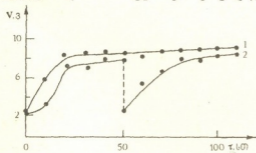
ამიტომ უშუალოდ ანოდის ზედაპირთან ხსნარის შემჟავების აცილება პრაქტიკულად შეუძლებელია. მაგრამ მჟავას განეიტრალების მიზნით ხსნარში მანგანუმის კარბონატის, ან მეტალური მანგანუმის ქარბი რაოდენობის შეტანა გვაძლევს საშუალებას შევქმნათ ხსნარის მოცულობაში პრაქტიკულად ნეიტრალური არე, ხოლო უშუალოდ ანოდის ზედაპირთან მაქსიმალურად მაღალი pH-ი.

როგორც ეს გრაფიკიდან ჩანს, ასეთ პირობებში ელექტროლიზის ჩატარებისას ძაბვა აბაზანაზე იზრდებოდა ~10ვ-მდე (ნახ. 1, მრუდი 1). უმრავლეს შემთხვევაში ძაბვის ასეთ მკვეთრ ზრდას განაპირობებს ტიტანის ელექტროდების გაპასივება. ამის შესამოწმებლად ნამუშევარი ანოდის ზედაპირიდან მანგანუმის



ნახ.1 ძაბვის ცვლილება ელექტროლიზის პროცესში: 1 - ელექტროლიზი ნეიტრალურ ხსნარში. მანგანუმის სულფატის კონცენტრაცია, $C_{MnSO_4} = 105$ გ/ლ; დენის სიმკვრივე, $D_a = 8$ მას/მ²; ხსნარის ტემპერატურა, $t = 90-95^\circ$; 2 - ელექტროლიზი ნეიტრალურ ხსნარში ნამუშევარი ტიტანის ანოდების გამოყენებით შევსებული ხსნარში. $C_{MnSO_4} = 105$ გ/ლ; $C_{H_2SO_4} = 21,6$ მ/ლ; $D_a = 8$ მას/მ²; $t = 90-95^\circ$

პირზე) დაბალი დაქანვულობის ხარისხის მანგანუმის ოქსიდების არსებობა. კარგად არის ცნობილი, რომ მანგანუმის დიოქსიდი გამოირჩევა საკმაოდ მაღალი ელექტრონული გამტარობით, ხოლო დაბალ ოქსიდებს ასეთი თვისებები არ გააჩნიათ, ამიტომ მათ მაღალ ომურ წინაღობას შესაძლებელია გამოეწვიოს აბაზანაზე ძაბვის ზრდა. ამ ვარაუდის შესამოწმებლად ნეიტრალურ ხსნარში ჩატარებული იყო ცდა დიაფრაგმაში მოთავსებული ანოდის გამოყენებით. დიაფრაგმების მსაღად ვიყენებდით პოლიქლორვილის ან ბელტინგის ქსოვილს. ელექტროლიზის პროცესში გამოყოფილ წყალბად-იონთა ხარჯზე ანოდურ სივ-



ნახ.2 ძაბვის ცვლილება ელექტროლიზის პროცესში: 1 - ელექტროლიზი ნეიტრალურ ხსნარში დიაფრაგმის გამოყენებით $C_{MnSO_4} = 95$ გ/ლ; $D_a = 8$ მას/მ²; $t = 90-95^\circ$; 2. ელექტროლიზი იყო შეწყვეტილი და კათოდის გასუფთავების შემდეგ განახლდა. $C_{MnSO_4} = 95$; $D_a = 8$ მას/მ²; $t = 90-95^\circ$.

ლიოქსიდის მოხსნის შემდეგ, იხელმეორედ გამოვიყენეთ მისი მისაღებად საწარმოო მენტილით გათვალისწინებული შედგენილობის ხსნარიდან (100 გ/ლ $MnSO_4 + 20$ გ/ლ H_2SO_4).

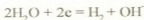
ელექტროლიზის მსვლელობისას ძაბვა აბაზანაზე იყო დაბალი და პრაქტიკულად არ იზრდებოდა (ნახ. 1, მრუდი 2). მაშასადამე, ნეიტრალურ ხსნარში, როგორც ვვარაუდობდით, გაპასივება არ მომხდარა, პირიქით, ნამუშევარი ანოდის გამოყენებისას მუშა ხსნარში ძაბვა უჩვეულოდ დაბალი იყო (ნახ. 1, მრუდი 2).

ნეიტრალურ ხსნარში აბაზანაზე ძაბვის გაზრდის მიზეზი შესაძლებელია იყოს ამ ხსნარიდან მიღებულ დიოქსიდში (ან მის ზედაპირზე) დაბალი დაქანვულობის ხარისხის მანგანუმის ოქსიდების არსებობა. კარგად არის ცნობილი, რომ მანგანუმის დიოქსიდი გამოირჩევა საკმაოდ მაღალი ელექტრონული გამტარობით, ხოლო დაბალ ოქსიდებს ასეთი თვისებები არ გააჩნიათ, ამიტომ მათ მაღალ ომურ წინაღობას შესაძლებელია გამოეწვიოს აბაზანაზე ძაბვის ზრდა. ამ ვარაუდის შესამოწმებლად ნეიტრალურ ხსნარში ჩატარებული იყო ცდა დიაფრაგმაში მოთავსებული ანოდის გამოყენებით. დიაფრაგმების მსაღად ვიყენებდით პოლიქლორვილის ან ბელტინგის ქსოვილს. ელექტროლიზის პროცესში გამოყოფილ წყალბად-იონთა ხარჯზე ანოდურ სივრცეში $pH=1-2$, ხოლო კათოდურ სივრცეში pH შეიადგენდა ~ 5 -ს (ქარბი მანგანუმის კარბონატით შევას განეიტრალების ხარჯზე). ასეთ პირობებში ანოდზე მიღებული იყო მაღალი ელექტროგამტარობის მქონე $\gamma-MnO_2$, მიუხედავად ამისა ძაბვა აბაზანაზე სწრაფად გაიზარდა (ნახ. 2, მრუდი 1). როგორც ჩანს, ძაბვის მომატება არ არის დაკავშირებული ანოდზე ძაბვის ვარდნასთან. უნდა ითქვას, რომ ნეიტრალურ ხსნარში მიღებული მანგანუმის დიოქსიდი გამოირჩევა ნორმალური აქტივობით, რაც დენის წყაროში მისი გამოცდით დადასტურდა.

ამრიგად, ძაბვის მომატების მიზები უნდა ვეძებოთ კათოდზე ძაბვის ვარდნაში. მართლაც აღმოჩნდა, რომ კათოდის ზედაპირზე ნეიტრალურ ხსნარში მუხის შაობის შედეგად თანდათან წარმოიქმნება მოყავისფრო ქერქი, რომელიც წყალში არ იხსნება.

ერთ-ერთი ცდის დროს ნეიტრალურ ხსნარში, როდესაც ძაბვამ აბაზანაზე მიადწია 8,8ვ-ს, ელექტროლიზი შევწყვიტეთ და კათოდი მოვათავსეთ 30%-იან H_2SO_4 -ის ხსნარში. დაახლოებით 45 წუთის განმავლობაში კათოდური ქერქი გაიხსნა. წყალში გარეცხვის შემდეგ კათოდი დავაბრუნეთ აბაზანაში და გავაგრძელეთ ელექტროლიზი. პროცესის განახლების შემდეგ საწყისი ძაბვა აბაზანაზე შეადგენდა 2,2 ვ-ს ე. ი. უდრიდა მნიშვნელობას, რომელიც აღინიშნა ცდის დაწყებისას (ნახ.2, მრუდი 2). გოგირდმჟავაში კათოდური ქერქის გახსნის შედეგად მიღებული ხსნარის ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მასში გაჩნდა ძირითადად ორმუხტიანი და შედარებით მცირე რაოდენობის Mn-ის სამვალენტნი იონები.

ამ ცდების საფუძველზე შეიძლება გავეთდეს დასკვნა, რომ ნეიტრალურ ხსნარში მიმდინარე ელექტროლიზის მსვლელობისას აბაზანაზე ძაბვის გაზრდას იწვევს კათოდის ზედაპირზე მაღალი ომური წინაღობის ნალექის წარმოქმნა. კათოდზე ცდის პირობებში წყალბადის გამოყოფა ხდება წყლის მოლეკულიდან



წარმოქმნილი ჰიდროქსიდ იონები ბოკავენ ხსნარში არსებული Mn(II)-ის იონებს და მიღებული წყალში უხსნადი მანგანუმის ნაერთები (ძირითადად $Mn(OH)_2$) ქერქის სახით ფარავენ ელექტროდის ზედაპირს, რაც იწვევს ძაბვის შემცირებას.

უნდა აღინიშნოს, რომ ასეთი ქერქის წარმოქმნა შეიმჩნეოდა კათოდებზე სამრეწველო პირობებშიც. მართალია, ხსნარი ამ შემთხვევაში შეიცავს გოგირდმჟავას, მაგრამ წყალბადის გამოყოფის შედეგად კათოდის ზედაპირთან არეში ხდება ხსნარის გატუტიანება და ხანგრძლივი მუშაობის შედეგად ელექტროდების ზედაპირზე ადრე თუ გვიან ჩნდება ნალექი.

ამრიგად, კათოდის ზედაპირის პერიოდული გასუფთავება უნდა მივიჩნიოთ საჭირო ოპერაციად.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. ავლადის სახ. არაორგანული ქიმიისა
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულა 15.06.1998

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА ИЗ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Резюме

В нейтральных растворах при электроосаждении диоксида марганца значение потенциала титановых анодов меньше, чем в кислых растворах. В этих условиях выделение кислорода практически не происходит, и создаются благоприятные условия для работы титановых анодов без пассивации. Действительно, в проведенных опытах пассивация титана не происходила, однако напряжение на ванне сильно возрастало. Установлено, что причиной увеличения напряжения является образование плохопроводящей корки из низших соединений марганца на поверхности графитовых катодов.

G. TSAGARELI, N. MAISURADZE, L. BATSANADZE,
A. SHAKARISHVILI

PRODUCTION OF THE ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE FROM NEUTRAL SOLUTIONS

Summary

The potential of the titanium anode during electrodeposition of the manganese dioxide in neutral solutions is less than that in acidic solutions. In such conditions no oxygen evolution is observed. Hence there are favourable conditions for the titanium electrode to work without passivation. The passivation of the titanium surface did not actually take place in the neutral solution. However, the voltage during the electrolysis increased. It was found that the reason for the increased voltage was the formation of the high ohmic manganese compound layer on the graphite cathode surface.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Джапаридзе Л. Н., Цагарели Г. А., Шакаришвили А. Г.* Способ получения электролитического диоксида марганца. Авт. свид. N1271144, 1986.
2. *Роква Т. В., Динкевич Ф. Э., Чахунашвили Т. А., Джапаридзе Л. Н.* Тезисы докладов II Всесоюзного совещания метал., Рустави, 1990.
3. *Vetter K. J., Jaeger N.* Electrochim. Acta, 1964, 9.



УДК 66.097 3(0888)

Л.И. ГВАСАЛИЯ, М.И. МЧЕДЛИШВИЛИ, Э.Г. ГРДЗЕЛИШВИЛИ,
Н.Я. БУЧУКУРИ, З.С. БАРДАЧИДЗЕ

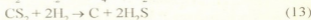
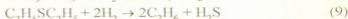
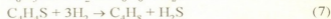
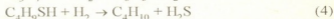
ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

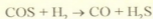
Колоссальные запасы природного газа с аномально высоким содержанием сернистых соединений ставят перед исследователями задачи по разработке технологических процессов, обеспечивающих глубокое извлечение сернистых соединений и их квалифицированное использование в промышленности.

Каталитические процессы переработки природного газа требуют его предварительной очистки от органических сернистых соединений методом гидрирования до сероводорода.

При выборе условий проведения процесса гидрирования серосодержащих соединений, так же как и любого химического процесса, особо большое значение имеет термодинамический анализ, в частности определение изобаро-изотермического потенциала и константы равновесия реакции [1-6].

Природные и попутные газы, применяемые в химической промышленности, содержат целую гамму серосодержащих соединений. Ниже приводятся все вероятные реакции гидрирования, которые могут быть осуществлены в тех или иных условиях для наиболее часто встречающихся в природном газе серосодержащих органических соединений:





В доступной нам литературе нет полной картины термодинамического анализа процесса гидрирования серосодержащих соединений. Поэтому нами были определены значения изменения энергии Гиббса в широком интервале температур для большинства органических сернистых соединения в процессе их гидрирования.

Как известно, каталитическая активность большинства контактных масс проявляется в сравнительно небольших интервалах температур и, соответственно, желательно было бы определить численные значения энергии Гиббса по общеизвестному уравнению

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 + \Delta aT \ln T - 1/2 \Delta bT^2 - \Delta c/T + 9T.$$

Однако в использованной литературе [6] не были найдены коэффициенты приведенного уравнения для каждого, наиболее часто встречающегося в природном и попутном газах серосодержащего соединения. Поэтому мы ограничились определением изменения изобаро-изотермического потенциала для всех приведенных выше реакций гидрирования с помощью стандартных значений ΔG^0 образования исходных и конечных химических соединений из простых веществ.

Вычисленные значения изобаро-изотермических потенциалов для всех вышеприведенных реакций представлены в таблице.

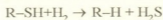
Математическая зависимость константы равновесия реакции от энергии Гиббса имеет вид:

$$\Delta G = -RT \ln K_p,$$

что дает возможность определить числовые значения $\ln K_p$ в интервале температур 298-1000 К для приведенных выше реакций, с помощью которых построены кривые зависимости $\ln K_p$ от температуры (рис. 1).

Анализ таблицы и кривых дает возможность сделать следующие выводы:

1. Вероятность осуществления реакции гидрирования первых двух гомологов, так же как и бензолтиола, по схеме

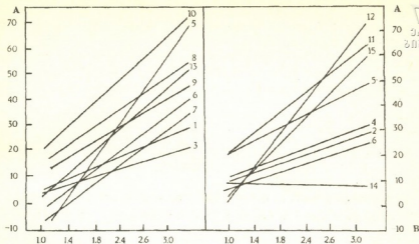


довольно большая и с повышением температуры процесса уменьшается незначительно. Так, для этилмеркаптана, судя по данным ΔG^0 , это уменьшение в пределах температур 298-1000К составляет не более 2,25%. Для пропилмеркаптанов и бутилмеркаптанов с повышением температуры вероятности гидрирования повышается, но незначительно.

2. Вероятность гидрирования тиюфена по реакциям (5) и (7) с повышением температуры резко уменьшается. Аналогичная картина наблюдается при гидрировании сероуглерода и серооксида углерода.

Величины значения изобаро-изотермического потенциала ($\Delta_j H_m^\circ$) реакций (1) при различных температурах

№	Температура, К									
	298	300	400	500	600	700	800	900	1000	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1	-74079,2	-74079,2	-74582	-74749,6	-74749,6	-74456,3	-74079,2	-71104,3	-73031,7	
2	-61090,2	-61383,5	-62012	-59414,2	-62137,7	-61760,6	-61215,9	-57989,6	-59707,5	
3	-54051	-54092,9	-55936,5	-58282,9	-58282,9	-59246,6	-59581,5	-57403	-60126,5	
4	-68087,5	-68129,4	-69995,9	-70769,1	-71607,1	-72193,7	-72612,7	-70224,4	-72780,3	
5	-177237	-176692,3	-147236,6	-116440,1	-84721,8	-52291,2	-19483,5	-16299,1	-47121,3	
6	-51076,1	-51076,1	-51578,9	-51578,9	-51201,8	-50573,3	-49651,5	-46090	-47347	
7	-88660,4	-88367,1	-71816,6	-54260,5	-35950,2	-16885,7	-2011,2	-24092,5	-41229,6	
8	-141873,4	-141915,3	-144638,8	-146566	-147990,8	-148828,8	-149373,5	-147152,8	-149708	
9	-116859,1	-116901	-119875,9	-122012	-12353,6	-124107,8	-123443	-121887,1	-123065	
10	-182767,8	-182851,6	-187795,8	-191524,9	-194499,8	-196552,9	-198187	-194290,3	-200198	
11	-154443,4	-154569,1	-160560,8	-166175,4	-167390,5	-176273,3	-171161,5	-167181	-17296,3	
12	-182790,4	-183815,3	-166678,2	-148200,3	-128758,7	-109023,8	-87906,2	61802,5	-45587,2	
13	-133200,1	-133074,4	-124484,9	-115308,8	-105671,8	-95699,6	-855599,8	-70140,6	-64777,4	
14	-4692,8	-5806,6	-8840,9	-12653,8	-16215,3	-19567,3	-22835,5	-23380,2	-28952,9	
15	-147069	-146733,8	-128591,1	-109107,6	-88744,2	-67584,7	-46006,2	-21494,7	-1759,8	
16	-96579,5	-95992	-86397,8	-76216,1	-76216,1	-54763,3	-43659,8	-29832,8	-20940	
17	-12094,9	-114428,9	-117571,4	-119959,7	-121424,4	-122232,3	-1149876,3	-226260	-339222,4	



რის.1. Кривые зависимости логарифма константы равновесия реакции от температуры: А - $\ln K_p$; В - температура, $1/K$.

3. Для сульфидов и дисульфидов вероятность гидрирования с повышением температуры увеличивается.

4. Судя по значениям $\ln K_p$, можно сказать, что практически для всех приведенных реакций процесс гидрирования может идти до конца. Исключение составляют реакции (5), (7) и (15), для которых при температуре выше 800K равновесие наступает в пределах 100%-ного гидрирования серосодержащего соединения.

5. В пределах температур 298-1000K ожидается 100%-ное гидрирование практически всех серосодержащих органических соединений, которые могут находиться в природном газе.

Грузинский технический университет

Поступило 14.01.1998

ბ. გვახალია, მ. მგებლიშვილი, ე. ბრძელოშვილი, ნ. ბუჭუაშვილი,
ზ. ბარბაქაძე

**ბუნებრივი აირების გოგირდოვანი ნაერთებისაგან
გაწმენდის პროცესის თერმოდინამიკა**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია გოგირდოვანი ნაერთებისაგან ბუნებრივი აირების გაწმენდის პროცესის თერმოდინამიკა. გამოთვლილია გოგირდოვანი ნაერთების ჰიდრირების ყველა შესაძლო რეაქციის იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალის მნიშვნელობები 298-1000K ტემპერატურულ ინტერვალში.

შესწავლილია აგრეთვე $\lg K_p$ -ს დამოკიდებულება ტემპერატურაზე და დადგენილია რეაქციების განხორციელების შესაძლებლობები აღნიშნულ ტემპერატურულ ინტერვალში.
თერმოდინამიკურმა ანალიზმა უჩვენა, რომ 298-1000K ინტერვალში მოსალოდნელია ბუნებრივ აირებში შემავალი პრაქტიკულად ყველა გოგირდშემცველი ორგანული ნაერთის 100%-იანი ჰიდრირება.

L. GVASALIA, M. MCHEDLISHVILI, V. GRDZELISHVILI,
N. BUCHUKURI, Z. BARDACHIDZE

THERMODYNAMICS OF THE PROCESS OF CLEANING NATURAL GASES FROM SULPHUR-ORGANIC SUBSTANCES

Summary

Thermodynamics of the process of cleaning natural gases from sulphur-organic substances is studied. Values of isobaric-isothermic potential of every sulphur-organic substances within the temperature range 298-1000^oK are calculated. The dependence of $\lg K_p$ on the temperature is also studied, and the possibilities of carrying out the reaction at the mentioned temperature interval are established.

The thermodynamic analysis has shown that within 298-1000^oK 100% hydrogenation of practically all sulphur-containing organic substances incorporated into natural gases is expected.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Литвиненко М.С., Носилевич И.М.* Химические продукты коксования для производства полимерных материалов. Харьков: Металлургия, 1962, с. 129.
2. *Томас Ч.* Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973, с. 321.
3. *Верятин Д.* Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Справочник Атомиздат, 1965, с. 122.
4. *Уилкс К.Е., Блок Ф.Е.* Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов. М.: Металлургия, 1965, с. 38.
5. *Есин О.А., Гельц Г.В.* Физическая химия пирометаллургических процессов, часть I, М.: Металлургия, 1962, с. 216.
6. *Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.* Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1973, с. 105.

პელოზია

№ 549 67(109)

ქ. ქოჩიაშვილი, რ. ცისკარიშვილი, მ. კვამანტირაძე, ა. ლოლიძე

მცენარეთა დაცვის ბუნებრივი და ქიმიური საშუალებების უმსახეობა

მაგნი ორგანიზმებისაგან მცენარეთა დაცვა მწვევე სასიცოცხლო პრობლემას წარმოადგენს.

დედამიწაზე არსებული ყველა ცოცხალი ორგანიზმი ერთმანეთთან ბიოტიკურად მჭიდროდ არის დაკავშირებული. ფორმირების ისტორიულ პირობებში ყოველი მცენარე და ცხოველი ბუნებრივი გადარჩევის შედეგად შეიქმნა გარკვეულ ადგილსამყოფელს, სადაც მათი არსებობა დამოკიდებულია როგორც ერთმანეთზე, ასევე გარემო პირობებზე. ბიოცენოზში მცენარეთა და ცხოველთა რაც უფრო მეტი ნაირსახეობა შედის, მით მეტია განსხვავებულ პირობებთან მათი შეგუების უნარი [1].

მცენარეთა დაცვის ქიმიური მეთოდების დანერგვამ მსოფლიოში მოსავლიანობის გაორმაგება გამოიწვია. მართალია, ბოლო პერიოდში, მცენარეთა დაავადებები და მანებლები გარკვეულ მდგრადობას იჩენენ პესტიციდების მიმართ, რასაც ვერ ვიტყვით სასარგებლო მწერების მისამართით. პესტიციდების გამოყენება ანემადა და თვალსაწიერ მომავალში აუცილებელია როგორც მწერების მასობრივი გამრავლების, ასევე ზოგიერთი დაავადებების და სარეველების მიმართ. რასაკვირველია, გასათვალისწინებელია რაციონალური გამოყენება და აგრეთვე მათი შეცვლის გზების ძიება მცენარეთა დაცვის სხვა საშუალებებით (თითქმის ასეთივე მდგომარეობაა ადამიანის სამკურნალო საშუალებებში, რომლის 80%-ზე მეტი სინთეზური წარმოშობისაა). თუმცა მსოფლიოში უმეტესად გამოიყენება ჰერბიციდები, საქართველოში კი ძირითადად მაგნი მწერების საწინააღმდეგო საშუალებები - ინსექტიციდები (დაახლოებით 40%), შემდგომ ფუნგიციდები და ჰერბიციდები.

მრავალრიცხოვანი და მრავალფეროვანია მწერების სამყარო. ისინი პლანეტის ყველა კუთხეში არსებობენ, ამავე დროს საოცრად სწრაფად მრავლდებიან. ბუნებაში ნშირია შემთხვევები, როცა მწერები ანადგურებენ მთელ მცენარეებს, ან მნიშვნელოვან ზიანს აყენებენ მათ. ძველთადაც არის ცნობილი მცენარეთა დაავადებები. დღევანდელია, რომ მცენარეთა დაავადებების უმრავლესობის გამომწვევი სოკოები არიან, რომელთაგანაც უმეტესი პარაზიტია. ისინი ბინადრობენ რომელიმე სხვა ორგანიზმის ხარჯზე, სოკო ვრცელდება თითქმის ყველგან. ზოგიერთი სოკო შლის ხის მერქანს, ვრცელდება ნიადაგში, პარაზიტობს მცენარეებზე. მათგან მნიშვნელოვნად იზაგრება კულტურული ნათესები. პარაზიტი სოკოების სპორები მრავლდებიან და ცოცხლობენ წლების განმავლობაში, ისე, რომ არახელსაყრელ პირობებში არ ავლენენ უარყოფით ქმედებას. როდესაც დადგება ხელსაყრელი პირობები მათ რამდენიმე დღეში შეუძლიათ გაანადგურონ მთელი მოსავალი. არის სოკოები, რომლებიდანაც



მზადდება ეფექტური სამკურნალო საშუალებები, მაგ. პენიცილინი, სოკოვანიდან შეიძლება მოვიპოვოთ ვიტამინები, სტეროიდული პრეპარატები, ლევიტინი, მკევა და სხვა მრავალი ფერმენტი.

სოფლის მეურნეობას უდიდეს ზიანს აყენებს სარვევლები, თუმცა საქართველოში პერბიციდების გამოყენება საკმაოდ შეზღუდულია. ერთი და იგივე მცენარე ზოგჯერ შეიძლება წარმოადგენდეს სარვევლას, ზოგჯერ კი – ადამიანისათვის სასარგებლო მცენარეს. კრაზანა – სამიში სარვევლაა, რომელიც ვრცელდება საძოვრებზე და ძვირფასი მცენარეული წამალი, რომელსაც სპეციალურად ამენებენ ზოგიერთ ქვეყანაში. ზოგადად, სარვევლა ამცირებს მოსავლის რაოდენობასა და ხარისხს. იგი არის სხვადასხვა სოკოვანი და ბაქტერიული დაავადებების გავრცელების წყარო, ხოლო მათი თესლი გარკვეულ შემთხვევაში მომაკვდინებელია ადამიანებისა და ცხოველებისათვის.

მცენარეთა მავნებლების, სარვევლების, პარაზიტული სოკოების, მღრღნელების წინააღმდეგ ბრძოლის თავისებური მეთოდები უძველესი დროიდან არის შემუშავებული. მაგალითად, ძველი რომაელები ლეგენდარული მეფე ნუმის დროიდან, ლეთაება რომიგოს სადიდებლად, ყოველ წელიწადს აწყობდნენ დღესასწაულს, რომელიც მავნებლისაგან „იკავდა“ ნათესებს. რიტუალთან ერთად ისინი მწერებისა და მცენარეთა დაავადებების წინააღმდეგ იყენებდნენ ფერფლს, ნაყვლს და გოგირდს. დროთა განმავლობაში დაგროვდა ცოდნა და გამოცდილება მცენარეთა მავნე ორგანიზმების და მათ წინააღმდეგ ბრძოლის მეთოდების ირგვლივ. შუა საუკუნეების მეცნიერებს უკვე შეეძლოთ მიწათმოქმედების განვითარებისათვის გარკვეული პრაქტიკული რეკომენდაციების მიცემა. XVI საუკუნეში განნდა პირველი ცნობები სოკოების შესახებ, რამაც საფუძველი ჩაუყარა მიკოლოგიის შემდგომ განვითარებას, ხოლო XVII საუკუნეში წარმოიშვა მეცნიერება მწერების შესახებ – ენტომოლოგია. XIX საუკუნის დასაწყისიდან იწყება კვლევები ენტომოლოგიისა და ფოტოპათოლოგიის სფეროში. მოგვიანებით მათგან გამოიყო სასოფლო-სამეურნეო ენტომოლოგია და სასოფლო-სამეურნეო ფიტოპათოლოგია.

ფაქტობრივად, ამის საფუძველზე წარმოიშვა პირველი თეორიული მოსაზრება ბრძოლის ქიმიური მეთოდების შესახებ: გარკვეული ნივთიერების გამოყენება მცენარეთა მავნებლების, დაავადებებისა და სარვევლების წინააღმდეგ. თავდაპირველად გამოყენებულ იქნა პირეტრუმი – სპარსული გვირილას ყვავილის ფხვნილი, რომლის წარმოებაც დაიწყო 1838 წელს სომხმა ვაჭარმა იუმტიკოვმა და 1850 წლიდან დაიწყო მისი გაყიდვა საფრანგეთში, გერმანიაში, ევროპის სხვა ქვეყნებში და აგრეთვე აშშ-ში. ცოტა მოგვიანებით გამოიყენეს ნიკოტინი, რომელიც 1846 წელს რეკომენდირებული იქნა ქლიავის, მოცხარის და სხვა მცენარეთა მავნებლების წინააღმდეგ. შემდგომ ფრანგმა პროფესორმა, ბოტანიკოსმა ე. დიუმარტმა ვაზის დაავადების – ოიდიუმის წინააღმდეგ გამოიყენა გოგირდი, რომელიც დღესაც ფართოდ იხმარება. გასული საუკუნის ბოლოს მცენარეთა დაავადებების და მავნებლების წინააღმდეგ იყენებდნენ 40-მდე სახეობების პრეპარატს, რომელთა შორის იყო: პარიზის მწვანე, ნატრიუმის ფტორიდი, ამონიუმის, კალციუმის, ნატრიუმის, კალიუმის პოლისულფიდები და გოგირდმკევა.

პრეპარატები დაიყო სამ ჯგუფად: ინსექტიციდები (ლათინური სიტყვიდან insectum – მწერი და caedere – მოკლა), მავნე მწერების წინააღმდეგ საბრძოლველად ფუნგიციდები (ლათინური სიტყვიდან fungus – სოკო) – სოკოების



წინააღმდეგ საბრძოლველად, პერბიციდები (ლათინური სიტყვიდან herba - ბალახი) – სარეველა ბალახების წინააღმდეგ საბრძოლველად.

30-იანი წლებისათვის საკმაო ცოდნა დაგროვდა მწერების ბიოლოგიის შესახებ, რის საფუძველზეც, ქიმიკოსებმა შექმნეს წინასწარ გათვალისწინებული თვისებების მქონე პრეპარატები [2].

1874 წელს სინთეზირებულ იქნა დიქლორდიფენილტრიქლოროეთანი (დდტ), რომლის ინსექტიციდური თვისებების აღმოჩენის შემდეგ – 1939 წლიდან ამ სფეროში დაიწყო ახალი ეტაპი. ხოლო 1943 წელს პრეპარატმა ახალი მიმართულებით სერიოზული გამოცდა გაიარა. პირველად მედიცინის ისტორიაში ის გამოყენებულ იქნა პარტახტიანი ტიფის ეპიდემიის თავიდან ასაცილებლად. ცოტა მოგვიანებით კი, მალარიის გამომწვევი კოლოების გამრავლების დათრგუნვის საქმეში მისმა გამოყენებამ დიდი ეფექტი გამოიწვია, რამაც მილიონობით ადამიანი გადაარჩინა. შემდეგ პრეპარატი წარმატებით იქნა გამოყენებული ცხვირგრძელებისაგან ბაშპის დასაცავად, რის შედეგადაც ამერიკაში ბაშპის მოსავალი ორჯერ გაიზარდა. ყოფილ საბჭოთა კავშირში ამავე პრეპარატის გამოყენებით მავნე კუსებურასაგან შაქრის ჭარხლისა და ხორბლის შენახვის პრობლემა გადაიჭრა. სწორედ ამ პრეპარატით იწყება სინთეზური პესტიციდების ერა. ქლორორგანული პრეპარატები ძირითადად თითქმის ოც წელზე მეტ ხანს გამოიყენებოდა. ამ დროის განმავლობაში მსოფლიოში დაახლოებით 4,5 მლნ. ტონა დდტ, ხოლო იაპონიაში ყოველ წელს 40 ათასი ტონა ჰექსაქლორანი (რომელიც თავისი აღმოჩენის ისტორიით ძალიან ჰგავდა დდტ-ს) გამოიყენებოდა. იმ პერიოდში ასეთი პრეპარატების აღმოჩენა და გამოყენება წინააღმდეგმული ნაბიჯი იყო.

სპეციალისტთა ლექსიკონში პესტიციდი მოგვიანებით გაჩნდა, მათ მანამდე „შხაჰ-ქიმიკატს“ უწოდებდნენ. იგი წარმოიშვა ლათინური სიტყვებიდან (pestis - მავნე და caedo - ვკლავ). პესტიციდი გამოიყენება ცოცხალი ორგანიზმების – მწერების, ბაქტერიების, ვირუსების, სოკოების, სარეველა მცენარეების და სხვ. მავნებლების წინააღმდეგ. დანიშნულების მიხედვით პესტიციდები შეიძლება იყოს – ინსექტიციდები, ფუნგიციდები, ზოოციდები ანუ როდენტციდები (მღრღნელების წინააღმდეგ), ლიმაციდები (მოლუსკების წინააღმდეგ), ინსექტიციდები – აფიციდები (ტიფების წინააღმდეგ) და ოვეციდები (მწერების კვერცხების წინააღმდეგ). პერბიციდებს შორის არიან ალგიციდები, რომელთა საშუალებით ებრძვიან სარეველა წყალმცენარეებს. არბორიციდები (არასასურველ ხეებთან და ბუჩქებთან საბრძოლველად), გამეტოციდი (იწვევს სარეველების სტერილობას), დესიკანტი (ფოთლების გამოსაშრობად), დეფოლიანტი (ფოთლების მოცილებისათვის). ამათ გარდა, არსებობს ქიმიური ნივთიერებები, რომლებიც ერთდროულად გამოიყენებიან როგორც მწერების, ასევე სოკოების, სარეველების და სხვ. მავნე ორგანიზმების წინააღმდეგ (მაგ. კოლოიდური გოგირდი და სხვ.).

მოქმედების სპეციფიკის მიხედვით პრეპარატები ორ ჯგუფად იყოფა - სისტემურად და კონტაქტურად.

სისტემური პესტიციდების გამოყენების შესახებ ჯერ კიდევ 800 წლის წინანდელი ქრონიკა გვამცნობს: „შუა საუკუნეებში მებღაღებსა და აფთიაქარებს ნაყოფის კარგი არომატის, სურნელის და სათანადო შესახედობის მიცემის მიზნით შეჰყავდათ იგი ხეში, ხოლო ამ ნაყოფით ისინი უმასპინძლებოდნენ თავიანთ მტრებს. ასეთივე მეთოდით გლეხები ებრძოდნენ მავნე მწერებს. ხოლო, როცა



მეცნიერებმა შეისწავლეს მცენარის უჯრედული წვენის მოძრაობა, სისტემური პესტიციდების გამოყენების საქმემ გაცილებით ფართო სპექტრი მოიცავს სისტემური პესტიციდები მცენარეში უნდა მოხვდეს მცენარეთა უჯრედებში ცილებში გაერთვის გზით. იგი სწრაფად უნდა შეითვისოს ფესვებმა ქსილემითა და ფლოემით. ამ მოთხოვნებს საუკეთესოდ აკმაყოფილებს წყალში ხსნადი ორგანული ნაერთები, რომლებიც ჩვენს საუკუნის 30-იან წლებში ხელნასწავლადი გახდა ქიმიკოსებისა და ბიოლოგებისათვის. ამ ნივთიერებების გამოყენება შესაძლებელი იყო შესხურებით (აღრე ინექციის გზით გამოიყენებოდა). ამან შესაძლებელი გახადა სისტემური პესტიციდების მილიონ ჰექტარზე გამოყენება. ბოლო ათწლეულში მცენარეთა დაცვის საშუალებებში სისტემური პესტიციდები წამყვან პრეპარატებად გვევლინება [3].

ფუნგიციდები თავის დანიშნულების მიხედვით შეიძლება დაიყოს ვეგეტატიური მცენარეების დაავადებების საწინააღმდეგო და თესვების შესაწავლ პრეპარატებად. მათ უნდა შეასრულონ ძირითადი ფუნქციები-პროფილაქტიკური, დამცავი და სამკურნალო. პრინციპული სხვაობა მათ შორის ის არის, რომ პროფილაქტიკური ფუნგიციდები ხელს უშლის მცენარეთა დაავადებას და ანადგურებს ფიტოპათოგენურ სოკოებს, რომლებიც ჯერ კიდევ არ შექრილან მცენარეში. სამკურნალო პრეპარატები ანშობს ამ სახის სოკოების განვითარებას მცენარეში. ფუნგიციდები, ისევე, როგორც ინსექტიციდები კონტაქტურები და სისტემური არიან. დამცავი კონტაქტური ფუნგიციდები ანშობენ ფიტოპათოგენურ სოკოებს მცენარეთა ზედაპირზე მათთან უშუალო შეხებისას, ხოლო სამკურნალო მხოლოდ იმ ადგილებზე ახდენს გავლენას, სადაც სოკომ შეაღწია. მაგრამ კონტაქტური ფუნგიციდები შეიძლება იყოს შერჩევითი, რომლებიც თრგუნავენ მხოლოდ ფიტოპათოგენურ სოკოებს და მთლიანი დამთრგუნავეები, რომლებიც ანადგურებენ დაავადებების გამომწვევ ყველა ფორმას, მაგრამ ამავე დროს იწვევენ ძლიერ დამწვრობას და ხშირად ანადგურებენ მცენარეთა ვეგეტატიურ ორგანოებს. ამიტომ მათ იყენებენ ადრე გაზაფხულზე, კვირტების გაშლამდე, გვიან შემოდგომაზე ფოთოლცვენის შემდეგ, ან შეჰყავთ ნიადაგში დათესვამდე გარკვეული დროით ადრე. სისტემურ დამცავ და სამკურნალო ფუნგიციდებს შეუძლიათ გადაადგილდნენ მცენარეში, შეაფერხონ მცენარის ინფიცირება და გაანადგურონ სოკოები.

ჰერბიციდები შეიძლება იყოს შერჩევითი ან სელექტიური, რომელიც ანადგურებს სარეველებს და არ აზიანებს კულტურულ მცენარეებს. შეიძლება იყოს საერთო გამანადგურებელი ჰერბიციდები, კონტაქტური და სისტემური. პირველი მოქმედებს მცენარეთა მხოლოდ იმ ნაწილზე, რომელზედაც იგი საკმაო რაოდენობით მოხვდება. ამიტომ გამოიყენება ერთწლიანი სარეველების წინააღმდეგ. მეორეს - შეუძლია შეაღწიოს ფოთლებიდან ფესვამდე და ამიტომ გამოიყენება ფუნჯა ფესვიანი სარეველების წინააღმდეგ.

პესტიციდების კლასიფიკაცია შემდეგნაირია: ქლორორგანული, ფოსფორორგანული, კარბამიდული მკავების წარმოებულებიდან და სხვ. ორგანული ნაერთებიდან წარმოქმნილი. ყოველი პრეპარატი გამოიყენება გარკვეული დაავადების, სარეველას და მავნებლების წინააღმდეგ, კონკრეტულ კულტურებსა და ნათესებზე - განსაზღვრული რეჟიმით და რეკომენდირებული მეთოდებით. ფოსფორორგანული პესტიციდები მაღალი ეფექტურობით გამოირჩევიან. ისინი შედარებით სწრაფად იშლებიან ნიადაგსა და წყალში.



აღსანიშნავია, რომ XX საუკუნის 50-იან წლებში პესტიციდების ფართო გამოყენების პროცესში თავი იჩინა უარყოფითმა მხარემაც. მანებლების განადგურებას მათი ბუნებრივი მტრების განადგურებაც მოჰყვა და სწრაფი ნებლებმა უფრო ეფექტურად დაიპყრეს მიწები, ვიდრე სასარგებლო ორგანიზმებმა. ამით მოსავლიანობა გაცილებით შემცირდა. პესტიციდებმა გარკვეული საფრთხე შეუქმნა მთელ ეკოლოგიურ სისტემას. როცა დადგინდა დღეს ტოქსიკურობის ფართო სპექტრი და მისი სხვა ნეგატიური მხარეები, მიუხედავად ეფექტურობისა, ამოღებული იქნა ხმარებიდან. საყურადღებოა მწერების იმუნოლოგიის ფაქტორი პრეპარატების მიმართ. ამიტომ დღის წესრიგში მუდმივად დგას ახალი ლაბილური პრეპარატების შემუშავების საკითხი. თანამედროვე პესტიციდების დამახასიათებელი თვისებაა მისი შერჩევითი ხასიათი: იგი უარყოფითად უნდა მოქმედებდეს მხოლოდ გარკვეული სახეობის მწერებზე, სოკოებზე, სარეველებზე. მიმდინარეობს კვლევები ორი ძირითადი თვისების მქონე პრეპარატების შემუშავების მიზნით: მდგრადობა (მანვე ორგანიზმებზე საჭირო ხანგრძლივობით მოქმედება) და სწრაფი დაშლა (სასარგებლო სამუშაოს ჩატარების შემდეგ არატოქსიკურ ნაერთებად). აუცილებელი ხდება პესტიციდების ალტერნატიულ მცენარეთა დაცვის საშუალებების შექმნა და პრაქტიკაში გამოყენება [4].

უკანასკნელ პერიოდში ინსექტიციდებიდან განსაკუთრებული პოპულარობა მოიპოვა პირეტროიდულმა პრეპარატებმა (დეცისი, კარატე, ციმბუში, ამბუში და სხვა). ისინი წარმოადგენენ ბუნებრივი ინსექტიციდის - პირეტრუმის სინთეზურ ანალოგებს, რომელთაც გაცილებით მაღალი ტექნიკური თვისებები ახასიათებს. ამჟამად გამოყენებული ინსექტიციდების უმრავლესობა პირეტროიდებია. მცენარეთა დაცვის ინტეგრირებულ სისტემაში ფართოდ გამოიყენება მანებელთა გავრცელების მონიტორინგისათვის ფერომონული სქესმწერები, რომლებიც წარმოადგენენ მწერების კომუნიკაციის, ბუნებრივი საშუალების სინთეზური ანალოგების პრეპარატულ ფორმებს. ფერომონული პრეპარატები ეკოლოგიურად უსაფრთხოა და შესაძლებლობას იძლევა შემცირდეს ქიმიური პრეპარატების გამოყენების ჯერადობა და პესტიციდების ეკოლოგიური დატვირთვა.

გამოიყენება ასევე იუვენოიდები, რომლებიც წარმოადგენენ მწერების სასიცოცხლო მეტამორფოზის ციკლის შეწყვეტის საშუალებას. ძირითადად ისინი აპირობებენ კანის ცილის მექანიზმის დარღვევას, რის საფუძველზეც ხდება მანებლების რიცხოვნობის რეგულირება. ამ სახის ბიოლოგიურ პრინციპებზე დაფუძნებული ქიმიური პრეპარატები მზადდება განვითარებული ქვეყნების მოწინავე ფირმების მიერ.

საინტერესოა მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის პრეპარატების სინთეზიც, რაც შესაძლებლობას იძლევა მივიღოთ ეფექტური პრეპარატი ეკოლოგიური ნორმების დაცვით [5].

ცხადია ამა თუ იმ ქვეყანაში დაცვის მწკობრივი სისტემის შექმნისათვის აუცილებელია თანამედროვე აგროტექნიკური, ბიოლოგიური, ქიმიური მეთოდების რაციონალური და შეთანხმებული გამოყენება ეკოლოგიური უსაფრთხოების მკაცრი დაცვით.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

О ПРИРОДНЫХ И ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ

Резюме

Защита растений от вредных организмов является острой жизненной проблемой.

Различные методы борьбы с вредителями, сорняками, паразитирующими грибами, грызунами были разработаны с давнейших времен. Вместе с ритуальными заклинаниями использовались зола, навоз и сера. В средние века ученые уже могли дать практические рекомендации для развития земледелия. На основе создания науки о насекомых, а также грибах были созданы теоретические основы защиты растений с применением химических методов. В конце XIX века против заболеваний и вредных насекомых применялось уже до 40 различных препаратов.

С 40-х годов нашего столетия начался новый этап в использовании химических средств защиты растений: широко применялись ДДТ, гексахлоран и другие хлорорганические средства. Но уже с 50-х годов стали проявляться негативные стороны использования пестицидов: вредные насекомые приспособились лучше, чем полезные, и урожай снова сократился. Таким образом, пестициды создали угрозу всей экологической системе. Были изъяты из употребления ДДТ и большинство хлорорганических препаратов. Стало необходимым создание лабильных и избирательно действующих средств.

В настоящее время наиболее популярны пиретроидные препараты, созданные на основе природного инсектицида. Для мониторинга распространения вредителей применяются феромонные половые ловушки, которые представляют собой препаративные формы синтетических аналогов половых коммуникационных веществ. Созданы ювеноидные препараты, которые прекращают цикл метаморфозы вредителей. Таким образом стали использоваться препараты, созданные на основе биологических принципов. Для создания препаратов с низкой экологической нагрузкой синтезируют аналоги растительных препаратов.

ON NATURAL AND CHEMICAL MEANS OF PLANT PROTECTION

Summary

The plant protection from harmful organisms is a vitally important problem.

The theoretical foundations of plant protection have been created on the basis of creating the science of insects and fungi using the chemical methods. However, for decades the negative sides of application of pesticides have been arisen, that created the threat to all ecological systems. At the present time the most effective is the usage of preparations that are created on the basis of the biological principles such as: pirogroinial, feromonal, uvenoidnial preparations as well as synthetical analogues of vegetating pesticides i. e. preparations of the least ecological loading.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *О. Н. Прокофьев*. Защита растений: настоящее и будущее, Новосибирск: Наука, 1983, 160 с.
2. *Н. Н. Мельников*. Пестициды, химия, технология и применение, М.: Химия, 1987, 712 с.
3. Химическая защита растений (ред. Гр С. Груздева), М.: Колос, 1980, 448 с.
4. *Э. Райс*. Природные средства защиты растений от вредителей, М.: Мир, 1986, 184 с.
5. *В. Г. Карцев*. Новые направления в создании пестицидов с низкой экологической нагрузкой (препринт), Черноголовка, 1989, 18.
6. *Р. К. Саксена*. Пестициды природного происхождения и их возможности, в кн.: Химия и обеспечение человечества пищей (Пер. с англ., под ред. Л. Шимилта). М.: Мир, 1986, 137-161.

პოკლე ვარიანტი

შპს 541.67

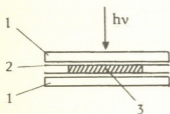
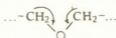
მ. ანანიავილი, რ. ახვლედიანი, ხ. გაფრინაძევილი

ახალი ელექტროგამტარი და ფოტოგრაფიკული პოლიმერული სისტემების სინთეზი და კვლევა

უკანასკნელ ხანებში სულ უფრო მზარდი ყურადღება ეთმობა ახალი სპეციფიკური თვისებების მქონე პოლიმერული მასალების მიღებას, რომელთა შორის, პრაქტიკული გამოყენების პერსპექტივებიდან გამომდინარე, განსაკუთრებულ ინტერესს იმსახურებენ, ელექტროგამტარი პოლიმერული კომპოზიციები.

ნაშრომი ეძღვნება მაღალი ელექტროგამტარებლობის მქონე ახალი პოლიმერული სისტემების შექმნას პოლიეთილენოქსიდის $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ და $Me-HSO_4$ ზოგადი ფორმულის მქონე მინერალური მარილების საფუძველზე (სადაც $Me=Na, K, Li, NH_4$) პოლიმერისა და მინერალური მარილის ოპტიმალური თანაფარდობა 8:1 -ის ტოლია. მიზნობრივი ელექტროგამტარი პოლიმერული კომპოზიცია შეიძლება მიღებულ იქნას როგორც სველი ხერხით – პოლიმერისა და არაორგანული ელექტროლიტის გახსნით საერთო გამხსნელში, ისე პოლიმერის ნალღობში არაორგანული მარილის გახსნით.

მიღებული პოლიმერული სისტემები ხასიათდებიან საკმაოდ მაღალი ელექტროგამტარებლობით ($10^4-10^5 \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$ -ის ფარგლებში). ეს განპირობებულია პოლიმერში:



ნახ.1. პოლიმერული სისტემის ელექტროგამტარობის და ფოტოაქტიურობის განსაზღვრული უჯრედი: 1 - მინის ფირფიტა; 2 - SnO_2 -ის გამჭვირვალე ფენა; 3 - საკვლევი პოლიმერული ფირი.

სტრუქტურული ფრაგმენტის არსებობით, რომელის მარტივთერულ ენგბადის ატომს აქვს უნარი ხელი შეუწყოს მინერალური მარილის კათიონების გაადგილებას მაკრომოლეკულის გასწვრივ მოდებული ძაბვის მიმართულებით. აღნიშნული ვარაუდი ცდისეული შედეგებითაც დასტურდება.

როგორც პოლიმერული სისტემების კვლევისას გამოიკვეა, მათ გააჩნიათ სრულიად ახალი თვისება – ფოტოელექტრული აქტივობა, რაც პრინციპულად განასხვავებს მათ ლიტერატურიდან ცნობილი პროტოტიპებისაგან და მნიშვნელოვნად აფართოებს მიღებული მასალების პრაქტიკული გამოყენების სფეროს და შესაძლებლობებს. სისტემის ფოტოგრაფიკული

ვირვალე გამტარი ფენით დაფარული მინის ფირფიტებს შორის მოთავსებული 0,1-0,15 მმ სისქის მქონე ნიმუშის (ნახ. 1) კონტაქტებზე საგრძნობი ელექტრული ციალთა სხვაობის წარმოქმნაში, რომელიც 2V აღწევდა.

აქვე უნდა აღინიშნოს რომ დასახივებული ზედაპირი იმუხტებოდა „ნიმ-ნით და ადგილი ჰქონდა SnO₂-ის კონტაქტის კოროზიას, რაც დაუსხივებელი კონტაქტის შემთხვევაში არ შეინიშნებოდა.

დადგენილია, რომ სისტემების ელექტროგამტარობა, დასხივებისას აღძრული პოტენციალთა სხვაობის სიდიდე და კოროზიის სიჩქარე კლებადია მწკრივში H₂SO₄ > MeHSO₄ > Me₂SO₄.

გამოთქმულია მოსაზრება, რომ ჩვენს მიერ მიღებული პოლიმერული სისტემების ელექტროგამტარობა და ფოტომგრძობიარობა ძირითადად გაპირობებულია სისტემაში მოძრავი H⁺ იონების არსებობით, რომელთა გადაადგილება პოლიმერის მოლეკულის გასწვრივ ხდება მარტივეთერულ ჟანგბადთან ოქსინიუმის ტიპის ნაერთების წარმოქმნის ხარჯზე [2]; ე. ი. ადგილი აქვს უპირატესად პროტონულ გამტარებლობას.

მომზადებულია ფოტომგრძობიარობის მქონე რამდენიმე გამტარი პოლიმერული კომპოზიცია და შესწავლილია მათი პრაქტიკული გამოყენების შესაძლო გზები.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი

შემოსულია 10.01.1999

В. О. АНАНИАШВИЛИ, Р. Н. АХВИЕДИАНИ,
Х. А. ГАПРИНДАШВИЛИ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ И ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Резюме

На основе полиэтиленоксида (-CH₂-CH₂-O-) и минеральных солей с общей формулой MeHSO₄ (где Me=Na, K, Li, NH₄) синтезирована новая полимерная система, характеризующаяся, кроме высокой электропроводности (10⁻⁵ Ω⁻¹ см⁻¹), и выраженной фотоэлектрической активностью, что принципиально отличает ее от известных по литературе прототипов.

Показано, что электропроводность системы, разность потенциалов, вызванная облучением, и скорость коррозии уменьшаются в ряду H₂SO₄ > MeHSO₄ > Me₂SO₄.

**SYNTHESIS AND STUDY OF ELECTROCONDUCTIVE
 PHOTOSENSITIVE POLYMER SYSTEMS**

Summary

On the basis of polyethylene oxide ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) and mineral salts with general formula MeHSO_4 , where ($\text{Me}=\text{Na, K, Li, NH}_4$) a new polymer system is provided. The optimal relationship of the polymer and salt is 8:1.

In addition to high electric conductivity ($10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) quite a new feature of the polymer composition-photoelectronic activity is proposed that principally differs from known prototypes and significantly extends the sphere of its practical application.

It is shown that electron conductivity of the system, potential difference caused by irradiation and corrosion rate can be reduced in $\text{H}_2\text{SO}_4 > \text{MeHSO}_4 > \text{Me}_2\text{SO}_4$ sequence.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

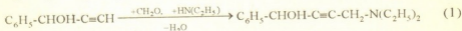
1. *Lassequs I. C., Desbat B.* საფრანგეთის პატენტით. N8615082 გამოქვე. 05.05.1986.
2. *Ляндо В. А., Хисматулина Р. С.* Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1991, 36, с. 273.

№ 541.127

თ. დოქტორაშვილი, რ. კაკაბა, მ. ზემერლიანი

3-ფენილპროპინ-1-ოლ-3-ის ამონოეთილირების რეაქცია და მისი თერორიული უმსაგამლა

ჩატარებულია 3-ფენილპროპინ-1-ოლ-3-ის ამონოეთილირების რეაქცია პარაფორმითა და დიეთილამინით, რომელიც აცეტილენური სპირტების მიღების ერთ-ერთ მეთოდს წარმოადგენს [1-3]:



მიღებული ამინოსპირტის აღნაგობა დადგენილია ელემენტური ანალიზით და სპექტროსკოპული მეთოდით. ნაპოვნია: %C - 77,82; H - 8,48; N - 6,72; M = 217. $C_{14}H_{19}ON$ გამოთვლილია: %C - 77,78; H - 8,33; N - 6,48; M = 217.

ივ სპექტრში არის OH ჯგუფის დამახასიათებელი შთანთქმის ფართე ზოლი 3200-3400 cm^{-1} უბანში. პირსპექტრში არის შემდეგი სიგნალები: OH - 5,46 მმ (სინგლეტი), CH_2 - 2,53 მმ (კვადრუპლეტი), CH_3 - 1,04 მმ (ტრიპლეტი), ν_{C-H} - 7,34 - 7,61 მმ (მულტიპლეტი). ^{13}C ბმრ სპექტრში არის: $-C\equiv C-$ ბირთვებისათვის დამახასიათებელი სინგლეტური ხაზები δ_{C-C} - 85,9 მმ, δ_{C-C-OH} - 80,2 მმ, δ_{C-OH} - 62,6 მმ, $\delta_{C(Ph)}$ - 142,5 მმ, $\delta_{C_{3,5}}$ - 127,8 მმ, $\delta_{C_{2,6}}$ - 126,2 მმ, δ_{C_4} - 127,1 მმ, CH_3 - 12,1 მმ, $N(CH_2)$ - 40,4 მმ, $(CH_2)N$ - 40,7 მმ.

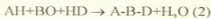
ექსპერიმენტული ნაწილი. სამყელა კოლში, რომელსაც მორგებული ჰქონდა მექანიკური სარეველა და უკუმპაცივარი, ათავსებენ 0,025 მოლი (3,3 გ) 3-ფენილპროპინ-1-ოლ-3, 0,025 მოლი (2,25 გ) პარაფორმი, 0,025 მოლი (2,175 გ) დიეთილამინი, I გ ერთქლორიანი სპილენძი, 30 მლ დიოქსანი. სარეაქციო ნარევი მუდმივი მორევის პირობებში ცხელდება 8 სთ-ის განმავლობაში ზეთის აბაზანაზე (75-80°C). შემდეგ სარეაქციო ნარევი ცივდება ოთახის ტემპერატურამდე. ზადებოდა წყლით და რამდენჯერმე წვილილდება ეთერით. შრებოდა Na_2SO_4 -ზე. გამხსნელების მოცილების შემდეგ პროდუქტი გამოიხდა ვაკუუმში. $t_{\text{გლ}} = 165^\circ C/2\text{მმ Hg}$. მიღებული პროდუქტი დაკრისტალდა $t_{\text{გლ}} = 42^\circ C$ (სპირტიდან). გამოსავალია 80% (0,02 მოლი).

ეს ქიმიური რეაქცია შესწავლილ იქნა თერორიულად კვაზი-რნგ-მატრიცების (რნბ) მეთოდით. რნბ-მატრიცები მიეკუთვნება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცების მოდერნიზირებულ სახესხვაობებს და ფართოდ გამოიყენება ორგანული ნაერთებისა და მათი გარდაქმნების შესასწავლად [4-5]. ამ მატრიცების დიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური ელემენტებია - ქიმიური ბმების ჯერადობები. რადგან დიდი მოლეკულებისათვის რნგ-მატრიცების მეთოდის საშუალებით გამოთვლების ჩატარება ძალზე შრომატევადია, ჩვენ მოვახდინეთ მათი მოდერნიზირება. ასეთ მატრიცებს კვაზი-რნგ-მატრიცები (რნბ) ვუწოდებთ (მათი დია-

გონალური ელემენტები შეიძლება იყოს მოლეკულათა ცალკეული ფრაგმენტებში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრების ჯამი).



(1) რეაქციისათვის შევიშუშავთ მოდელოური ჩანაწერი:



სადაც: A აღნიშნავს $C_6H_5-CHOH-C\equiv C-$ -ს; B - CH_2- -ს; D - $N(C_2H_5)_2$ -ს. ქვემოთ მოყვანილია (2) პროცესის ჩანაწერი რნბ მატრიცული ფორმით:

$$\left\| \begin{array}{cccccc} Z_A & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & Z_B & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & Z_D \end{array} \right\| \rightarrow \left\| \begin{array}{cccccc} Z_A & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & Z_B & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & Z_D & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 8 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right\| \quad (3)$$

სადაც: $Z_A = \Sigma Z_{a_i}$; $Z_B = \Sigma Z_{b_i}$; $Z_C = \Sigma Z_{c_i}$

განვიხილოთ გამოსახულება:

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

სადაც: Δ_i - რნბ-მატრიცის დეტერმინანტის მნიშვნელობაა საწყისი სისტემისათვის; Δ_f - საბოლოო სისტემისათვის (რეაქციის პროდუქტებისათვის); Δ_r - რნბ-მატრიცის დეტერმინანტების მნიშვნელობათა ცვლილებაა.

აღმოჩნდა, რომ განხილული პროცესისათვის $\Delta_r < 0$, რაც წარმოადგენს (1) რეაქციის ალგებრულ კრიტერიუმს მოცემული მიდგომის ფარგლებში.

ივ. ჯაფარიძის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 25.05.1999

T. П. ДОКСОПУЛЮ, Р. Ю. ПАПАВА, М. И. ГВЕРДЦИТЕЛИ

РЕАКЦИЯ АМИНОЭТИЛИРОВАНИЯ 3-ФЕНИЛПРОПИН-1-ОЛА-3 И ЕЕ ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

Резюме

Проведена реакция аминаоэтилирования 3-фенилпропин-1-ола-3. Строение полученного аминоспирта установлено ИК и ПМР- спектроскопическими методами. Реакция исследована теоретически в рамках метода квази-ПНС-матриц.

**THE REACTION OF AMINOETHYLATION
OF 3-PHENYLPROPIN-1-OL-3
AND ITS THEORETICAL INVESTIGATION**

Summary

The reaction of aminoethylation of 3-phenylpropin-1-ol-3 was carried out. The structure of aminoalcohol was established by spectral methods. Theoretical investigation was carried out in the context of the quasi-ANB-matrices method.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFEREENCES

1. *И. И. Казаров, Р. И. Крузликов, Г. М. Николаев.* Журн. орг. хим., 29, 1959, 1859.
2. *Т. И. Швехгеймер.* Изв. АН СССР, ОХИ, 1957, 1265.
3. *И. М. Либман, С. Т. Кузнецов.* Журн. орг. хим., 30, 1960, 1197.
4. *გ. გამზიანი, მ. გვერდწითელი.* იზომერიის შოკლენა მათემატიკური ქიმიის თვალთახედვით. თბილისი, მეცნიერება, 1992.
5. *დ. აბობაძე, გ. გამზიანი, მ. გვერდწითელი.* მოლეკულათა აღნაგობასა და ბიოლოგიურ აქტიურობას შორის კავშირის თეორიული კვლევა. თბილისი, თსუ გამომც., 1997.

შპს 541.127

თ. ზუნცაძე, მ. ბვერდვითელი

ზოგიერთი დიენური ზერმანიუმ-ზემცველი კარბინოლის თეორიული დახასიათება რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში

აღგებრულ ქიმიამი მოლეკულებისა და მათი გარდაქმნების მათემატიკურად აღსაწერად ეფექტურად გამოიყენება მოლეკულური გრაფების თანახმობის მატრიცები და მათი სხვადასხვა მოდიფიკაცია [1,2]. ასეთ მატრიცათა კლასს მიეკუთვნება რნბ-მატრიცებიც [3], რომელთა დიაგონალური ელემენტები მოლეკულაში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრები, ხოლო არადიაგონალური ელემენტები ქიმიური ბმების ჯერადობა. რადგან რთული მოლეკულებისათვის რნბ-მატრიცების გამოყენებით გამოთვლების ჩატარება ძალზე შრომატევადია, მოვახდინეთ მათი მოდიფიკაცია ე. წ. კვაზირნბ-მატრიცებად (რნბ), სადაც დიაგონალური ელემენტი შეიძლება იყოს როგორც ცალკეული ატომების რიგობრივი ნომრები, ისევე მოლეკულის გარკვეულ ფრაგმენტში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრების ჯამი [4].

ცხრილში მოყვანილია ზოგიერთი გერმანიუმ-შემცველი დიენური კარბინოლის ფორმულა და შესაბამისი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები: I_{20}^{20} , d_4^{20} და MR (ნაპოვნი) [5]. ამ მოლეკულებისათვის შემუშავებულია შემდეგი მოდელი:

$$\begin{array}{c}
 A - C = D \\
 | \\
 B
 \end{array}
 \quad (1)$$

სადაც: D აღნიშნავს $CH-CH=CH_2$ ფრაგმენტს, B-Ge(C₂H₅)₃ ფრაგმენტს, C-ნახშირბადატომია, A: (CH₃)₂C(OH), (CH₃)₂(C₂H₅)C(OH), (CH₂)₄C(OH) ან (CH₂)₅C(OH).

ქვემოთ მოყვანილია (1) მოდელის შესაბამისი ჩანაწერი რნბ-მატრიცის სახით:

$$\begin{vmatrix}
 Z_A & 1 & 0 & 0 \\
 1 & 6 & 2 & 1 \\
 0 & 2 & Z_D & 0 \\
 0 & 1 & 0 & Z_B
 \end{vmatrix}
 \quad (2)$$

სადაც:

$$Z_A = \sum Z_a, \quad (3)$$

$$Z_B = \Sigma Z_b$$

$$Z_D = \Sigma Z_d$$

ცხრილი

ზოგიერთი დიენური გერმანიუმ-შემცველი კარბინოლის შესაბამისი $\lg(\Delta_{\text{სს}}^{\sim})$ და შესატყვისი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები: n_D^{20} , d_4^{20} , MR (ნაპოენი)

ნაერთი	$\lg(\Delta_{\text{სს}}^{\sim})$	n_D^{20}	d_4^{20}	MR (ნაპოენი)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Ge} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	5,54	1,4954	1,0399	76,02
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Ge} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	5,64	1,4972	1,0430	79,61
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Ge} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	5,70	1,5120	1,0708	82,49
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{C} - \text{C} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Ge} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$	5,76	1,5140	1,0777	86,93

A, B, და D ფრაგმენტებში შემავალი ატომების რიგობრივი ნომრების ჯამებია, კომპიუტერზე აგებულია კორელაციური განტოლებები

$$n_D^{20} = 0,093 \lg(\Delta_{\text{სს}}^{\sim}) + 0,9780 \quad (6)$$

$$d_4^{20} = 0,186 \lg(\Delta_{\text{სს}}^{\sim}) + 0,580 \quad (7)$$

$$\text{MR} = 48,028 \lg(\Delta_{\text{სს}}^{\sim}) - 190,530 \quad (8)$$

კორელაციური კოეფიციენტი r შესაბამისად, ტოლია: $r = 0,988$; $r = 0,987$; $r = 0,989$. ამგვარად, ჯადვს კრიტერიუმის მიხედვით, აღგილი აქვს კარგ კორელაციას.

ივ. ჯაფარიძის სახელობის
თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 15.04.1999

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ДИЕНО-
ВЫХ ГЕРМАН-СОДЕРЖАЩИХ КАРБИНОЛОВ В РАМКАХ
МЕТОДА ПНС-МАТРИЦ

Резюме

Проведено теоретическое исследование четырех диеновых герман-содержащих карбинолов в рамках квази – ПНС – матриц (ПНС). Диагональными элементами ПНС-матриц являются порядковые номера химических элементов, недиагональными – кратности химических связей.

T. GUNTSADZE, M. GVERDTSITELI

THEORETICAL CHARACTERIZATION OF SOME GERMA-
NIUM-CONTAINING DIENIC CARBINOLS IN THE CONTEXT
OF THE ANB-MATRICES METHOD

Summary

Theoretical characterization of four germanium-containing dienic carbinols is considered in the context of the quasi-ANB-matrices (\widetilde{ANB}) method. The diagonal elements of ANB matrix represent the atomic numbers of chemical elements, whereas nondiagonal ones - the multiplicities of chemical bonds.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. გამზიანი გ., გვერდწითელი მ. იზომერიის მოვლენა მათემატიკური ქიმიის თვალთახედვით. თბილისი: მეცნიერება, 1992.
2. N. B. Kobachidze, M. G. Gverdtsiteli, D. S. Tugushi, M. I. Gverdtsiteli. Correlation "Structure-properties" in algebraic Chemistry. Tbilisi: Univ. Press, 1997.
3. გვერდწითელი მ. ორგანულ ნაერთთა ნომენკლატურის პრინციპები. თბილისი: თსუ გამომც., 1983.
4. აბოზაძე დ., გამზიანი გ., გვერდწითელი მ. მოლეკულათა აღნაგობასა და ბიოლოგიურ აქტიურობას შორის კავშირის თეორიული კვლევა. თბილისი: თსუ გამომც., 1997.
5. Гвердцители И. М., Гунцадзе Т. П., Петров А. Д. ДАН СССР, 1963, 153, 1, с. 107-110.

