

CHEMICAL SERIES

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



784d/2
2000

ქიმიკა
სერია
ХИМИЧЕСКАЯ

2000 №3 – 4 ტომი TOM VOL. 26



ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი

Vol. 26 № 3-4

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. რუჟილო (პოლონეთი), შ. სიღამონიძე, ე. ქემერთელიძე, გ. ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ციციშვილი, ლ. ხანაშვილი, კ. ჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯ. ჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი გ. 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. Gvelesiani, K. Japaridze (Associate Editor), G. Japaridze, E. Kemertelidze, Jan K. Różyło (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 27.09.2000. Подписано в печать 11.01.2001

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

Макет приготовлен на компьютере.

14,5 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 16

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმო-საგამომცემლო გაერთიანება
"მეცნიერება"

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

Производственно-издательское объединение "Мецниереба"

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

პეტრე მელიქიშვილის 150 წლისთავის იუბილე

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

- მ. ცქიტიშვილი, ნ. ჟორჯოლიანი, ე. ზედელაშვილი, ი. ბეშქენაძე, გარდამავალ ლითონთა სხვადასხვალიგანდინანი კომპლექსნაერთები სულფანილამიდებთან და ამინომჟავებთან სუსტ მჟავა არეში 18
- ა. შველაშვილი, ი. ბეშქენაძე, ნ. ჟორჯოლიანი, მ. ცქიტიშვილი, ე. ზედელაშვილი, თ. წუწუნავა, ლ. ჟოჯუა, თ. საფვარელიძე, რ. ცისკარიშვილი. ამინომჟავების შემცველი ბიოკოორდინაციული ნაერთები და მათი ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა 24
- ლ. ენუქიძე, ე. შვაველიძე, ჯ. ჭავჭავაძე. კადმიუმის, თუთიისა და მანგანუმის (II) ნიკოტინმჟავას ამილთან კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრაფია 31
- ც. გვენტიძე, გ. გველესიანი, ჯ. გველესიანი, თ. ლევაია, მ. მამფორია, ოქროს (III) იონების აქტივობა და ხსნარის ქანგვა-ალდგენითი პოტენციალები ქლორიდულ სისტემებში 35

ორგანული ქიმია

- მ. ცინცაძე, ე. თოფურია, გ. ცინცაძე, ჯ. კერესელიძე, რ. ჟურტანიძე, პირიდინგარბონმჟავების ჰიდრაზიდების კვანტურ-ქიმიური კვლევა ნახევრადემპირული AMI მეთოდით 43
- გ. ცინცაძე, ე. თოფურია, მ. ცინცაძე, ზ. კახიანი, რ. ჟურტანიძე, ჯ. წერეთელი. ჰექსამეთილენტეტრაჰიმინის მოლეკულური სტრუქტურის ab initio კვლევა 49
- პაპავა, ჯ. ებრალიძე, ე. გუგავა, ა. დოლიძე, ჯ. პაპავა. ამილალდეჰიდურნი ოლიგომერების საფუძველზე ხორბლის სათესლე მასალის მრავალკომპონენტური დრაფირებულ-კაფულირებული პოლიმერული კომპოზიციების მიღების ტექნოლოგია 51
- ვ. ხახელიძე, დ. იოსელიანი, გ. ჩხეიძე, თ. ქურციკიძე, რეზორცინის ალკილირება იზობროპილის და გექსილის სპირტით 59
- ც. ნასყიდაშვილი, დ. იოსელიანი, ე. ცვანტალიანი, ჯ. სარაჯიშვილი. 4-პიკოლინის კატალიზური გარდაქმნა გუმბრინის და X ტიპის სინთეზური ცეოლითის მოდიფიცირებული ფორმების თანაობისას 60
- ჯ. ჭავჭავაძე, ზ. ელაშვილი, ლ. დევაძე, ნ. სეფაშვილი. ცხიმოვანი მჟავების ქოლესტერინის ეთერების როლი თხევადკრისტალური St ფაზის ჩამოყალიბებაში 67
- ჯ. ჭავჭავაძე, ე. მაისურაძე, ე. მახაშვილი, ნ. მამისთვალაოვა. სპიროქრომენი დამატებითი ხუთწევრიანი ციკლური ფრაგმენტით ინდოლინურ ნაწილში 69
- მ. გაჩევი-შენგელია, რ. კერესელიძე, ზ. ამირიძე, გ. არეშიძე, სამგორის სასაქონლო ნავთობის ბენზინური დისტილაციის პირობები საშუალო ტემპერატურულ რეჟიმში 79
- თ. თათრიაშვილი, მ. ქარაიძე, რ. ტყეშელაშვილი, გ. ქუთათელაძე, ო. მუტაზიანი, პოლიფენილ-α-ნაფტოლისილიენ-დემეთილისილიენური თანაპოლიმერები 86
- ქ. გინორია, ნ. ნუტუბიძე, pH-დამოკიდებული კონფორმაციული ცვლილებები ცილებში 91
- პ. იაიში, ა. გოცირიძე, ლ. ქურაძე, თ. რუხაძე, მ. კახეთელიძე, მასაგადაცემის კვლევა საპონინშემცველი ნედლეულის ექსტრაქციის დროს 94

ფიზიკური ქიმია

- გ. ციციშვილი, გ. მაისურაძე, თ. ქუშბურჩიძე, ნ. გელაშვილი, დ. კეკელია. ნახშირქანგის პოლარულ მოლეკულებთან სპილენძის კათიონების შემცველი Y ტიპის ცეოლითის ურთიერთქმედების შესწავლა 96
- გ. ციციშვილი, მ. ურუშაძე, ნ. გიგოლაშვილი, დ. დვალი. Fe³⁺ იონებით მოდიფიცირებული A, X, Y ტიპის ცეოლითების მაგნიტური თვისებები 102
- თ. ანდრონიკაშვილი, თ. კორძაბია, ზ. ეპრიკაშვილი. ერთატომიანი C₂-C₃ გაუწყლოება სტანდარტულ სინთეზურ ცეოლითებზე 109
- ქ. ბერიაშვილი, ო. ზარდალიშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი. ბუნებრივი ცეოლიტების გამოყენების შესაძლებლობა მინერალური სასუქებით ნიადაგის დაბინძურების შესამცირებლად 114

21890

საქართველოს
პარლამენტის
მდივნის



ფ. ბროუტეცი, ო. ორლოვა, ი. ბროუტეცი, ი. ბროუტეცი, კომპლექსური მომქმნელ სორბენტების სორბციის იზოთერმების განტოლებები	119
ფ. ბროუტეცი, ო. ორლოვა, ი. ბროუტეცი, ი. ბროუტეცი, მოდიფიცირებული ფიზიკური კრიტერიუმები სვეტებიან ქრომატოგრაფიისათვის	127
ვ. ასათიანი, მ. მამარდაშვილი, ი. ბატბაძე, რ. თუშურაშვილი, თიოარსენიტებიდან მეტალური დარიშხანის მიღების ოპტიმალური პირობების დადგენა გამა-გამოსხივების ველში	129
ც. რამიშვილი, მ. ჩარკვიანი, მეტაქსილოლის კატალიზური იზომერისაცია ბუნებრივი კლინობატილოლითის გადამკრისტალებით მიღებულ პენტასილზე	136
ნ. მაისურაძე, ვ. ვაგაშვილი, ე. ნობტურიშვილი, გ. პაპავა, ოქსიპროპილირებული კარდული ბისფენოლების და დიიზოციანატების საფუძველზე პოლიურეთანების წარმოქმნის კინეტიკური კანონზომიერების შესწავლა	138
გ. მახარაძე, ნ. გოლიაძე, გ. სუბატაშვილი, გ. სიღამონიძე, ნ. ჩხივიშვილი, ელემენტთა მიგრაციის ფორმების გავლენა ბუნებრივ წყლებში მიმდინარე სორბციულ პროცესებზე	145
კ. ამირხანაშვილი, ნ. ნადირაძე, ნ. დაღბაშვილი, თხევადრისტალური ფაზის პარა - [(4'-ჰექსაბენზოილოქსი) - (4"-4"-ბენზოილინიტრილბენზოილოქსი)]-ფენილენის ქრომატოგრაფიული თვისებების კვლევა	150
ნ. ოკუჯავა, ე. კუტულაშვილი, მ. კორიაული, თ. მანუელიშვილი, ალიფატური სპირტების C ₁ -C ₄ და ნაწერი ნაზშირწყალბადების C ₆ -C ₈ , ქრომატოგრაფიული დაყოფა კისატების საბადოს დიატომიტზე	155
ლ. ნადარეიშვილი, მონაშერების დიფუზიური თანაპოლიმერისაციით მრავალარხიანი შექმნაფო-ქუსირებელი მატრიცის მიღება	157
ს. უროტაძე, დ. კიპაშვილი, მ. ბურჯანაძე, თ. ცერნაძე, ნ. ოსიპოვა, მ. ადოლაშვილი, ქ. თბილისის მიდამოების ზოგიერთი ლომონტიტშემცველი ქანების თერმული თვისებები	165
ს. უროტაძე, დ. კიპაშვილი, მ. ბურჯანაძე, ნ. ოსიპოვა, თ. ცერნაძე, მ. ადოლაშვილი, ლომონტიტების მოდიფიკაციის გავლენა მათ თერმულ თვისებებზე	170
მ. ვანგალია, ი. შარიშვილი, ლივანდის ბიოპოლიმერთან ურთიერთქმედების შესწავლა მაღალი გარჩევადობის ¹ H ბმრ შეიოდით	171

ბაქონოლოგია

თ. ფურცხვანიძე, ორფაზიანი კოროზიამდეგი ქრომანგანუმიანი ფოლადი შემყვრავი აპარატების საბჯენი მატრიცებისათვის	177
თ. ფურცხვანიძე, ვ. ფირცხვანიძე, დ. კიპაშვილი, სამმაგი Fe-Cr-Mn სისტემის აუსტენიტურ-ფერიტული უბანი და კოროზიამდეგი ორფაზიანი ქრომანგანუმიანი ფოლადი	182

ეკოლოგია

ლ. ჩხივაძე, საქართველოს ნიადაგების მავნე ნიეთიერებებით დაბინძურების გავლენა ეკოლოგიურ ვითარებაზე	184
ქ. ქოჩიაშვილი, რ. ცისკარიშვილი, ა. ყიფიანი, ა. დოლიძე, საქართველოს სასოფლო-სამეურნეო კულტურების და ტყის გიშების მავნე მწერების წინააღმდეგ სასქესო ფერომონების გამოყენების შესახებ	188

მოკლე წარჩევა

ლ. კონწურაშვილი, გ. ჩხივაძე, ვ. ვანაძე, საქართველოში მოზარდი Leucojum aestivum L.-ის ალკალოიდები	195
ვ. დელალუტაშვილი, ა. ბელოკობილსკი, დნმ-ის ფუძეთა შემცველობის გავლენა Cu(II) იონების დნმ-თან შეკავშირების კონსტანტებზე	198

ღირმესანიშნავი თარაილი

პროფესორი შალვა ცინცაძე	200
-------------------------	-----

СОДЕРЖАНИЕ



<i>Г.В. Цицишвили</i> . К 150-летию со дня рождения Петра Григорьевича Меликишвили	
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
<i>М.Г. Цкитишвили, Н.Б. Жоржосиани, Е.Н. Зеделишвили, И.А. Беикенадзе</i> . Разнолигандные комплексные соединения переходных металлов с сульфаниламидами и аминокислотами в слабокислой среде	22
<i>А.Е. Швелашвили И.А. Беикенадзе, Н.Б. Жоржосиани, М.Г. Цкитишвили, Э.Н. Зеделишвили, Т.И. Цуцубава, Л.Д. Гогова, Т. Н. Сакварелидзе, Р.Н. Цискаришвили</i> . Биokoординационные соединения с содержанием аминокислот и изучение их биологической активности	29
<i>Л.Г. Егукидзе, В.В. Шавгулидзе, Дж. И. Джанаридзе</i> . Полярoграфия водных растворов комплексов кадмия, цинка и марганца (II) с амидом никотиновой кислоты	34
<i>Ц. Гагидзе, Г. Гелесиани, Дж. Гелесиани, Т. Лежава, М. Мамтория</i> . Активность ионов золота (III) и окислительно-восстановительные потенциалы в хлоридных системах	39
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
<i>М.Г. Цинцадзе, Э. С. Топурия, Г. В. Цинцадзе, Д. А. Кереселидзе, Р. Ш. Куртанидзе</i> . Квантово-химическое исследование гидразидов пиридинкарбоновых кислот полудумпирическим методом АМ1	40
<i>Г. В. Цинцадзе, Э. С. Топурия, М. Г. Цинцадзе, Х. Г. Кахиани, Р. Ш. Куртанидзе, К. Н. Церетели</i> . Исследование ab initio молекулярной структуры гексаметилентетрамина	44
<i>Г.Ш. Папана, К.Г. Эбралидзе, Э.Д. Гугава, А.В. Долидзе, К.Р. Папана</i> . Технология получения многокомпонентных дражированных капсулированных полимерных композиций посевного материала пшеницы на основе аминокальдегидных олигомеров	54
<i>З. В. Хачелидзе, Д. К. Иоселиани, Г. С. Чхеидзе, Т. Г. Курцикидзе</i> . Алкилирование резорцина изопропиловым и гексальным спиртами	56
<i>Ц.И. Наскидашвили, Д.К. Иоселиани, Е.К. Кванталиани, К.Г. Сараджшвили</i> . Каталитическое превращение 4-пиколлина в присутствии модифицированных форм гумбирна и синтетического цеолита типа X	64
<i>К. Г. Джанаридзе, З. М. Элашвили, Л. В. Девадзе, Н. О. Сепашвили</i> . Роль холестеринoвых эфиров жирных кислот в образовании жидкокристаллической St фазы	65
<i>К.Г. Джанаридзе, Д.И. Майсурадзе, Н.И. Махашвили, Н.И. Мамиствалова</i> . Спирохромены с добавочным пятичленным циклическим фрагментом в индолоиновой части	71
<i>М. К. Гагжиса-Шенселия, Р. В. Кереселидзе, З. С. Амридзе, Г. Х. Арешидзе</i> . Пирролиз бензинового дистиллята Самгорской товарной нефтесмеси в среднетемпературном режиме	73
<i>Т.Н. Татришвили, М.Г. Карчхадзе, Р.Ш. Ткешелашвили, Г.Ш. Кутателадзе, О.В. Мукбаниани</i> . Полифенил- α -нафтилсилилен-диметилсилиленoвые сополимеры	86
<i>К. Ш. Джинория, Н. Н. Нуцубидзе</i> . рН-зависимые конформационные изменения в белках	91
<i>П. А. Явич, А. В. Гоциридзе, Л. И. Чурадзе, Т. А. Рухадзе, М. Б. Кахетелидзе</i> . Исследование массопердачи при экстракции сапонинсодержащего сырья	93
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ	
<i>Г.В. Цицишвили, Г.В. Майсурадзе, Т.А. Чумбуридзе, Н.Э. Гелашвили, Д.В. Кекелия</i> . Изучение взаимодействия молекул окиси углерода с медьсодержащим цеолитом типа Y	100
<i>Г.В. Цицишвили, М.В. Урушадзе, Н.Г. Гиголашвили, Д.Р. Двали</i> . Магнитные свойства цеолитов А, X, Y, модифицированных ионами Fe ²⁺	105



<i>Т.Г. Андроникашвили, Т. Н. Кордозахия, З. Г. Эрикашвили.</i> Обезвреживание одноатомных спиртов C ₂ -C ₃ на стандартных синтетических цеолитах	107
<i>К. И. Бершашвили, О. Ю. Зардалишвили, Т. Г. Андроникашвили.</i> Возможности применения природных цеолитов с целью уменьшения загрязнения почв минеральными удобрениями	111
<i>Ф. И. Броучек, О. В. Орлова, Я. Ф. Броучек, И. Ф. Броучек.</i> Уравнения изотерм сорбции на комплексобразующих сорбентах	116
<i>Ф. И. Броучек, О. В. Орлова, Я. Ф. Броучек, И. Ф. Броучек.</i> Модифицированные физико-химические критерии для колоночной хроматографии	121
<i>Е.Е. Асатиани, М.И. Мамардашвили, И.Г. Бахтадзе, Р.Г. Тушурашвили.</i> Установление оптимальных условий получения металлического мышьяка из тиоарсенидов в поле гамма-излучения	131
<i>Ц.М. Рамлишвили, М. К. Чарквиани.</i> Каталитическая изомеризация метаксилола на пентасиле, синтезированном из природного клиноптилолита	132
<i>Н.А. Майсурадзе, Э.Ш. Гавашелидзе, Н.С. Дохтуришвили, Г.Ш. Папая.</i> Изучение кинетических закономерностей образования полиуретанов на основе оксипропилированных кардовых бисфенолов и диизоцианатов	141
<i>Г. Махарадзе, Н. Голиадзе, Г. Сунаташвили, Г. Сидамонидзе, Н. Чхиквашвили.</i> Влияние форм миграции элементов на сорбционные процессы в природных водах	146
<i>К. Д. Амирханашвили, Н. А. Надирадзе, Н. И. Далбашвили.</i> Изучение хроматографических свойств жидкого кристалла пара-[(4'-гексабензильокси)-(4"-4"-бензоилнитрилбензильокси)]-фенилена	147
<i>Н. Г. Окуджава, Ж.Г. Кутулашвили, М. Ш. Кориаули, Т.С. Мануелишвили.</i> Хроматографическое разделение алифатических спиртов и предельных углеводородов на диагомите Кисатибского месторождения	152
<i>Л.И. Надарешвили.</i> Получение многоканальной светофокусирующей матрицы диффузионной соподимеризацией мономеров	160
<i>С.Л. Уртадзе, Д. С. Чипашвили, М. Н. Бурджанадзе, Т. К. Квернадзе, Н. А. Осипова, М.Г. Адашашвили.</i> Термические свойства некоторых ломонитовых пород района г. Тбилиси (Грузия)	162
<i>С. Л. Уртадзе, Д. С. Чипашвили, М. Н. Бурджанадзе, Н. А. Осипова, Т. К. Квернадзе, М. Г. Адашашвили.</i> Исследование влияния модификации ломонитов на их термические свойства	167
<i>М.В. Джанджалия, Ю.Г. Шариманов.</i> Исследование взаимодействия лиганд-биомакромолекула методом ¹ H ЯМР высокого разрешения	173

ТЕХНОЛОГИЯ

<i>Т. А. Пурихванидзе.</i> Двухфазная коррозионностойкая хромомарганцевая сталь для упорных матриц шивающих аппаратов	175
<i>Т. А. Пурихванидзе, В. А. Нирихалаишвили, Д. Д. Чипашвили.</i> Аустенито-ферритная область тройной системы Fe-Cr-Mn и коррозионностойкая двухфазная хромомарганцевая сталь	178

ЭКОЛОГИЯ

<i>Л. Чхиквадзе.</i> Влияние загрязнения почв Грузии вредными веществами на экологическую обстановку	187
<i>К.Н. Кочиашвили, Р.П. Цискаришвили, А.А. Китиани, А.В. Долидзе.</i> О применении половых феромонов против вредных насекомых сельскохозяйственных культур и лесов Грузии	192

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

<i>Л. Г. Кинцурашвили, Г. В. Чхиквадзе, В. Ю. Ваचनाдзе.</i> Алкалоиды <i>Leucosjum aestivum</i> L., произрастающего в Грузии	194
<i>Э. С. Гелагуташвили, А. И. Белокобыльский.</i> Влияние ГЦ содержания ДНК на константы связывания Cu(II) - ДНК	196

CONTENTS



INORGANIC AND ORGANIC CHEMISTRY

- M. Tskitishvili, N. Zhorzholiani, E. Zedelashvili, I. Beshkenadze.* Different-Ligand Complexes of Compounds of Transient Metals with Sulphanilamides and Aminoacides in the Weak-Acid Medium 22
- A. Shvelashvili, I. Beshkenadze, N. Zhorzholiani, M. Tskitishvili, E. Zedelashvili, T. Tsutsunava, L. Gogua, T. Sakvarelidze, P. Tsiskarishvili.* Amino Acid-Containing Bio-Coordination Compounds and Study of Their Biological Activity 29
- L. Enukidze, V. Shavgulidze, J. Japaridze.* Polarography of Cadmium, Zinc and Manganese(II) Complexes with Nicotinic Acid Amide 34
- C. Gagnidze, G. Gvelesiani, J. Gvelesiani, T. Lezhava, M. Mamporia.* Activity of Gold (III) Ions and Red/Ox Potentials in the Chlorid Systems 39

ORGANIC CHEMISTRY

- M. Tsintsadze, E. Topuria, G. Tsintsadze, J. Kereselidze, R. Kurtanidze.* Quantum-Chemical Research of Pyridine-Carbon-Acid Hydrazides using the Semi-Empirical Method AM1 43
- G. Tsintsadze, E. Topuria, M. Tsintsadze, N. Kakhiani, R. Kurtanidze, K. Tsereteli.* Ab initio Study of a Heksomethilentetramin Molecule Structure 49
- G. Papava, K. Ebralidze, E. Gugava, A. Dolidze, K. Papava.* Technology of Production Multi-Component Granular Pelleted Polymer Compositions of Seed Material of Grain Crops on the Basis of Aminoaldehyde Olygomers 54
- V. Khakhnelidze, D. Ioseliani, G. Chkheidze, T. Kurtsikidze.* Resorcin Alkylation with Propyl and Isopropyl Alcohols 59
- Ts. Naskidashvili, D. Ioseliani, E. Kvantaliani, K. Saradjishvili.* Catalytic Transformations of 4-Pycoline in the Presence of Modified Forms of Gumbrine and Synthetic Zeolite of X Type 64
- K. Japaridze, Z. Elashvili, L. Devadze, N. Sepashvili.* The Role of Fatty Cholesterol Esters in Liquid Crystal St Phase Formation 68
- K. Japaridze, J. Maisuradze, N. Makhashvili, N. Mamistvalova.* Spirochromene with Additive Fivemember Cyclic Fragments in the Indoline Part 72
- M. Gajiev-Shengelia, R. Kereselidze, Z. Amiridze, G. Areshidze.* The Pyrolysis of the Petrol Distillate of Samgory Commodity Oil Mixture in the Medium Temperature Regime 79
- T. Tatrishvili, M. Karchkhadze, R. Tkeshelashvili, G. Kutateladze, O. Mukbaniani.* Polyphenyl- α -Naphthylsilylene-Dimethylsilylene Copolymers 80
- K. Jinoria, N. Nutsubidze.* pH-Dependent Conformational Changes in Proteins 88
- P. Iavich, A. Gotsiridze, L. Churadze, T. Rukhadze, M. Kakhelidze.* Investigation of the Mass Transfer During the Saponin-Containing Row Material Extraction 95

PHYSICAL CHEMISTRY

- G. Tsitsishvili, G. Maisuradze, T. Chimburiidze, N. Gelashvili, D. Kekelia.* On the Study of Interaction Between Carbon Oxide Molecules and Copper Containing Y Type Zeolites 101
- G. Tsitsishvili, M. Urushadze, N. Gigolashvili, D. Dvali.* Magnetic Properties of A, X, Y Zeolites Modified by Fe³⁺ Ions 106
- T. Andronikashvili, T. Kordzakhia, Z. Eprikashvili.* The Desiccation of Monohydric C₂-C₅ Alcohols on the Standards Synthetic Zeolites 110
- K. Beriashvili, O. Zardalishvili, T. Andronikashvili.* On the Possibility of Natural Zeolites Application for Reduction of Soils Contamination by Mineral Fertilizers 115

<i>F. Broucek, O. Orlova, I. Broucek, J. Broucek.</i> Equations of the Isotherms of Sorption on the Complexformation Sorbents	119
<i>F. Broucek, O. Orlova, I. Broucek, J. Broucek.</i> Modified Physical-Chemical Criteria in Column Chromatography	127
<i>E. Asatiani, M. Mamardashvili, I. Bakhtadze, R. Tushurashvili.</i> The Establishment of Optimal Conditions of Metallic Arsenic Formation from Thioarsenites under Gamma Irradiation	131
<i>Ts. Ramishvili, M. Charkviani.</i> Catalytic Isomerization of m-Xylene on Pentasile, Prepared by Recrystallization of the Natural Clinoptilolite Tuff	136
<i>N. Maisuradze, T. Gavashelidze, N. Dokhturishvili, G. Papava.</i> The Study of Kinetic Rules of Polyuretans Formation on the Basis of the Oxypropylated Cardo-Type Bisphenols and Diisocyanats	141
<i>G. Makhharadze, N. Goliadze, G. Supatashvili, G. Sidamonidze, N. Chkhikvishvili.</i> Influence of Migration Forms of Elements on Sorption Processes Proceeding in Natural Waters	142
<i>K. Amirkhanashvili, N. Nadiradze, N. Dalbashvili.</i> The study of the Chromatographic Properties of the Liquid Crystal Stationary Phase para-[(4'-Hexabenzeneoxy)-(4"-4"-Benzenenyltrilbenzoneoxy)]-Phenylen	150
<i>N. Okujava, Zh. Kutulashvili, M. Koriauli, T. Manuelishvili.</i> Adsorption Chromatographic Separation of C ₁ -C ₄ Aliphatic Alcohols and Saturated C ₆ -C ₉ Hydrocarbons on Diatomite from Kusatibi	156
<i>L. Nadareishvili.</i> Production of a Multi-Channel Light Focussing Matrix by Diffusion Copolymerization of Monomers	160
<i>S. Urotadze, D. Chipashvili, M. Burjanadze, T. Kvernadze, N. Osipova, M. Adolashvili.</i> Thermal Properties of Some Laumontite-Containing Rocks of Tbilisi (Georgia)	165
<i>S. Urotadze, D. Chipashvili, M. Burjanadze, N. Osipova, T. Kvernadze, M. Adolashvili.</i> Investigation of the Effects of the Modification of laumontites on Their Thermal Properties	170
<i>M. Janjalia, Y. Sharimanov.</i> High Resolution Proton Nuclear Magnetic Resonance Study of the Association of Antimetabolite Ligand with Serum Albumin	174
TECHNOLOGY	
<i>T. Purtskhvanidze.</i> Dual-Phase Corrosion-Resistant Chromomanganic Steel for Hard Matrix Sewing Apparatus	177
<i>T. Purtskvanidze, V. Pirtskhalaishvili, D. Chipashvili.</i> Austenite-Ferrite Field of Triple Sistem Fe-Cr-Mn and Corrosion-Resistant Dual-Phase Chromomanganic Steel	182
ECOLOGY	
<i>L. Chkhikvadze.</i> Influence of Soil Pollution with Harmful Substances on Ecological Environment	187
<i>K. Kochiashvili, R. Tsiskarishvili, A. Kipiani, A. Dolidze.</i> On Application of Sexual Ferromones Against Harmful Insects of Agricultural Crops and Forests of Georgia	192
BRIEF REPORTS	
<i>L. Kintsurashvili, G. Chkhikvadze, V. Vachnadze.</i> Alkaloids of <i>Leucojum Aestivum</i> L. Grouing in Georgia	195
<i>E. Gelagutashvili, A. Belokobylsky.</i> Influence of the GC Content of DNA on the Binding Constants Cu(II)-DNA	198
SIGNIFICANT DATES	
Professor Shalva Tsintsadze	199



საქართველოს პრეზიდიენტი

აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის დაბადების
85 წელთან დაკავშირებით

ბატონო გიორგი,

გულთადად გილოცავთ დაბადების 85 წლის იუბილეს სახელოვან მეცნიერს, შესანიშნავ პედაგოგსა და უკეთიდშობილეს ადამიანს.

თქვენი ხანგრძლივი და ნაყოფიერი სამეცნიერო-პედაგოგიური მოღვაწეობა, პროფესიისადმი თავდადება სამაგალითო არის თქვენი მრავალრიცხოვანი აღზრდილებისათვის, როგორც ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტიდან, ასევე პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტიდან, რომელსაც წლების განმავლობაში ხელმძღვანელობდით.

თვალსაზრისით თქვენი დედალი საქართველოში ქიმიური მეცნიერების წინსვლა-განვითარების საქმეში. თქვენი და თქვენი თანამოაზრეების მეცნიერული და ორგანიზაციული მუშაობის შედეგად თბილისის იქცა ცვლილებების კვლევისა და გამოყენების აღიარებულ სამეცნიერო ცენტრად.

დიდი მადლობა ყოველივე ამისათვის. კიდევ ერთხელ გილოცავთ დაბადების დღეს და დიდხანს სიცოცხლეს, ჯანმრთელობას და მხნეობას გისურვებთ.

პატივისცემით,

ელეონორ შვევარდინაძე

ელეონორ შვევარდინაძე

20.10.2000

თბილისი სახელმწიფო უნივერსიტეტი, ქიმიის ფიზიკური და ორგანული ქიმია ინსტიტუტი, თბილისი. ელენე შვევარდინაძე.



ღრმაჲ პატივცემულო ბატონო გომრგი!

ჟურნალ "საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის "მაცნეს" - ჰიმინის სერიის" სარედაქციო კოლეგია დიდი პატივისცემით და სიყვარულით გილოცავთ სახელოვან იუბილეს - 85 წლისთავს და სამეცნიერო-პედაგოგიური მოღვაწეობის 60 წელს.

თქვენ ეკუთვნით იმ მოღვაწეთა კატეგორიას, რომელთაც ღრმა კვალი დაამჩნიეს ქართულ მეცნიერებას. თქვენ ბრძანდებით მრავალი მნიშვნელოვანი საქმის წამომწყები, მაგრამ ჩვენთვის განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ის ღვაწლი, რომელიც მივიძღვით პირველი ქართული ჰიმნიური ჟურნალის დაარსებაში, რაც საეტაპო მოვლენაა ქართული ჰიმნიური და ჰიმნიურ-ტექნოლოგიური მეცნიერების განვითარების ისტორიაში.

აღსანიშნავია თქვენი დიდმასშტაბური გამოკვლევები, განსაკუთრებით ადსორბციისა და ქრომოტოგრაფიის დარგში, რომლებიც ფართოდაა წარმოდგენილი "მაცნეს" ფურცლებზე, საიდანაც ნათლად ჩანს თქვენი სამეცნიერო სკოლის წინსვლა. ეს განსაკუთრებით შეეხება ბუნებრივი და ხელოვნური ცეოლითების ყოველმხრივ ღრმა შესწავლას, რაც გახდა იმის საწინდარი, რომ თბილისი არის ცეოლითების კვლევის და გამოყენების აღიარებული ცენტრი და თქვენ ბრძანდებით ამ დარგის ფუძემდებელი.

სარედაქციო კოლეგია "მაცნე, ჰიმინის სერიის" კიდევ ერთხელ გილოცავთ იუბილეს, გისურვებთ ჭამრთელობას, ბედნიერებას და შემოქმედებით წარმატებას.



Г.В. ЦИЦИШВИЛИ

К 150-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ПЕТРА ГРИГОРЬЕВИЧА МЕЛИКИШВИЛИ

Тбилисский государственный университет, Академия наук Грузии, Грузинское химическое общество и вся общественность республики 13 октября с.г. отметили 150-летие со дня рождения выдающегося ученого-химика и общественного деятеля, заслуженного профессора, первого ректора Тбилисского университета Петра Григорьевича Меликишвили.

Петре Меликишвили родился в г. Тбилиси 29 июня (по новому стилю 11 июля) 1850 г. в семье Григория Меликишвили, много сделавшего для организации грузинской типографии и издательского дела в Грузии. В этой семье часто бывали представители передовой грузинской интеллигенции, что способствовало формированию в маленьком Петре Меликишвили незаурядной личности.

Петре Меликишвили определили в первую мужскую гимназию, которую он, благодаря своим выдающимся способностям и трудолюбию, закончил в 1868 г. Его имя золотыми буквами внесено на доску почета школы.

Петре Меликишвили в 1869 г. для получения высшего образования едет в Одессу и поступает в недавно открытый и передовой по своим научно-педагогическим силам Новороссийский университет. Он выбирает естественное отделение физико-математического факультета, на котором слушает лекции таких выдающихся ученых, как биолог И.М. Мечников, химики Н.Н. Соколов, А.А. Вериго, физик Н.А. Умов и др. Он встречается с Василием Моисеевичем Петриашвили, который как студент со стажем делится с Петре Меликишвили своим полезным опытом. В будущем между этими замечательными людьми и прекрасными учеными возникает большая дружба.

Следует подчеркнуть, что Петр Григорьевич Меликишвили и Василий Моисеевич Петриашвили видели в химии ту науку, которая в своей прикладной части может оказать большую помощь в развитии экономики родной Грузии.

Будучи студентом, Петре Меликишвили не ограничивался посещением лекций и работой в лабораториях по химической специальности и смежным дисциплинам, он знакомится со многими другими областями науки и культуры. Им также в эти годы были выполнены две научные работы по химии азосоединений под руководством проф. А.А. Вериго

* Расширенный текст доклада 13 октября 2000 г. на вечере, посвященном 150-летию со дня рождения П.Г. Меликишвили, Актный зал Тбилисского государственного университета

(1837-1905), много сделавшего в последующем для становления Петре Меликишвили как педагога и ученого.

Петре Меликишвили в 1872 г. с отличием заканчивает Новороссийский университет и через год получает научную командировку за границу. Он едет в Германию, где посещает лекции и работает в лабораториях таких известных химиков, как Лотар Мейер, Иоханесс Вислиценус и Г. Юст. Вернувшись в Одессу, он получает назначение на место лаборанта химической лаборатории и продолжает педагогическую и научную работу. В 1881г. он обобщает некоторые результаты своих исследований по органической химии и защищает диссертацию на соискание степени магистра химии по теме "О производных акриловой кислоты". В 1882 г. Петр Григорьевич Меликишвили был командирован в Париж, где прослушал курс лекций знаменитого термохимика Марселена Бертло (1827-1907). Он также посетил Мюнхен, где работал в лаборатории Адольфа Байера (1835-1907). В 1884 г. Петра Григорьевича Меликишвили избирают доцентом по агрономической химии, а в 1885 г. он защищает диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук на тему: "О производных изомерных кротоновых кислот". С 1885 г. Петр Григорьевич Меликишвили уже экстраординарный профессор, а в 1889 г. его избирают ординарным профессором чистой химии.

В 1907 г. Петру Григорьевичу Меликишвили за 35-летнюю плодотворную научную и педагогическую деятельность было присвоено почетное звание заслуженного профессора Новороссийского университета.

До возвращения в Тбилиси (осень 1917 г.) Петр Григорьевич Меликишвили проводит большую педагогическую и общественную работу и вместе со своими учениками развивает важные научные исследования в области органической и неорганической химии, а также по аналитической, агрономической, пищевой и геохимии.

Большой цикл исследований (с 1873 по 1900 г.) из области органической химии касался синтеза, свойств и строения важных химических соединений - органических кислот. В частности, Петр Григорьевич Меликишвили открыл и изучил новый класс кислот, который он назвал глицидными. К этим работам он привлек своих учеников Н.Д. Зелинского, И.Г. Петренко-Критченко и др. В результате этих исследований были подтверждены и развиты важнейшие положения теории химического строения и стереохимии.

Второй круг исследований Петра Григорьевича Меликишвили и его учеников Л.В. Писаржевского, С. Лорткипанидзе и др. был посвящен изучению свойств и строения перекисей и надкислот урана, молибдена, вольфрама, хрома, титана и др. Необходимо отметить, что в то время эти соединения являлись "головной болью" для химиков, т.к. не отвечали некоторым принятым основным химическим понятиям.

Петр Григорьевич Меликишвили вместе с Л.В. Писаржевским установили единственную правильную структурную формулу перекиси водорода и показали, что двухвалентная группа (O_2) входит в состав переки-



сей и надкислот. Им также была синтезирована перекись аммония. Результаты этих работ получили высшую оценку. Так Д. И. Менделеев, открывший периодическую систему химических элементов и впоследствии заинтересованный в результатах этих исследований назвал Меликишвили и Писаржевского укрепителями периодического закона. За эти классические исследования Меликишвили и Писаржевский были награждены Петербургской Академией Наук Ломоносовской премией.

Результаты исследований Петра Меликишвили и его учеников в области неорганической и органической химии являются ценным вкладом в сокровищницу мировой химической науки.

Петре Меликишвили является автором и соавтором 138 публикаций.

С осени 1917 г. начинается очень важный период в жизни Петра Григорьевича Меликишвили. По приглашению Правления Общества по организации грузинского университета он возвращается на Родину. Воплощается его большая мечта - он активно участвует в становлении Грузинского университета. Петр Григорьевич Меликишвили уже 19 декабря 1917 г. председательствует на Совете грузинского университета. 13 января 1918 г. на Совете университета происходит избрание Правления. Ректором назван И.А. Джавахишвили, как главный вдохновитель и основатель Грузинского университета. Однако И.А. Джавахишвили категорически отказался от этого предложения и сам назвал ректором Петра Григорьевича Меликишвили, обосновывая это тем, что Петр Григорьевич Меликишвили "является очень известным ученым как в России, так и за границей, и его избрание создаст большой престиж нашему университету".

26 января 1918 г. в день памяти царя Давида Строителя Петр Григорьевич Меликишвили как ректор выступает на торжественном открытии Грузинского университета. Он говорит, что Грузинский университет "даст возможность нашему народу на родном языке ознакомиться и освоить основы научных истин и также даст возможность нашим научным силам изучить нашу Родину - Грузию и Кавказ".

Петр Григорьевич Меликишвили работал ректором университета с 26 января 1918 г. по 12 октября 1919 года. За это время Университет получил статус государственного учреждения, кафедры пополнились профессорско-преподавательским персоналом, были оснащены лаборатории, организован новый факультет и т.д. Петре Меликишвили не считал целесообразным дольше оставаться на посту ректора, так как хотел использовать свою энергию для педагогической и научной работы. Он хорошо знал, что страна, где нет условий для получения среднего и высшего образования и развития науки, не имеет будущего. До конца своих дней он активно участвовал в жизни и развитии университета.

Петр Григорьевич Меликишвили по приезде на Родину привлекает приехавших в Грузию химиков (Н.С. Цицишвили, М.И. Шаламберидзе, Я.П. Мосешвили, М.С. Бекая, Т. Бебуришвили, А.П. Цагарели, Р.Н. Николадзе, Ш.Н. Мататашвили, И.Г. Кутателадзе и др.) для участия в организационной, педагогической и научной работе Университета.

Как известно, в начале в Университете функционировал только гуманитарный факультет, причем одновременно проводилась большая подготовительная работа по организации естественного факультета. В ноябре 1918 г. был открыт объединенный естественно-математический и медицинский факультет. В ноябре 1918 г. Петр Григорьевич Меликишвили в торжественной обстановке впервые на грузинском языке прочел лекцию по химии. Вместе с ближайшими сотрудниками создал кафедру химии с лабораториями, терминологией и др. Наряду с педагогической работой здесь занимались научными исследованиями по рационализации важнейших для Грузии отраслей сельского хозяйства - виноделия, животноводства, сыроварения, изучались минеральные богатства республики. Результаты этих исследований систематически публиковались в "Вестнике Университета".

В 1924 г. в связи с 50-летием научно-педагогической деятельности был отмечен юбилей Петра Григорьевича Меликишвили, его избрали почетным членом Грузинского университета.

На прочном фундаменте, заложенном Петром Григорьевичем Меликишвили, в Грузии - в Тбилисском государственном университете им. И.А. Джавахишвили, Грузинском техническом университете, Аграрном университете, Медицинском университете и др. высших учебных заведениях республики ведут научную работу десятки химических кафедр, сотни студентов обучаются химии и химической технологии, созданы оригинальные учебники по основным предметам в институтах Отделения химии и химической технологии.

Подготовлены высококвалифицированные кадры, насчитывающие много десятков докторов и несколько сотен кандидатов наук по химии и химической технологии. Эти специальности представлены в Отделении химии и химической технологии АН Грузии 7 действительными членами и 3 членами-корреспондентами. Создана грузинская научная химическая школа. Результаты ряда работ наших ученых и инженеров отмечены высшими научными премиями республики и СССР, а также именными премиями Академии Наук Грузии, Тбилисского государственного университета. Среди них - имени П.Г. Меликишвили и др.

Выходят журналы "Известия Академии наук Грузии, серия химическая" и "Инженерные новости". Грузинское химическое общество объединяет химиков и технологов.

В Тбилиси систематически проводятся научные международные и республиканские конференции.

Говоря о достижениях грузинской науки, нельзя забывать о том, что она в последнее время находится в тяжелом положении. Необходимость широкого участия этой важной области во всех сферах жизни общества, а также развитие отечественного промышленного и сельскохозяйственного производства защиты окружающей среды, настоятельно требуют большой помощи со стороны руководства Республики, и также внимания и поддержки отечественных промышленников. Конечно, научные



учреждения должны проявлять инициативу и находить оплачиваемые (контрактные) работы, пополняющие бюджет.

Из Москвы (вернее Звенигородского академического поселка) имя председателя оргкомитета акад. Н.Н. Кедровели прислал очень теплую телеграмму академик Николай Дмитриевич Зелинский. Ее текст: "Душой и сердцем мысленно присутствую среди всех вас в юбилейный день столетия со дня рождения моего дорогого учителя и незабвенного друга Петре Григорьевича Меликишвили".

На юбилее было оглашено, что Правительство республики, учитывая большие заслуги Петра Григорьевича Меликишвили в развитии науки учредило премию его имени.

Проф. В.И. Кузнецов и доц. Н.В. Небиеридзе, написавшие биографию Петра Григорьевича Меликишвили, используя известное деление Вильгельма Оствальда ученых на классиков и романтиков, постарались применить такой подход к характеристике Петра Григорьевича Меликишвили. Они считают, что для деятельности Петра Григорьевича Меликишвили характерны синтез противоположных черт "классицизма" и "романтизма". Наверное, надо принять это мнение, так как увлечение Петра Григорьевича Меликишвили химией скорее всего было обусловлено ее особым местом в системе наук. По мнению многих исследователей химия, как учение о свойствах, строении и превращении веществ, находится как-бы в центре наук о неорганическом и органическом мире.

Энциклопедические познания Петра Григорьевича Меликишвили, его блестящие исследования в области органической и неорганической химии и других разделов химической науки сочетались с практическими работами по изучению возможности повышения урожайности сельскохозяйственных культур и их пищевой ценности, защиты виноградников от вредителей, качества херсонских, одесских и грузинских вин, характеристик чайного листа и чая из чаквинских плантаций, характеристик русских, бессарабских и грузинских сыров и совершенствования процессов сыроварения.

Петр Григорьевич Меликишвили любил музыку, литературу искусство. Проявлял интерес к языкознанию.

В одно из посещений заграницы Петр Григорьевич Меликишвили познакомился с известным языковедом Гуго Шухардтом, который интересовался аналогией между языками басков и кавказских народов и начал изучать грузинский язык. В этом ему помог Петр Григорьевич Меликишвили, и Гуго Шухардт одну из опубликованных работ посвятил своему грузинскому другу.

Петр Григорьевич Меликишвили был активным общественным деятелем. Работая в Новороссийском университете он долгие годы был вице-президентом Южно-Русского сельскохозяйственного общества, возглавлял Противофилоксерную экспедицию на Кавказ, внес значительный вклад в высшее женское образование: был руководителем химической лаборатории, читал лекции по химии и основал физико-математический факультет Одесских высших женских курсов.

Выполняя большой объем работы по Тбилисскому университету (ректор, зав. кафедрой, декан факультета, лектор и др.), он много лет возглавлял кафедру и химические лаборатории Тифлисского технического института. В этой работе ему сильно помогал выдающийся ученый, педагог и общественный деятель А.Н. Джавахишвили (1875-1973), который в 1900 г. окончил Московский университет.

Петр Григорьевич Меликишвили создал в Грузии лаборатории в народных комисариатах земледелия и водного хозяйства, он был председателем Сельскохозяйственного общества, активное участие принимал в работе Грузинского технического общества и Географического общества, читал доклады в Кавказском медицинском обществе, был членом многих комиссий и других организаций.

Петр Григорьевич Меликишвили был талантливым педагогом. Среди его учеников в первую очередь надо назвать таких выдающихся ученых, как Н.Д. Зелинский (1861-1953), Г.И. Петренко-Критченко (1866-1944), А.М. Безредка (1870-1940) и Л.В. Писаржевский (1874-1938). Все его ученики уважали и любили своего учителя. В этой связи нельзя с благодарностью не вспомнить, что акад. Л.В. Писаржевский по просьбе Правительства и общественности Грузии (профессоров Н.И. Мухелишвили и Г.А. Цулукидзе) в 1929 г. прибыл в Тбилиси и возглавил организацию и работу Научно-исследовательского химического института, которому было присвоено имя П.Г. Меликишвили.

Петр Григорьевич Меликишвили вместе с В.М. Петриашвили в Новороссийском университете с большим вниманием относились к студентам из Грузии, которые получали химическое, медицинское, агрономическое, инженерное и др. образование и впоследствии много сделали для своей Родины. Среди химиков следует назвать Я.П. Мосешвили (1876-1968), П.И. Карумидзе (1884-1949), А. В. Мосешвили (1891-1957) и др.

Петр Григорьевич Меликишвили был требовательным и очень принципиальным. Его характеризовали удивительная скромность, отзывчивость и щедрость. Он очень любил молодежь и оказывал многим студентам материальную помощь. Так, как-то наблюдая за работой в лаборатории, он заметил, что один из молодых людей целыми днями проводил эксперименты и не отлучался на обед. Тогда он вызвал одного из студентов и передал ему деньги для покупки талонов на обед нуждающемуся товарищу от имени студенческой организации. Занимая должность ординарного профессора Новороссийского университета и получая жалование в 160 руб., он ежемесячно конфиденциально отчислял часть денег нескольким нуждающимся студентам.

А.А. Твалчредидзе, тепло вспоминая свои встречи с Петром Григорьевичем Меликишвили, отмечает, что в 1920 г., ознакомившись с курсом лекций по геометрической кристаллографии, изданным студентами, высоко оценил его и на следующий день подарил кафедре кристаллографии и минерологии свой личный микроскоп, который он использовал ранее для изучения минералогического состава метеоритов

и оптических свойств кристаллов синтезированных им новых соединений, а также книги по минералогии.

Петр Григорьевич Меликишвили сыграл важную роль в становлении многих молодых ученых. Он рекомендовал Л.В. Писаржевскому заняться физической химией и способствовал его командировке в Германию, в лабораторию проф. В. Оствальда.

Среди представителей первых выпусков Грузинского университета внимание Петра Григорьевича Меликишвили было обращено на Ш.Р. Цинцадзе, направленного в Москву для специализации. П.А. Кометиани был командирован в Ленинград для работы по химии белка и др. Петр Григорьевич Меликишвили, заметив большие способности В.А. Асатиани, рекомендовал после окончания первого курса Тифлисского политехникума командировать его в Италию для продолжения учебы. Петр Григорьевич Меликишвили сыграл решающую роль в выборе специальности А.Е. Ферсманом и т.д.

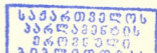
Начало 1927 г. ознаменовалось для Петра Григорьевича Меликишвили радостным событием. За выдающийся вклад в развитие науки и техники, по представлению академиков Н.С. Курнакова, В.Н. Ипатьева и Д.П. Коновалова он был избран членом-корреспондентом АН СССР. Однако, к сожалению, вскоре произошло несчастье. В середине марта 1927 года, разрезая листы одного из изданий, Петр Григорьевич Меликишвили порезал палец и началась гангрена. Тяжелое заболевание на фоне диабета привело к кончине.

Грузинский народ принял это известие с большой болью. 23 марта многолюдная процессия провожала Петра Григорьевича в последний путь. Он был похоронен в саду родного Университета.

Вся жизнь и яркая деятельность Петре Меликишвили является прекрасным примером патриотического служения Родине. Память об этом замечательном человеке - большом ученом, педагоге и общественном деятеле навсегда сохранится в сердцах народа.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *ციციშვილი Н.С., Старосельский П.И.*, Жизнь и деятельность П.Г. Меликишвили, Изд-во ТГУ, Тбилиси, 1955. 102 с.
2. *მეტრეველი რ.* ტაძარი. თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, თბილისი, 1994; 96 გვ.
3. *Кузнецов В.И., Небиеридзе Н.В.* Петр Григорьевич Меликишвили. М.: Наука, 1985, 244 с.
4. Труды Института химии им. П.Г. Меликишвили АН Грузии. Изд-во АН Грузии, Тбилиси, 1953, с.144.





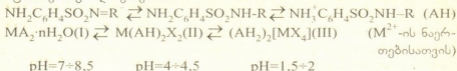
ბარობგანული და ანალიზური ქიმიის

შპს 541.49:546.733

მ. ცაიტიშვილი, ნ. ჟორჟოლიანი, ე. ზაძელაშვილი, ი. ბუზინაძე

ბარობგანული ლითონთა სხვადასხვალიგანდანი კომპლექსნაერთები სულფანილამიდებთან და ამინოჰაზოტთან სუსტ მჟავა არეში

როგორც გამოკვლევებმა დაადასტურეს [1] სულფანილამიდებს (AH) უნა-
 რი აქვთ იარსებონ რამდენიმე ტაუტომერული ფორმის სახით და ამ ფორმით
 შედიან კომპლექსნაერთთა შემადგენლობაში – დეპროტონირებული (A), ნე-
 იტრალური (AH) და პროტონირებული (AH_2^+); სულფანილამიდები და ლი-
 თონებთან მათი კომპლექსნაერთების გარემო არის pH-გან დამოკიდებულე-
 ბით ურთიერთგარდაიქმნებიან:



$M(AH)_2X_2$ ტიპის ნაერთები მიეკუთვნებიან ხელატურ კომპლექსებს. შეს-
 წავლილია მათი ი.წ. შთანქმის სპექტრები [2]. გამოთქმულია მოსაზრება მათი
 აგებულების შესახებ – ამ ნაერთებში სულფანილამიდები ნეიტრალურ მდგო-
 მარეობაში იმყოფებიან და ლითონს უკავშირდებიან SO_2 ჯგუფის თანგბადისა
 და პეტეროციკლის აზოტის ატომების საშუალებით. შრომებში [3,4] მოცემუ-
 ლია ზემოხსენებული ტიპის კომპლექსის $Pd(SG)_2X_2$ -ის (X - Cl^- , Br^-) რენტგენ-
 ნოსტრუქტურა. SG – სულფაგუანიდინი მონოდენტატური ლიგანდის როლში
 გამოდის და Pd^{2+} -თან კოვალენტურადაა დაკავშირებული არილის აზოტის ატო-
 მით. Pd^{2+} -ის საკოორდინაციო რიცხვი ოთხია და ამიტომ ჰალოგენ-იონები უმუ-
 ალოდ უკავშირდებიან ლითონს:



საინტერესო იყო დაგვედგინა შეიძლებოდა თუ არა სამივე ტიპის ნაერთში
 სულფანილამიდის ერთი მოლეკულის ნაცვლად შეგვეყვანა სხვა ორგანული
 ლიგანდის მოლეკულა. I ტიპის ნაერთებში ეს შესაძლებელი გახდა [5-8], მათ
 შორის ამინოჰაზოტების [8].

ჩვენი შრომის მიზანი იყო იგივე ჩანაცვლება მოგვეხდინა II ტიპის ნაერთებ-
 შიც.

კვლევისათვის სულფანილამიდებიდან შევარჩიეთ სულფადიმეტოქსინი (FH) და ეთაზოლი (AetH); ამინომჟავებიდან (AmH) – მეთიონინი (MetH) და გლუტამინის მჟავა (GH₂), ხოლო ლითონებიდან – Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu, Mg.

M(AH)(AmH)SO₄-ის სინთეზი: MSO₄·nH₂O-ისა, AH-ისა და AmH-ის ნარევეს შეფარდებით 1:1:1 ვხსნიდით აცეტონ-მეთანოლის ნარევეში (2:1) გაცხელებით. მიღებულ ხსნარს ნაწილობრივ ვაორთქლებდით წყლის აბაზანაზე. გამოყოფილ ნაერთს ვფილტრავდით და ვრეცხავდით ბენზოლით, ვაშრობდით ჰაერზე, მიიღებოდა Co-თვის ღია ვარდისფერი ნაერთი, Cu-თვის ღია მწვანე ან ცისფერი, Ni-თვის მწვანე, Fe-თვის ღია ხორცისფერი, Cd, Zn, Mg და Mn-თვის თეთრი.

სინთეზირებული ნაერთების ქიმიური ანალიზის შედეგები მოტანილია ცხრილ 1-ში.

MAHAmHSO₄ ტიპის ნაერთების ინდივიდუალობა დადგენილია მცროვლემენტ ანალიზის მეთოდით და ლობის ტემპერატურის გაზომვით. ისინი წყალში იშლებიან, იხსნებიან ეთანოლში, მეთანოლში, აცეტონში, არ იხსნებიან ქლოროფორმში, ბენზოლში, ეთერში, ჰაერზე მდგრადებია.

უნგრული სისტემის დერივატოგრაფზე შესწავლილია Zn და Cu-ის MFHAmHSO₄ ტიპის ნაერთების თერმული მდგრადობა 20 – 800°C-ის ინტერვალში და თერმოლიზის პროცესის ხასიათი. გაზომვას ვაწარმოებდით ჰაერის ატმოსფეროში. ეტალონი იყო 1000°C-მდე გახურებული Al₂O₃, გახურების სიჩქარე 5 გრად/წთ, წონა კი 110–120 მგ.

დადგენილია, რომ MAHAmHSO₄-ის თერმული დაშლა დაახლოებით MAm·nH₂O ტიპის ნაერთების ანალოგიურად მიმდინარეობს [8], იმ განსხვავებით, რომ MAHAmHSO₄-ის დაშლა შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე ხდება, ვიდრე სუსტ ტუტე არეში მიღებული ნაერთებისა, რაც მიუთითებს ამ უკანასკნელთა უფრო მდგრადობაზე. MAHAmHSO₄-ის თერმული დაშლის პროცესი ერთ სტადიად მიმდინარეობს, რომელიც ორი საფეხურისაგან შედგება. ორივე შემთხვევაში ეგზოთერმული პროცესის დროს ადგილი აქვს ჭერ ამინომჟავის, შემდეგ კი სულფადიმეტოქსინის მოლეკულის დაფანგვას, რის შედეგად ნაშთში რჩება MSO₄, რომელიც თავის მხრივ იშლება და გადადის ლითონის ოქსიდში. თერმული ანალიზის შედეგები მოტანილია ცხრილ 2-ში.

MAHAmHSO₄-ის ტიპის ნაერთების აღნაგობის დადგენის მიზნით შესწავლილ იქნა MAetHMetHSO₄(M-Co, Mn, Zn) ნაერთების შთანთქმის ი.წ. სპექტრები, რომელთა გადაღება წარმოებდა „Specord 75-IR“ ტიპის სპექტროფოტომეტრზე 400 – 4000 სმ⁻¹ უბანში ვახელისის ზეთში წვრილდისპერსული ფენილების სუსპენზიის სახით.

დამტკიცდა, რომ ამ ნაერთებში სულფანილამიდები და ამინომჟავები ნეიტრალური მოლეკულების სახით შედიან და ბიდენტატურ ლიგანდებს წარმოადგენენ: სულფანილამიდები ძირითადად ლითონთან დაკავშირებულები არიან SO₂-ის ქანგბადისა და ჰეტეროციკლის ობოტის ატომების საშუალებით [2]; ამინომჟავები, წარმოქმნიან რა „ციკტერიონებს“ (NH₃⁺-RCH-COO⁻) ლითონს უკავშირდებიან კარბოქსილის ჯგუფის ქანგბადით და NH₃⁺-ის წყალბადით (წყალბადური ბმა) [9].

ლიტერატურიდან [10] ცნობილია, რომ გარეგნული SO₄²⁻ იონის შთანთქმის ი.წ. სპექტრში ჩანს ასიმეტრიული და სიმეტრიული ვალენტური რხევე-

ქიმიური ანალიზის შედეგები

საჭირო	ნაპოვნია, %					პროცენტუა, %				
	M	C	H	N	S	M	C	H	N	S
MnFHMethSO ₄	9.15	33.82	4.40	11.42	10.78	9.00	33.44	4.13	11.47	10.50
MgFHMethSO ₄	4.20	35.40	4.10	12.36	11.22	4.19	35.21	4.35	12.08	11.06
FeFHMethSO ₄	9.40	33.20	4.27	11.90	11.07	9.13	33.39	4.17	11.45	10.49
ZnFHMethSO ₄	10.12	32.17	4.30	10.88	11.40	10.53	32.88	4.06	11.28	10.33
CoFHMethSO ₄	10.01	33.75	4.25	11.13	10.99	10.59	33.23	4.10	11.40	10.44
CuFHMethSO ₄	10.50	32.30	3.90	11.62	10.80	10.26	32.98	4.07	11.31	10.36
NiFHMethSO ₄	9.36	32.94	3.70	11.27	10.20	9.55	33.24	4.10	11.40	10.44
CdFHMethSO ₄	17.22	31.07	3.93	10.56	10.08	16.83	30.57	3.77	10.49	9.60
MnFHIH ₂ SO ₄	9.32	33.68	3.66	11.47	5.45	9.03	33.56	3.81	11.51	5.27
MgFHIH ₂ SO ₄	4.60	34.88	4.44	11.76	5.60	4.21	35.34	4.01	12.12	5.55
FeFHIH ₂ SO ₄	8.99	33.83	3.77	11.20	5.20	9.17	33.51	3.81	11.49	5.26
ZnFHIH ₂ SO ₄	10.42	33.22	3.89	11.60	5.55	10.57	32.99	3.75	11.32	5.18
CoFHIH ₂ SO ₄	10.00	32.70	3.80	11.10	5.70	9.62	33.34	3.79	11.44	5.24
CuFHIH ₂ SO ₄	10.40	33.15	3.55	11.54	5.42	10.30	33.09	3.76	11.35	5.20
NiFHIH ₂ SO ₄	9.60	33.06	3.60	11.73	5.12	9.59	33.35	3.79	11.44	5.24
CdFHIH ₂ SO ₄	17.05	30.57	3.90	11.08	5.22	16.88	30.66	3.48	10.52	4.82
CoAcetHMethSO ₄	9.92	29.66	4.10	12.05	21.68	10.01	30.61	3.94	11.90	21.79
CuAcetHMethSO ₄	9.99	29.36	4.03	11.56	21.55	10.71	30.37	3.91	11.80	21.62
FeAcetHMethSO ₄	9.35	30.12	4.17	11.88	21.83	9.53	30.77	3.96	11.96	21.91
ZnAcetHMethSO ₄	9.56	30.34	3.91	11.45	21.35	10.98	30.28	3.89	11.77	21.55
CoAcetHMethSO ₄	9.32	28.69	3.87	11.70	21.88	9.40	30.82	3.96	11.98	21.94
MgAcetHMethSO ₄	4.55	28.84	3.72	10.69	22.93	4.59	32.52	4.18	10.71	23.15
CuAcetHMethSO ₄	9.91	28.49	3.54	11.98	16.07	10.05	30.72	3.61	11.94	16.40
CoAcetHMethSO ₄	10.08	29.63	4.07	11.31	15.93	10.75	30.48	3.08	11.85	16.27
FeAcetHMethSO ₄	9.47	31.45	3.77	11.37	16.35	9.57	30.88	3.63	12.00	16.49
ZnAcetHMethSO ₄	10.55	27.45	3.25	11.82	16.11	11.02	30.38	3.57	11.81	16.22
MnAcetHMethSO ₄	9.44	28.34	3.92	11.98	16.15	9.43	30.93	3.63	12.02	16.51
MgAcetHMethSO ₄	4.44	32.67	4.03	12.31	17.13	4.40	32.65	3.83	12.69	17.43



ბის შესაბამისი ორი სინგლეთური ზოლი – 1190 სმ¹ (ν₃ რხევა) და 1070 სმ¹ (ν₁ რხევა) შესაბამისად, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ტეტრაედრული SO₄²⁻ იონის T_g სიმეტრიას ინარჩუნებს.

ცხრილი 2

ზოგიერთი ლითონის სულფანილდამეტოქსინატის ამინომეტილიანი კომპლექსის თერმული მდგრადობა

ნაერთი	დაშ. ტემპ. °C	მასის დანაკ., %		მოცილებული პროდუქტი, მოლეზში	დაშლის მყარი პროდუქტი	M, %	
		ნაპოვ.	გამოთვ.			ნაპოვ.	გამოთვ.
ZnMet(HFHSO ₄)	420	23.64	24.03	MetH	ZnFHSO ₄		
	670	72.73	74.00	FH	ZnSO ₄		
	750	87.73	86.89	SO ₂ +1/2 O ₂	ZnO		
Cu(H ₂ FHSO ₄)	450	23.33	23.84	MetH	CuFHSO ₄	78,55	78,64
	630	73.75	74.13	FH	CuSO ₄		
	670	88.33	87,11	SO ₂ +1/2 O ₂	CuO		
						79,68	79,88

რაც შეეხება შიგასტერული SO₄²⁻ იონის სპექტრს, აქ ადგილი აქვს ν₃ რხევის გახლეჩას ორ ძლიერ დუბლეთურ ზოლად – 1086–1090 სმ¹ და 1160–1180 სმ¹, ხოლო ν₁ რხევას შეესაბამება საშუალო ინტენსივობის ზოლი – 1060 სმ¹. დუბლეთურ გახლეჩას ექვემდებარება აგრეთვე ν₄ რხევა (590–608 სმ¹), იმ დროს, როცა გარესტერული იონის შემთხვევაში ეს ზოლი სინგლეთურია (615 სმ¹). ზოლების გახლეჩის ასეთი ხასიათი შეესაბამება კოორდინაციის შედეგად ტეტრაედრული SO₄²⁻ ჯგუფის T_g სიმეტრიის შემცირებას C_{3v}-მდე.

ჩვენს მიერ დასინთეზებულ ნაერთებში შემავალი SO₄²⁻ იონისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის სიხშირეები მოცემულია ცხრილ 3-ში.

ცხრილი 3

MAHAmHSO₄-ის შთანთქმის ი.წ. სპექტრებში SO₄²⁻ იონის შესაბამისი რხევის სიხშირეები (სმ⁻¹) და მათი მიკუთვნება

MnAetH.MetHSO ₄	CoAetHMetHSO ₄	ZnAetHMetHSO ₄	მიკუთვნება
1140–1130	1150–1138	1140–1135	ν _{as} (SO ₄)
1120–1115	1125–1120	1115–1115	
1070	1075	1075	ν _s (SO ₄)
590	595	590	σ(SO ₄)
600	620	608	

როგორც ცხრილიდან ჩანს, MAmHAHSO₄ – ტიპის ნაერთების სპექტრებში SO₄²⁻ იონის მახასიათებელი ν_{as} გახლეჩილია ორ დუბლეთურ ზოლად და σ ზოლიც დუბლეთურია. ყოველივე ეს მიუთითებს SO₄²⁻ ჯგუფის კოორდინაციაზე ლითონთან.

რადგანაც AH და AmH ბიდენტატური ლიგანდებია და კომპლექსის შიგასტერულში იკავებენ ოთხ საკოორდინაციო ადგილს, ხოლო SO₄²⁻ იონი როგორც სპექტრალურმა ანალიზმა დაადასტურა, კოორდინირებულია ლითონთან, ამიტომ იგი უნდა იკავებდეს დარჩენილ ორ საკოორდინაციო ადგილს (ოქტაედრული აღნაგობის შემთხვევაში). მიუხედავად იმისა, რომ SO₄²⁻ ჯგუფს ნაკლებად აქვს გამოხატული მისწრაფება კომპლექსის წარმოქმნისაკენ, იგი გარკვე-



ე.ი. SO_4 -ის რადიკალი ცენტრალურ ატომს უკავშირდება ორი სივრცობრივად გაყოფილი ჯანგბადის ატომიდან გამოშვებული სწრაფვის ძალებით.

საქ. მეცნ. აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ.
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 22.11.1999

M.G. ЦКТИШВИЛИ, Н.Б. ЖОРЖОЛИАНИ, Е.Н. ЗЕДЕЛАШВИЛИ,
И.А. БЕШКЕНАДЗЕ

РАЗНОЛИГАНДНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С СУЛЬФАНИЛАМИДАМИ И АМИНОКИСЛОТАМИ В СЛАБОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Резюме

Синтезированы и изучены физико-химическими методами (термографически, ИК-спектроскопически) разнолигандные координационные соединения переходных металлов (Co, Ni, Fe, Mn, Zn, Cd, Mg, Cu) с сульфаниламидами (АН) (сульфадиметоксин и этазол) и аминокислотами (AmH) (метионин и глутаминовая кислота) в слабокислой среде. Получены соединения состава $\text{M} \cdot \text{АН} \cdot \text{AmH} \cdot \text{SO}_4$. Высказано соображение об их строении. Предполагается, что соединения имеют октаэдрическое строение и все лиганды (АН, AmH и SO_4) бидентантны.

M. TSKITISHVILI, N. ZHORZHOLIANI, E. ZEDELASHVILI,
I. BESHKENADZE

DIFFERENT-LIGAND COMPLEX COMPOUNDS OF TRANSIENT METALS WITH SULPHANILAMIDES AND AMINOACIDES IN THE WEAK-ACID MEDIUM

Summary

Different-ligand complex compounds of transient metals (Co, Ni, Fe, Mn, Zn, Cd, Mg, Cu) have been synthesized with sulfanilamides (АН) (Sulfadimethoxine and Aethazol) and aminoacids (AmH) (Methionin and Glutamin acid) in weak-acid medium of general formula $\text{M} \cdot \text{АН} \cdot \text{AmH} \cdot \text{SO}_4$. Some of their physico-chemical properties have been studied and the thermographic and IR-Spectra studies have been conducted.

Proceeding from the experimental data the structure of the synthesized compounds is suggested.



1. *П.В. Гогоршвили, М.Г. Цкитишвили*. Сб. Исследования в области химии комплексных и простых соединений некоторых переходных и редких металлов, 1974, вып. 2, с. 17, 152; 1978 вып. 3, с. 5, 52; 1987 вып. 4, с. 68, 110.
2. *П.В. Гогоршвили, М.Г. Цкитишвили, Р.И. Мачхошвили, Ю.Я. Харитонов*, Журнал неорганической химии, 1979, т. 20, 5, с. 1420.
3. *M. Alleaume, A. Gulko, F.H. Herbstein, M. Kopon, R.E. March* Acta Crystallogr. 1976, B. 32, 3, p. 669.
4. *A. Gulko, W.F. Pittner, O. Ron, A. Weissman, G. Schmuckler*. Inorg. Nuclear Chem., 1971, v. 3, 3, p. 761.
5. *М.Г. Цкитишвили, И.И. Микадзе, М.В. Чрелашвили*, Изв. АН ГССР, сер. химич. 1985, т. II, 3, с. 172.
6. *ა. შველაშვილი, მ. ცქიტეშვილი, ი. მიქაძე, მ. ჭრელაშვილი*, საქ. მეც. აკად. მაცნე (ქიმიის სერია), 1991, ტ. 17, 3, გვ. 167.
7. *მ. ცქიტეშვილი, ა. შველაშვილი, ი. მიქაძე, მ. ჭრელაშვილი*, საქ. მეცნ. აკად. მაცნე (ქიმიის სერია), 1992, ტ. 18, 3, გვ. 167.
8. *ა. შველაშვილი, ა. კობანაშვილი, მ. ცქიტეშვილი, მ. კვიციანი, ნ. ჟორჯოლიანი, ი. ბეშქენაძე, ნ. ოზიგავა*, საქ. მეცნ. აკად. მაცნე (ქიმიის სერია), 1994-95 წ., ტ. 20-21, N1-4, გვ. 16.
9. *П. Каррер*, Курс органической химии, М., Изд. хим. лит., 1962, с.350.
10. *Kazuo Nakamoto*, J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, 18, p. 4904.

შპპ 541.49:546.733

ა. ზველავიძე, ი. ბეზუძე, ნ. შოროშიანი, მ. ცაბრიანი,
ე. ჯეღუაძე, თ. წუწუნავა, ლ. გოგუა,
თ. საყვარელიძე, რ. ცისკარიანი

ამინომჟავების უმცირესი ბიოკოორდინაციული ნაერთები და მათი ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა

თანამედროვე მეცნიერების მიღწევები ადასტურებს, რომ მატერიის ორგანიზაციის ყველაზე პრიმიტიულ ფორმებსაც კი არ შეუძლიათ უზრუნველყონ სასიცოცხლო პროცესების ქიმიზმი მკროელემენტების (Mg, Mn, Zn, Fe, Co და სხვა) გამოყენების გარეშე. ოპტიმალურ დონეში მათ უნარი აქვთ აქტიურად იმოქმედონ ცოცხალი ორგანიზმის ზრდაზე, განვითარებაზე და გამრავლებაზე, ხელი შეუწყონ მათ მალალ პროდუქტიულობას და დაავადებების მიმართ მდგრადობას [1]. როგორც ცნობილია, მეცხოველეობის და მეფრინველეობის განვითარების ერთ-ერთ აუცილებელ პირობას წარმოადგენს რაციონის ყოველდღიური შედგენილობის მეცნიერულად დასაბუთებული უზრუნველყოფა შეუცვლელი კომპონენტებით, მათ შორის უპირველეს ყოვლისა ბიოლითონებით, შეუცვლელი ამინომჟავებით და სხვა [2-4].

მეფრინველეობასა და მეცხოველეობაში საკვებში გამოყენებული დანამატებიდან ჩვენი ყურადღება შეჩერებული იქნა ბიოლითონებზე (Mg, Mn, Fe) და ამინომჟავებზე (გლუტამინის მჟავა და მეთიონინი). ლითონები სხვადასხვა ფორმით ლეზლობენ მონაწილეობას მეტაბოლიზმში, ნივთიერებათა ტრანსპორტირებაში და სინთეზში, შედიან ფერმენტის შედგენილობაში, აუცილებელია მათი შემცველობა ჩონჩხის ზრდისათვის და ფერმენტული სისტემის ნორმალური მოქმედებისათვის. ლითონ-ლიგანდის ჰომოქოორდინაციის დარღვევა ორგანიზმში იწვევს გარკვეულ პათოლოგიებს, ფერმენტების ინაქტივაციას და მრავალი სხვა [5]. მაგალითად, რკინა მიეკუთვნება ცოცხალი ორგანიზმის ცხოველმოქმედებისათვის აუცილებელ ელემენტთა რიცხვს. ცნობილია, რომ სამვალენტო რკინა ნაკლებ ეფექტურია ჰემოგლობინის წარმოქმნის პროცესში, ვიდრე ორვალენტიანი რკინის მარილები. დადგენილია, რომ Fe(II) კომპლექსნაერთის სახით მდგრადია, რაც თავიდან გვაცილებს რკინის სამვალენტიან მდგომარეობაში გადასვლას და შესაბამისად უზრუნველყოფს ორგანიზმში მაღალი ინტენსივობით ენგბადის ჰემოგლობინის სახით გადატანას [5]. მანგანუმი არის ერთერთი შეუცვლელი ბიოლითონი. მანგანუმი რკინასთან, კობალტთან და სპილენძთან ერთად მონაწილეობს სისხლის წარმოქმნაში, ზრდის ვიტამინების მოქმედების ეფექტურობას დადებით გავლენას ახდენს ნაწიროწყობის მიმოცვლაზე. ფრინველთა ორგანიზმში მანგანუმის დეფიციტი იწვევს ჩონჩხის ძვლის დაშლას, რადგანაც მისი ნაკლებობისას ორგანიზმის მიერ ფოსფორის და კალციუმის ათვისება გაძნელებულია. რაციონში მანგანუმის დაბალი შემცველობა მნიშვნელოვნად ამცირებს ცოცხალი მასის მატებას, ანელებს ნივთიერებათა ცვლას (კერძოდ ცილებს და ნუკლეინმჟავებს). მცირდება საკვების

გამოყენების ეფექტურობა, ძვლებში კალციუმის, ფოსფორის და მაგნიუმის შემცველობის შემცირება იწვევს პეროზიას, მაგნიუმის ნაკლებობა უარყოფითად ახდენს ზორცის ხარისხზე [6].

მეთიონინი (MetH) მიეკუთვნება შეუცვლელი გოგირდშემცველი ამინო-ჟავების რიცხვს, რომელიც აუცილებელია ორგანიზმში აზოტის წონასწორობის, ზრდის ნორმალური ცილისთვის. შეიცავს რა მოძრავ მეთილის ჯგუფს ($-CH_3$) იგი მონაწილეობს ორგანიზმის ცხოველმოქმედების მეტად საჭირო პროცესში - მეთილირებაში. იგი ააქტიურებს ჰორმონების, ვიტამინების, ფერმენტების მოქმედებას. მეთილირების და ტრანსირილების გზით მეთიონინი უზენებელს ხდის სხვადასხვა ტოქსიურ ნივთიერებებს [7].

სამედიცინო პრაქტიკაში გლუტამინის მკვება ძირითადად გამოიყენება ცენტრალური ნერვული სისტემის დაავადების მკურნალობისას (ეპილფსია, ფსიქოზი, დეპრესია და სხვა). გლუტამინის მკვება, როგორც ხელატური ლიგანდი, ხასიათდება მდგრადი ნაერთების წარმოქმნით ლითონებთან, რის გამოც იგი გამოიყენება მიკროელემენტებთან კოორდინაციული ნაერთების სახით, როგორც მასტიმულირებელი სამკურნალო პრეპარატი [7,8]. ლიტერატურული მონაცემების თანახმად, მეთიონინის და გლუტამინის მკვება ასეთმა მრავალმხრივმა, საინტერესო თვისებებმა განაპირობა მკვლევეართა გაზრდილი ინტერესი მათ მიმართ. კერძოდ, კვლევის რიგი მეთოდებით შესწავლილია მეთიონინის და გლუტამინის მკვების შემცველი მარტივი და შერეული ტიპის კოორდინაციული ნაერთები გარდამავალ ლითონებთან ძირითადად ხსნარებში [4-9,10]. მეთიონინი ცენტრალურ ატომთან კოორდინირებს NH_2 და COO^- ჯგუფებით ხუთწევრა ციკლების წარმოქმნით [11]. თუმცა ცნობილია ნაერთები, სადაც იგი მეტალთან ბმას ახორციელებს გოგირდის ატომებს საშუალებით [12]. რაც შეეხება გლუტამინის მკვებას ($gluH_2$), იგი ასრულებს როგორც მონოდენტატური (COO^- ჯგუფის ეანგბადის ატომით), ისე ბიდენტატური ლიგანდის როლს (იგივე ეანგბადის და NH_2 ჯგუფის აზოტის ატომებით) ხუთწევრა ციკლების წარმოქმნით [13]. რაც შეეხება გლუტამინის მკვების და მეთიონინის შემცველი შერეული ტიპის კომპლექსნაერთების მყარ მდგომარეობაში გამოყოფას და შესწავლას, მათ შესახებ მონაცემები ლიტერატურაში თითქმის არ გვხვდება.

როგორც ლიტერატურული მიმოხილვა გვიჩვენებს [14-19] ჩვენს მიერ კვლევის ობიექტად აღებული ბიოლითონები და პოტენციალური ბიოლიგანდები ფართოთ გამოიყენება კომბინირებულ საკვებში დანამატების სახით მეფრინველეობასა და მეცხოველეობაში. ეს დანამატები შეაქვთ როგორც ცალცალკე, ასევე ერთდროულად ნარევების სახით, ხოლო შეუცვლელი ბიოლითონები შეაქვთ არაორგანული მარილების სახით (სულფატები, ქლორიდები, კარბონატები, იოდიდები). დანამატების ამ სახით შეყვანა ხასიათდება ნაკლები ეფექტურობით, რაც პირველ რიგში განპირობებულია კუჭ-ნაწლავის ტრაქტში ძნელად ხსნადი და ძნელად შესათვისებელი ნაერთების წარმოქმნით, მაგ. როგორიცაა ფიტატები, სულფიდები და ა.შ. ამავე დროს დადგენილია, რომ ორგანიზმში ბიოლითონები თავიანთ ფუნქციებს ახორციელებენ არა მარტივი მარილის, არამედ კოორდინაციული ნაერთების სახით (სხვადასხვა ფერმენტები, ცილები, ჰორმონები, ვიტამინები). ბიოლითონები კოორდინაციული ნაერთების სახით სხვადასხვა ბიოლიგანდებთან ძლიერ ამცირებენ მათ ტოქსიურობას, რაც განპირობებულია იმით, რომ ბიოლითონების გამოთავისუფლება და ორგანიზმის მიერ მათი შეწოვა ხდება ძალიან ნელა. მიუხედავად ზემოთ თქმულ



ლისა, ბიოსტიმულატორების კოორდინაციული ნაერთების სახით გამოყენების შესახებ ლიტერატურაში მონაცემები თითქმის არ მოიპოვება. ექსპერიმენტული კვლევი ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე ჩვენს მიერ პირველად გამოყენებული ჰიპოთეზის საფუძველზე – „ბიოლითონების დეფიციტის შევსება უნდა მოხდეს არა ლითონთა მარტივი მარილების სახით, არამედ ბიოკოორდინაციული ნაერთების სახით“ – ჩვენი კვლევის მიზანი იყო მიგველო ლითონთა (Mg, Mn, Fe) კოორდინაციული ნაერთები ბიოლიგანდებთან (მეთიონინი, გლუტამინის მჟავა) როგორც მარტივი, ისე შერეული ტიპის. წინასწარი მონაცემების საფუძველზე სინთეზირებული კოორდინაციული ნაერთების ჩართვამ დანამატის სახით ფრინველთა კომბინირებულ საკვებში უნდა უზრუნველყოს დაცემის ლევიდაცია, სხვადასხვა დაავადების თავიდან აცილება, პროდუქტიულობის ზრდა, წონის ნამატი, ხორცის ხარისხის გაუმჯობესება, საკვების დანახარჯის შემცირება საკვების ათვისების ეფექტურობის გაზრდის ხარჯზე.

$Me(Met)_2 \cdot nH_2O$ ტიპის ნაერთების სინთეზის მიზნით ვიღებთ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ან MeO (Me-Mg, Mn) და მეთიონინს 1:2 მოლური თანაფარდობით. მეთიონინს ვხსნით მცირე მოცულობის წყალში გაცხელებით, ვამატებთ რამდენიმე წვეთ NH_4OH (pH 7-8) და შემდეგ $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ან MeO კონც. წყალხსნარებს წყირით ინტენსიური მორევის პირობებში. ნაერთების გამოსავლის გაზრდის მიზნით ხსნარები გადაგვაქვს ფაიფურის ჯამზე და ვაორთქლებთ წყლის აბაზანაზე მცირე მოცულობამდე. კონცენტრირებული ხსნარებიდან გამოყოფილ ნაერთებს ვფილტრავთ, ვრეცხავთ წყლით, ეთერით და ვაშრობთ ოთახის ტემპერატურაზე. $Mg(Met)_2 \cdot 4H_2O$ ხსნაღია წყალში, სპირტში და აცეტონში, ხოლო $Mn(Met)_2$ და $Fe(Met)_2$ იგივე გამხსნელებში უხსნადებია. მათი ლღობის ტემპერატურებია – 90, 160 და 124 შესაბამისად.

$Me(MetH)_x SO_4 \cdot nH_2O$ ტიპის ნაერთების სინთეზის მიზნით (– Mg, Mn, Fe; $x=1,2,3$) ვიღებთ $MeSO_4 \cdot nH_2O$ და მეთიონინის განსაზღვრული რაოდენობის წონაკებს ($MeSO_4 \cdot nH_2O:MeH$ 1:1, 1:2 და 1:3 მოლური თანაფარდობით). MeH ვხსნით მინიმალური მოცულობის წყალში გაცხელებით, ვამატებთ 1–2 წვეთ კონც. H_2SO_4 (pH= 2-3) და შემდეგ მეტაღთა მარიღების კონც. ხსნარებს. მიღებულ ხსნარებს ვაორთქლებთ წყლის აბაზანაზე მინიმალური მოცულობამდე. ოთახის ტემპ-ზე დაყოვნების შემდეგ 1:1 მოლური თანაფარდობის ხსნარებიდან იყოფა $Me(MetH)SO_4 \cdot nH_2O$ შედგენიღობის ნაერთები. 1:2 და 1:3 მოლური თანაფარდობის ხსნარებიდან ინტენსიური მორევის პირობებში თანღათან ზღება ხსნარების მყარ მღგომარეობაში გადასღლა და $Me(MetH)_2SO_4 \cdot nH_2O$ და $Me(MetH)_3SO_4 \cdot nH_2O$ შედგენიღობის ნაერთების მიღება, რომღღთაც ვრეცხავთ სპირტით, ეთერით და ვაშრობთ ოთახის ტემპერატურაზე. ისინი წყალში, სპირტში და აცეტონში კარღად ხსნაღი ეღექტროღღიტებია. Mg-ის ნაერთები ლღვებიან 80-90°C-ის, Mn-ის – 90-95°C-ის, ხოლო Fe-ის – 120-160°C-ის ფარღლებში.

$Me(MetH)_x (glH_2)_y SO_4 \cdot nH_2O$ და $Me(MetH)_x (glH_2)_y Cl_2 \cdot nH_2O$ (MeMg, Mn, Fe; $x=1,2$; $y=1,2$) ტიპის ნაერთების სინთეზის მიზნით ვიღებთ $MeSO_4 \cdot nH_2O$ ან $MeCl_2 \cdot nH_2O$, MeH და glH_2 განსაზღვრულ წონაკებს ($Me: MeH: glH_2$ 1:1:1, 1:2:1 და 1:1:2 მოლური თანაფარდობით). ლიღანღღთა ნარეღებს ვხსნით გაცხელებით მინიმალური მოცულობის წყალში, ვამატებთ 1–2 წვეთ კონც. H_2SO_4 ან HCl (pH=2-3) და შემდეგ $MeSO_4 \cdot nH_2O$ ან $MeCl_2 \cdot nH_2O$ კონც. წყალხსნარებს წყირით ინტენსიური მორევის პირობებში. რამღღენიღე ღღის შემღდეგ ხსნა-



რებიდან იყოფა ნაერთები, რომელთაც ვრცეხვით ეთერთ და ვაშრობით ითა-
ხის ტემპერატურაზე. ისინი წყალში, სპირტში და აცეტონში კარგად ხსნად-
ელექტროლიტებია. SO_4^{2-} -ის შემცველი Mg-ის ნაერთები ღვება 100-150°C-ზე,
Mn-ის - 140-145°C-ზე, Fe-ის 130-150°C-ზე, ხოლო ქლორიდებიდან Mg-
ის ნაერთი ღვება 145°C-ზე Mn-ის - 120°C-ზე.

სინთეზირებული ნაერთების ინდივიდუალობა დადგენილია ღვების
ტემპერატურის გაზომვით და რენტგენოგრაფიული კვლევის მეთოდით.

მიღებული ნაერთების თერმული მდგრადობის შესწავლის მიზნით ჩატარე-
ბულია თერმოგრაფიული კვლევა პაულეც, პაულეც, ერდის ტიპის უნგრულ
ღირივატოგრაფზე შემდეგ პირობებში: T-1000; TG-200 მგ. გახურების სიჩქა-
რე 5 გრად/წთ და 10 გრად/წთ; DTA-1/15, DTG-1/10; წონაკი 120-250 მგ.
მიღებული თერმოგრაფიკამების ანალიზის შედეგად დადგენილია, რომ ნაერ-
თების თერმული დაშლა მიმდინარეობს საფეხურებრივად: ა) დეჰიდრატაცია
ქლოთერმულ ეფექტებზე (85-200°C ზღვრებში), ბ) ორგანული ნაწილის თან-
დათანობითი დაჟანგვა ევზოთერმულ ეფექტებზე 400°C-ის ზევით. ყველა შემ-
თხვევაში თერმოლოზის საბოლოო პროდუქტი ლითონთა ოქსიდებია. ნაერთ-
თა დეჰიდრატაცია სავსეხურებრივად მიმდინარეობს: ჯერ მდის კრისტალი-
ზაციური წყალი (85-100°C), ხოლო შემდეგ კოორდინაციული წყლის მოლე-
კულები (200°C).

ცენტრალურ ატომთან მეთიონინის კოორდინირების წესის დადგენის მიზ-
ნით შევისწავლეთ $Me(Met)_2 \cdot nH_2O$ ტიპის კოორდინაციული ნაერთების შთან-
ქმის ი.წ. სპექტრები (400-4000 სმ⁻¹). სპექტრში დამზერილი შთანქმის ზო-
ლების შესაბამისი რხევის სიხშირეები და მათი მიყუთვნება მოცემულია ცხრილში
I, რომლიდანაც ჩანს, რომ აღნიშნულ ნაერთებში მეთიონინი მეტალის იონებ-
თან კოორდინირებს NH_2 ჯგუფის აზოტის და კარბოქსილის ჯგუფის ქანგბადის
ტომების საშუალებით.

ცხრილი I

NH_2 და $COOH$ ჯგუფების რხევის სიხშირეების (სმ⁻¹) $Me(Met)_2 \cdot nH_2O$ ტიპის ნაერთებში

MetH	Mg(Met) ₂ ·4H ₂ O	Mn(Met) ₂ ·2H ₂ O	Fe(Met) ₂	მიყუთვნება
3420	3350	3300	3315	$\nu_{as}(NH_2)^*$
3325	3150	3185	3170	$\nu_s(NH_2)$
1615	1615	1608	1610	$\delta(NH_2)$
1508	1570	1585	1575	$\nu_{as}(COO^-)$

* მეთიონინისა და მისი ნაერთების სპექტრებში - NH ბმის შესაბამისი ზოლები ფართე
და არა მკვეთრია - გადარეცხილია.

ჩვენს მიერ სინთეზირებული ბიოკოორდინაციული ნაერთების ბიოლოგი-
ური აქტივობის შესწავლის მიზნით შედგენილი იქნა ბიოსტიმულატორები პი-
რობითი სახელწოდებით x და y. ცდების ჩასატარებლად დამზადებული იქნა
კომბინირებული საკვების საცდელი პარტიები, რომლის პრემიქსების შემად-
ვენლობაშიც შეყვანილი იქნა x და y ბიოსტიმულატორების სხვადასხვა რაოდ-
ენობა (x_{min} , x_{norm} , x_{max} ; y_{min} , y_{norm} , y_{max}) და ვიტამინები. ცდები ჩატარდა სამ
ეტაპად.

I ცდის მსვლელობისას დადგენილ იქნა პრემიქსებში შემავალი ბიოსტიმუ-
ლატორების ოპტიმალური, ეფექტური დოზები. II ცდის მსვლელობისას, რომ-

ლის მიზანი იყო I ცდის შედეგების მიხედვით ღირებულების საუკეთესო ვარიანტების შერჩევა, დადგენილ იქნა საცდელი ჯგუფების წიწილების ცოცხალი მასის მატება საკონტროლოსთან შედარებით. ბიოსტიმულატორის რაოდენობის და ხასიათის შესაბამისად იგი იზრდებოდა 5,7%-დან 15,7%-მდე. III ცდის ამოცანას შეადგენდა I და II ცდის სერიებიდან საუკეთესო ვარიანტების შერჩევა. ბიოსტიმულატორის რაოდენობის და ხასიათის მიხედვით საცდელი ჯგუფების წიწილების ცოცხალი მასის მატება საკონტროლოსთან შედარებით შეადგენდა 8,04–16,19%.

საწარმოო ცდის ამოცანას შეადგენდა სასოფლო-სამეურნეო ფრინველების კომბინირებულ საკვებში შეტანილი ბიოსტიმულატორების ბიოლოგიური ეფექტიანობის განსაზღვრა ფრთების დიდი რაოდენობისას (თითოეულ ჯგუფში 250 ფრთა). ამჯერად საკონტროლოსთან შედარებით საცდელი ჯგუფების წიწილების ცოცხალი მასის მატება შეადგენდა 10,98–15,86% (ცხრილი 2).

ცხრილი 2

საწარმოო შემოწმების შედეგები (ცოცხალი მასის მიხედვით)

№	ჯგუფი	56 დღის ასაკის წიწილების საშუალო ცოცხალი მასა (გ)	საკონტროლოსთან შედარებით ცოცხალი მასა, %-ში
I	საკონტროლო სკს	1395	100
II	სკს	1616,25	115,86
III	სკს	1548,117	110,98

ხორცის ხარისხის განსაზღვრისათვის ჩატარებულ იქნა საკონტროლო დავლა. გამოირკვა, რომ კომბინირებულ საკვებში ჩვენს მიერ სინთეზირებული ბიოკოორდინაციული ნაერთების შეყვანით ხორცის გემოვნების ხარისხი გარკვეულ წილად უმჯობესდება, საკონტროლოსთან შედარებით.

წიწილების ფიზიოლოგიური მდგომარეობის შესაფასებლად განსაზღვრულ იქნა სისხლის ბიოქიმიური მაჩვენებელი. ჰემოგლობინის შემადგენლობა, ერითროციტების და ლეიკოციტების რაოდენობა იმყოფებოდა ფიზიოლოგიური ნორმის ზღვრებში. სისხლის მორფოლოგიური შემადგენლობის შესწავლასთან ერთად განსაზღვრულ იქნა წიწილების საერთო ცილა, სისხლის შრატის ცილოვანი ფრაქციები და მიკროელემენტების შემცველობა. ჯგუფების მიხედვით არსებითი განსხვავება განსაზღვრულ მაჩვენებლებში არ შეიმჩნევა. ისინი მერყეობენ ფიზიოლოგიური ნორმის ზღვრებში.

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ პრემიქსების შემადგენლობაში ჩვენს მიერ სინთეზირებული ბიოკოორდინაციული ნაერთების (X, Y) სხვადასხვა რაოდენობით შეყვანისას ყველაზე ეფექტური აღმოჩნდა ის პრემიქსები, რომლებიც შეიცავდნენ 15%-ით მეტ ბიოსტიმულატორს (X_{max} , Y_{max}). აღნიშნული ბიოსტიმულატორების შეყვანა განაპირობებს ხორცის ხარისხის გარკვეულ წილად გაუმჯობესებას, დაცემის შემცირებას, ცოცხალი მასის მატებას, საკვების ხარჯის შემცირებას, ამასთან ერთად ფიზიოლოგიურ-ბიოქიმიური მაჩვენებლები იმყოფებოდნენ ნორმის ზღვრებში.

საქ. მეცნ. აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 29.11.1999

БИОКООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С СОДЕРЖАНИЕМ АМИНОКИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Резюме

Разработана методика синтеза новых координационных соединений типа: $Me(MetH)_2 \cdot nH_2O$ (I), $Me(MetH)_x SO_4 \cdot nH_2O$ (II), $Me(MetH)_x (GlH)_y SO_4 \cdot nH_2O$ (III), $Me(MetH)(GlH)Cl_2$ (IV) (где Me - Mg, Mn, Fe - метионин, GlH - глутаминовая к-та, $x = 1,2,3$; $y = 1,2$). Соединение (I) получено в водных растворах при pH=8-9; метионин присутствует в депротонированной форме. Соединения (II), (III) и (IV) получены в водных растворах при pH=2-3; в них MetH и GlH находятся в виде нейтральных молекул.

Изучены некоторые физико-химические свойства полученных соединений.

Изучение биологической активности биокординационных соединений показало, что введение в виде добавок в комбикорм птиц биостимуляторов, полученных на основе синтезированных нами координационных соединений, обуславливает улучшение качества мяса, снижение падения птиц, повышение живой массы, снижение затрат комбикорма; физиолого-биохимические показатели при этом остаются в пределах нормы.

A. SHVELASHVILI, I. BESHKENADZE, N. ZHORZHOLIANI,
M. TSKITISHVILI, E. ZEDELASHVILI, T. TSUTSUNAVA,
L. GOGUA, T. SAKVARELIDZE, P. TSISKARISHVILI

AMINO ACID-CONTAINING BIO-COORDINATION COM- POUNDS AND STUDY OF THEIR BIOLOGICAL ACTIVITY

Summary

Methods of synthesis of new coordination compounds of the following types: $Me(MetH)_2 \cdot H_2O$ (I), $Me(MetH)_x SO_4 \cdot nH_2O$ (II), $Me(MetH)_x (GlH)_y SO_4 \cdot nH_2O$ (III), $Me(MetH)(GlH)Cl_2$ (IV) (where Me is Mg, Mn, Fe; MetH is methionine, GlH is glutamic acid, $x = 1,2,3$; $y = 1,2$) have been developed. The compounds (I) were obtained in aqueous solutions at pH=8-9; methionine is in deprotonated form. The compounds (II), (III) and (IV) were obtained in aqueous solutions at pH=2-3; MetH and GlH are in the form of neutral molecules in them.

Some physical and chemical properties of the obtained compounds were investigated.

The study of biological activity of the above-given compounds that introduction of biostimulators prepared on the basis of the coordination compounds synthesized by the authors into the poultry fodder results in the improvement of meat quality, decrease in poultry falling, increase in the living mass and decrease in fodder consumption. The physiological and biochemical indices remain within the standard values.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Хюз М. Неорганическая химия биологических процессов, М: Мир, 1983, 37.
2. Muscalu G., Grumberg R. Ganka U. CPP, 1987, 20, 21-27.
3. Горобец А.И., Научно-технич. бюллетень украинск. НИИ птицеводства, 1985, 18, 22-4.
4. Сакренов Ш., Рылендеев К., VII Всесоюзн. совещ. по физич. химии. Тез., докл., Фрунзе, 1988.
5. ა. შველაშვილი, ბიოარაორგანული და ბიოფიზიკური ქიმიის შესავალი, თბილისი: განათლება, 1969.
6. Танатаров А.Б. Микроэлементы в биологии и их применение в медицине и в сельском хозяйстве, 1986, т. 3, 212-213.
7. Машковский, Лекарственные средства., М: Медицина, IV изд. 1980.
8. Харкевич Д.А. Фармакология, V изд. М., Медицина, 1996.
9. Shahte R., Nagaraja K.S., Ind, an J. Ehem. a., 1988, 27, 8, 737-738.
10. Grecu J., Heamtu N. Sandultson T., 2nd, Nat.-Congr. cytm., Bucharest, 7-10 Sept., 1981, Proc. 1, S. 1, 267-268.
11. Misra B.N., Sharoha S.D., Gupxa S.R., J. Magn. Reson, 1974, 16, 2, 193-198.
12. Раудсен Р., Апп И. Изд. АН Эстонск. ССР, 1972, 21, 2, 187-192.
13. Злобина И.Е., Скуковский Б.А., Науч. техн. бюл. Сиб. НИ ин-та животноводства, 1990, 2; 31-26.
14. Mellivray J. Эффективность использования сульфатов и метионина в рационах птиц (США).
15. Indian J. Poultry Sc., 1986, 21, 4 280-283, II-26159.
16. Колонатов Ю.В. Новые фармакологические средства в ветеринарии. Тез. докладов, 1989, 52-53.
17. Самхарაძე Б.Г. Зоологические и ветеринарно-санитарные аспекты промышленного птицеводства, 1988, 58-61.
18. Скрилев Н.И., Подобез Л.И., Сб. научн. тр., Белорусская сельхозакадемия, 1984, 118.
19. Kill R. Великобритания. Regent advances in animal neustrition, 1988, 99-104, (англ) P 78-1014.



შპს 541.135.3

ლ. ენუქიძე, ვ. შავშულიძე, ჯ. ჯავახრიძე

კადმიუმის, თუთიისა და მანგანუმის (II) ნიკოტინმჟავას ამილთან კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრაფია

ლითონების კათიონებთან ნიკოტინმჟავას ამიდის (ნა) კომპლექსური ნაერთების შესწავლისადმი მიძღვნილია მრავალი სამუშაო [1]. ამ კომპლექსების წყალხსნარების ელექტროქიმიური ქცევისადმი მიძღვნილ სამუშაოებს ჩვენ ვერ შევკვლიეთ. წარმოდგენილ სამუშაოში მოკლედ გადმოცემულია კადმიუმის, თუთიისა და მანგანუმის (II) ნიკოტინამიდთან ნიტრატული კომპლექსების სინთეზი და მათი წყალხსნარებში პოლაროგრაფული ქრონოვოლტამპერომეტრული გამოკვლევების შედეგები. კომპლექსების სინთეზი და ექსპერიმენტების შეთხრობა მოტანილია სამუშაოში [2]. დასინთეზებული კომპლექსების ელემენტური ანალიზით [3] ნაპოვნია, %: Cd - 21,5; N - 16,35; C - 27,62; H - 3,43; O - 31,1.

Cd(NO₃)₂·2ნა·2H₂O-სათვის გამოთვლილია, %: Cd - 21,77; N - 16,27; C - 27,88; H - 3,10; O - 30,98.

ასევე თუთიის კომპლექსისათვის ნაპოვნია, %: Zn - 13,8; N - 17,82; C - 30,92; O - 34,5.

Zu(NO₃)₂·2ნა·2H₂O-სათვის გამოთვლილია, %: Zu - 13,93; N - 17,90; C - 30,68; H - 3,41; O - 34,08.

მანგანუმისათვის ნაპოვნია, %: Mn - 12,09; N - 18,28; C - 31,62; H - 3,32; O - 34,69.

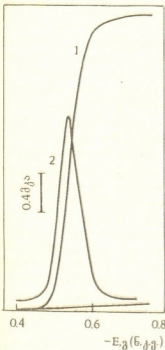
Mn(NO₃)₂·2ნა·2H₂O-სათვის გამოთვლილია, %: Mn - 11,97; N - 18,30; C - 31,38; H - 3,49; O - 34,86.

კადმიუმის მეორე კომპლექსისათვის ნაპოვნია, %: Cd - 14,80; N - 18,14; C - 37,45; H - 3,94; O - 25,67.

Cd(NO₃)₂·4ნა·2H₂O-სათვის გამოთვლილია, %: Cd - 14,78; N - 18,41; C - 37,87; H - 3,68; O - 25,26.

ლიგანდის კონცენტრაციის შესაბამისი ცვლილებით ჩამოთვლილი ლითონების კათიონებიდან მხოლოდ კადმიუმი გვაძლევს ორი სხვადასხვა შემადგენლობის კომპლექსებს.

ამრიგად ნიკოტინმჟავას ამიდი წარმოქმნის კადმიუმის იონებთან 1:2 და 1:4 შემადგენლობის კომპლექსებს, ხოლო თუთიისა და მანგა-



სურ. 1. ნიკოტინამიდთან კადმიუმის (10⁻³ მოლ/ლ) კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრაფიები: 1 - კლასიკური, 2 - ცვლადი დენის ფონი - 1 მოლ/ლ NaClO₄.

ნუმის იონებთან მხოლოდ 1:2 შემადგენლობის კომპლექსებს. კლასიკურ პოლაროგრაფიაში წყალხსნარებიდან ყველა კომპლექსი გვაძლევს ერთ-ერთ ტრონიან ტალღას. მაგალითისათვის მოტანილია Cd კომპლექსის პოლაროგრაფიის რამები (სურ. 1). ჩვენს მიერ დასინთეზებული კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრაფული და ქრონოვოლტამპერომეტრული პარამეტრები მოტანილია ცხრ. 1-ში. როგორც ჩანს ცხრილის III, IV და V გრაფებიდან, აღდგენის ტალღები ხასიათდებიან უპირატესად დიფუზური პროცესით, თანაც კომპლექსში ცენტრალური იონის აღდგენა მიმდინარეობს შექცევადად (გრ. III, VI, VII და VIII).

ცხრილი 1

კადმიუმის, თუთიისა და მანგანუმის ნიკოტინამიდთან კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრაფული მახასიათებლები

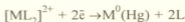
კომპლექსები	1/2,3	ტალღის დახრა, მგ	$\frac{\Delta I_{\text{ხლ}}}{\Delta I_{\text{გ}} \sqrt{H_{\text{მგ}}}}$	ტემპერატურული კოეფ., % გრად-ზე	X_{v} , მგ	$E_{\text{н}}^+ - E_{\text{н}}^{\circ}$, მვ	$W_{1/2}$, მგ
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Cd 2ნა 2H ₂ O	0,56	35	0,51	1,16	0,48	30	50
Cd 4ნა 2H ₂ O	0,55	32	0,50	1,14	0,50	30	45
Zn 2ნა 2H ₂ O	1,00	35	0,55	1,04	0,45	32	50
Mn 2ნა 2H ₂ O	1,435	29	0,60	1,06	0,45		55

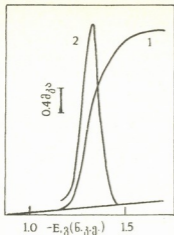
აღნიშნული ტალღების შექცევადობა დადასტურებულია ასევე ცვლადი დენის პოლაროგრაფიისა და ქრონოვოლტამპერომეტრიის გამოყენებით. მაგალითისათვის სურ. 2-ზე მოტანილია წყალხსნარებიდან თუთიის კომპლექსის ქრონოვოლტამპერომეტრული მრუდი, ხოლო სურ. 3 და 4 მოტანილი ნიკოტინამიდთან თუთიისა და მანგანუმის კომპლექსების წყალხსნარების კლასიკური და ცვლადი დენის პოლაროგრაფიები, სურ. 5 და 6 კი – ნიკოტინამიდთან კადმიუმისა და მანგანუმის კომპლექსების წყალხსნარების ქრონოვოლტამპეროგრაფიები. ქრონოვოლტამპეროგრაფიაში პოლარიზაციის დაბალი სიჩქარეების დროს დაიშვრება ანოდურ-კათოდური მრუდები, რომელთა პიკებს შორის პოტენციალთა სხვაობა (ΔE_p) შეადგენს მიახლოებით 0,030 ვ-ს (ცხრ. 1. გრ. VII). ცვლადი დენის მრუდეზე ნახევარპიკის სიგანეს შექცევადი ტალღებისათვის აქვს თეორიულთან ახლოს მდგომი მნიშვნელობა (90,4) (გრ. VIII). გრაფ. IV-დან ჩანს, რომ კლასიკური პოლაროგრაფიის ტალღის სიმაღლე ასევე პროპორციულია ვერცხლისწყლის რეზერვუარის სიმაღლის კვადრატული ფესვის. გარდა ამისა სიჩქარის კოეფიციენტი სემერანოს მიხედვით (X_v) ახლოსაა 0,5-თან (გრ. VI).



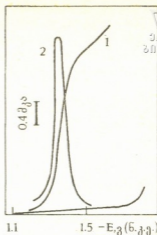
სურ. 2. ნიკოტინამიდთან თუთიის (10^{-3} მოლ/ლ) კომპლექსების წყალხსნარების ქრონოვოლტამპეროგრაფია. ფონი – 1 მოლ/ლ NaClO₄.

ყველა ეს ფაქტორი ადასტურებს, რომ აღნიშნული ტალღები არიან დიფუზური და შექცევადი. კომპლექსების წყალხსნარებიდან ელექტროქიმიური აღდგენის პროცესის სქემა შეიძლება წარმოვადგინოთ შემდეგი სახით:

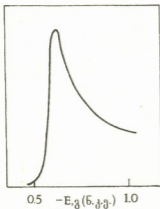




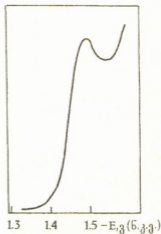
სურ. 3. ნიკოტინამილთან თუთიის (10^{-3} მოლ/ლ) კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრამები: 1 - კლასიკური; 2 - ცვლადი დენის. ფონი - 1 მოლ/ლ NaClO_4 .



სურ. 4. ნიკოტინამილთან მანგანუმის (10^{-3} მოლ/ლ) კომპლექსების წყალხსნარების პოლაროგრამები: 1 - კლასიკური, 2 - ცვლადი დენის. ფონი - 1 მოლ/ლ NaClO_4 .



სურ. 5. ნიკოტინამილთან კადმიუმის (10^{-3} მოლ/ლ) კომპლექსების წყალხსნარების ქრონოვოლტამპეროგრამა. ფონი - 1 მოლ/ლ NaClO_4 .



სურ. 6. ნიკოტინამილთან მანგანუმის (10^{-3} მოლ/ლ) კომპლექსების წყალხსნარების ქრონოვოლტამპეროგრამა. ფონი - 1 მოლ/ლ NaClO_4 .

ამრიგად, წყალხსნარებში აღნიშნული კომპლექსებიდან ხდება ლითონური კათიონების ელექტროქიმიური აღდგენა და გამოთავისუფლება ლიგანდები. კომპლექსებიდან ამ იონების აღდგენაზე მნიშვნელოვან როლს ასრულებს პოტენცილების მნიშვნელობების განსხვავება ლითონთა აკვაციონების აღდგენის პოტენცილებთან შედარებით.

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

შემოსულია 04.03.1998

Л.Г. ЕНУКИДЗЕ, В.В. ШАВГУЛИДЗЕ, ДЖ. И. ДЖАПАРИДЗЕ

**ПОЛЯРОГРАФИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ, ЦИНКА И МАРГАНЦА (II)
С АМИДОМ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Резюме

Изучено полярографическое и хроновольтамперметрическое поведение комплексов кадмия, цинка и марганца с амидом никотиновой кислоты в водных растворах. Показано, что перечисленные комплексы восстанавливаются на ртутном электроде с образованием одной обратимой двухэлектронной волны.

L. ENUKIDZE, V. SHAVGULIDZE, J. JAPARIDZE

**POLAROGRAPHY OF CADMIUM, ZINC AND MANGANESE (II)
COMPLEXES WITH NICOTINIC ACID AMIDE**

Summary

The polarographic and chronovoltampermeter behaviour of cadmium, zinc and manganese complexes with nicotinic acid amide in aqueous solutions has been studied. It is shown that the above-mentioned complexes are recovered on the mercury electrode with formation of one reversible two-electron wave.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Х.Х. Хакимов, О.Ф. Ходжаев, Т.А. Азизов. Комплексы переходных металлов с циклическими амидами. Ташкент: ФАН, 1981.
2. ლ. ენუქიძე, ვ. შავგულიძე, ჯ. ჯაფარიძე, საჭ. მეცნ. აკად. მაგნე, ქიმიის სერია, 1999, ტ. 25, 3-4, 192-198.
3. В.А. Климова. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.

ც. ბაგნიძე, ბ. ბველსინანი, ჯ. ბველსინანი, თ. ლეშავა, მ. მამფორია

ოქროს (III) იონების აპტივობა და ხსნარის შანგვა-ალდგენითი პოტენციალეპი ქლორიდულ სისტემებში

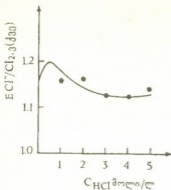
ოქროსმემცველი ნედლეულის გადამუშავების მსოფლიო პრაქტიკაში ჭერ-ჭერობით კვლავაც რჩება მათი გადამუშავება ციანიდური ხსნარებით. ამ ხსნარების მაღალი ტოქსიკურობა განაპირობებს მეცნიერთა მუდმივ ინტერესს ალტერნატიული მეთოდების დამუშავებისადმი, რათა ციანიდური მეთოდების ძირითადი ნაკლი – ეკოლოგიური საშიშროება მაქსიმალურად იქნეს შემცირებული, ხოლო ეკონომიკური მაჩვენებლები გაუმჯობესებული ან შენარჩუნებული.

ლიტერატურული წყაროების მიხედვით [1,2] მსოფლიო პრაქტიკაში ფართოდ გავრცელებული ციანიდური მეთოდის ერთ-ერთ რეალურ ალტერნატიულ მეთოდად განხილულია ნედლეულის დამუშავება ე.წ. ჰიდროქლორინაციის მეთოდით. ნაჩვენებია [3], რომ კონცენტრირებულ ქლორიდულ ხსნარებში Cl_2/Cl ელექტროდის ნორმალური პოტენციალი უფრო დადებითია (1,242 ვ), ვიდრე Au^+/Au ელექტროდისა (1,012 ვ), რაც საშუალებას იძლევა ლითონური ოქრო დაიფანგოს ხსნარში გახსნილი მოლეკულური ქლორით:

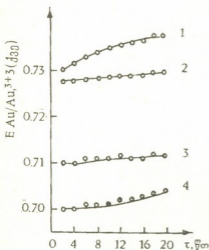


ცნობილია აგრეთვე [3], რომ სტანდარტულ პირობებში ოქროს ელექტროდის პოტენციალი 0,140 ვ-ით აღემატება ქლორის ელექტროდის პოტენციალს. რეალურ სისტემებში ამ ორი ელექტროდის პოტენციალის ისეთნაირად შეცვლა, რომ მოლეკულურმა ქლორმა დაეანგოს ლითონური ოქრო, დამოკიდებულია ხსნარში ოქროს და ქლორის იონების აქტივობაზე და Cl_2 -ის პარციალურ წნევაზე. ამიტომ Cl_2/Cl ელექტროდის მაქსიმალური ეანგვითი პოტენციალის მქონე სისტემის ძიების მიზნით შესწავლილი იქნა რამდენიმე ოთხკომპონენტური ქლორიდული სისტემა. ამ სისტემებში გამოიყენებოდა Pt-ის ანოდი, რომელზედაც გამოიყოფოდა აირადი ქლორი ელექტროლიზის შესაბამის რეჟიმში და ეანგვა-აღდგენითი (Red/Ox) პოტენციალის გაზომვა ხდებოდა ანოდური პოლარიზაციის შეწყვეტის შემდეგ დროის სხვადასხვა მონაკვეთში. პოტენციალეპი ყველა შემთხვევაში ნაჩვენებია ნაჭერი ქლორ-ვერცხლის შესადარი ელექტროდის მიმართ. უნდა აღინიშნოს, რომ Cl_2/Cl ელექტროდის პოტენციალი დახურულ ქურქულში მოთავსებულ ქლორით გაჭერებულ ხსნარში ხანგრძლივი დროის განმავლობაში (24 საათი) ინარჩუნებდა სტაბილურობას.

სურ. 1 მოტანილია $Cl_2-NaCl-HCl-H_2O$ სისტემის ეანგვა-აღდგენითი პოტენციალის დამოკიდებულება მარილმჟავას კონცენტრაციისაგან. სურათიდან ჩანს, რომ მაქსიმალური Red/Ox პოტენციალის მნიშვნელობით ხასიათდება 0,5 მ HCl-ის შემცველი სისტემა. ცხრ. 1-ში მოტანილია Red/Ox პოტენციალის დამოკიდებულება ქლორიდების ბუნებისაგან 0,5 მ HCl-ის შემცველ ხსნარებში. როგორც ცხრილიდან ჩანს ყველაზე მაღალი ეანგვა-აღდგენითი პოტენციალით ხასიათდება NaCl-ის შემცველი სისტემა.



სურ. 1. მარილმჟეავას კონცენტრაციის გავლენა Cl_2/Cl^- ელექტროდის წონასწორულ პოტენციალზე. სისტემა: H_2O-1 მ, $NaCl-X$ მ, $HCl-Cl_2$



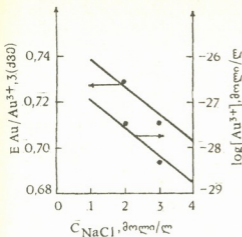
სურ. 2. ოქროს პოტენციალის ცვლილება დროში $NaCl$ -ის სხვადასხვა კონცენტრაციაზე (მოლ/ლ): 1 - 1; 2 - 2; 3 - 3; 4 - 4. სისტემა: $H_2O - X$ მ, $NaCl - 0,001$ მ, $HAuCl_4 - 0,5$ მ HCl

ქლორინაციის ერთ-ერთი ნაკლი მდგომარეობს იმაში, რომ ხსნარში ქლორიდის დაბალი კონცენტრაციის დროს მადნის მარილოვანი კომპონენტები, როგორცაა ვერცხლი და ტყვია, ვადადიან მყარ ქლორიდებში, ეკერიან მადნის ნაწილაკებს და ხელს უშლიან მათ შემდგომ გახსნას [1]. ამის თავიდან აცილება შესაძლებელია ქლორიდის მაღალი კონცენტრაციის გამოყენებით. ვინაიდან ასეთ ხსნარში წარმოიქმნება ვერცხლისა და ტყვიის ხსნადი კომპლექსური ქლორიდები. ამასთან დაკავშირებით შესწავლილ იქნა $NaCl$ -ის, $CaCl_2$ -ის და $BaCl_2$ -ის კონცენტრაციის გავლენა სისტემის ეანგვა-აღდგენით პოტენციალზე. დადგინდა, რომ 1-დან 4 მოლ/ლ-დე Cl^- კონცენტრაციის ფარგლებში აღნიშნული ქლორიდების კონცენტრაციის ცვლილება პრაქტიკულად არ ახდენს გავლენას სისტემის Red/Ox პოტენციალის მნიშვნელობაზე.

ცნობილია, რომ ოქროს გახსნის უნარი დამოკიდებულია არა მარტო სისტემის ეანგვა-აღდგენით პოტენციალზე, არამედ თვითლითონური ოქროს წონასწორულ პოტენციალის სიდიდეზე ამ სისტემაში. სურ. 2 მოცემულია ოქროს ელექტროდის პოტენციალის ცვლილება დროში $NaCl$ -ის სხვადასხვა კონცენტრაციაზე 10^{-3} მ $HAuCl_4$ -ის შემთავებულ ხსნარში. როგორც ვხედავთ ოქროს ელექტროდული პოტენციალი დროში საკმაოდ სტაბილურია და მისი რიცხობრივი მნიშვნელობები მიუთითებენ ამ სისტემაში ოქროს გახსნის თერმოდინამიკურ შესაძლებლობაზე.

სურ. 3-ზე გამოსახულია 10^{-3} მ $HAuCl_4$ -ის შემცველ ხსნარში ოქროს პოტენციალისა და Au^{III} იონების აქტივობის ცვლილება $NaCl$ -ის კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულებით. როგორც ვხედავთ $NaCl$ -ის კონცენტრაციის გაზრდით ოქროს იონების აქტივობა და შესაბამისად პოტენციალი მცირდება, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ თუ კინეტიკური დაბრკოლებები არ წარმოიშვება, ოქროს გახსნის პროცესი უნდა გაიოლდეს $NaCl$ -ის კონცენტრაციის გაზრდისას.

სურ. 4-ზე ნაჩვენებია ოქროს ელექტროდის პოტენციალის ცვლილება დროში მარილმჟეავას სხვადასხვა კონცენტრაციაზე. $NaCl$ -ის ხსნარისაგან განსხვავებით აქ პოტენციალი ნაკლებ სტაბილურობას იჩენს და პოტენციალის ცვლი-



სურ. 3. ოქროს პოტენციალისა და Au^{3+} -ის იონების აქტივობის ცვლილება ხსნარში NaCl-ის კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულებით: 1 - პოტენციალი; 2 - Au^{3+} -ის აქტივობა

ტემპში. ექსპერიმენტის შედეგი მიუთითებს იმაზე, რომ უმჯობესია გახსნის პროცესი წარიმართოს HCl-ის მაღალ კონცენტრაციაზე. მაგრამ თუ გავითვალისწინებთ სურ. 1-ის მონაცემებს, სადაც ნაჩვენებია, რომ ქლორიდული სისტემის Red/Ox პოტენციალი მაქსიმალურია 0,5 მ HCl-ის კონცენტრაციაზე, ყველა სხვა მჟავიანობის დროს სხვაობა სისტემის Red/Ox პოტენციალსა და ოქროს ელექტროდის პოტენციალს შორის უფრო ნაკლები იქნება, ვიდრე განხილულ შემთხვევაში.

აქვე უნდა აღინიშნოს რომ იმ შემთხვევაში, თუ ოქროს გახსნის სიჩქარე ლიმიტირებული იქნება აქტიური ქლორის დიფუზიით, მაშინ სისტემის Red/Ox-პოტენციალსა და ოქროს ელექტროდის პოტენციალს შორის სხვაობის აბსოლუტურ სიდიდეს არ ექნება არსებითი მნიშვნელობა და არ არის გამორიცხული, რომ ოქროს გახსნის პროცესისათვის ხელსაყრელი აღმოჩნდეს HCl-ის უფრო დაბალი კონცენტრაციებიც.

ცხრილი 1

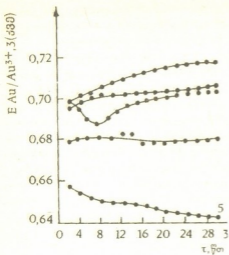
სხვადასხვა ქლორიდის შემცველი სისტემის ჟანგა-აღდგენითი პოტენციალები ვოლტებში ქლორ-ფერცხლის შესადარი ელექტროდის მიმართ
(HCl - 0,5 მ; t = 20°C)

1 მ NaCl	0,5 მ MgCl ₂	0,5 მ CaCl ₂	0,5 მ BaCl ₂
1,201	1,018	0,948	0,938

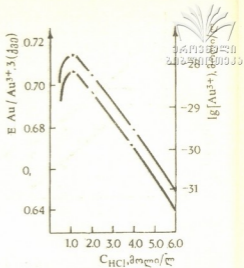
როგორც ზემოთ დავინახეთ, ოქროს ნორმალური პოტენციალი ქლორიდულ ხსნარებში გაცილებით დაბალია, ვიდრე მისი სტანდარტული პოტენციალი და უახლოვდება 1,0 ვოლტს. ვინაიდან ჟანგბადის ელექტროდის პოტენციალი pH=4-ის ქვემოთ 1,0 ვ-ზე მეტია, შესაძლებელია რეალურ სისტემებში ოქრო გაიხსნას ჟანგბადის ხარჭზეც, ისე, როგორც ეს ხდება ციანიდურ ხსნარებ-

ლებას HCl-ის სხვადასხვა კონცენტრაციაზე სხვადასხვა ტენდენცია აქვს ზოგჯერ არარეგულარული.

სურ. 5-ზე მოცემულია ოქროს აქტივობისა და პოტენციალის დამოკიდებულება HCl-ის კონცენტრაციისაგან. პოტენციალის მნიშვნელობები აღებულია ელექტროდის ხსნარში ჩაშვებიდან მე-20 წუთზე, როგორც ვხედავთ, მრუდზე შეიძინევა პოტენციალის მაქსიმუმი: მარილმჟავას კონცენტრაციის გაზრდა 0,5 მოლიდან 1,0 მოლამდე იწვევს ოქროს ელექტროდის პოტენციალისა და იონთა აქტივობის გაზრდას, ხოლო მარილმჟავას კონცენტრაციის შემდგომი გაზრდა ამ მაჩვენებლებს ამცირებს. ოქროს (III) აქტივობის აბსოლუტური სიდიდეები მიუთითებს ოქროქლორწყალბადმჟავას ანიონის მაღალ მდგრადობაზე მოცემულ სის-



სურ. 4. ოქროს პოტენციალის ცვლილება დროში HCl-ის სხვადასხვა კონცენტრაციებზე (მოლი/ლ): 1 - 0,5; 2 - 1,0; 3 - 2,6; 4 - 4,0; 5 - 5. სისტემა: H₂O - 1,0 მ, NaCl - X მ, HCl - 0,001 მ HAuCl₄



სურ. 5. ოქროს პოტენციალის და Au³⁺-ის იონების აქტივობის ცვლილება ხსნარში HCl-ის კონცენტრაციისაგან დამოკიდებულებით. 1 - პოტენციალი; 2 - Au³⁺-ის აქტივობა. სისტემა: H₂O-1,0 მ, NaCl - X მ, HCl - 0,001 მ HAuCl₄

ში. გამომდინარე ქლორიდულ სისტემებში ოქროს ელექტროდის ნორმალური პოტენციალის სიდიდიდან, E_{Au/Au^3+} იმყოფება წყლის თერმოდინამიკური მდგრადობის ზონაში [3], მაგრამ ხსნარში მოლეკულური ჟანგბადის არსებობისას უნდა მოხდეს ჟანგბადის იონიზაცია, ანუ ამ სისტემაში წონასწორობა არ უნდა დამყარდეს და ოქროს ელექტროდის პოტენციალი იქნება არა წონასწორული, არამედ კომპრომისული (კოროზიული). ამ დროს მიმდინარე შეუღლებული ჟანგვა-აღდგენითი პროცესები გამოისახება შემდეგი რეაქციებით:



ამ რეაქციების ექვივალენტური ელექტროქიმიური სისტემა ქლორიდებისათვის ჩაიწერება შემდეგნაირად:



თუ ვივარაუდებთ, რომ გამოტუტვის პროცესში ხსნარში ოქროს კონცენტრაცია არ აღემატება 1 მგ/ლ, ანუ $5 \cdot 10^{-6}$ მოლი/ლ, ხოლო წყალბადიონების აქტივობა 0,1 მოლი/ლ, ქლორიდულ სისტემაში ოქროს წონასწორული პოტენციალის მნიშვნელობისათვის შეიძლება დაიწეროს ტოლობა:

$$1,23 - 0,059pH + 0,015lgO_2 = 1,012 + 0,019lg5 \cdot 10^{-6}$$

საიდანაც შეიძლება ვიანგარიშოთ ჟანგბადის პარციალური წნევა, რომლის დროსაც ჟანგბადის ელექტროდის პოტენციალი უტოლდება ოქროს წონასწორულ პოტენციალს.

$$P_{O_2} \approx 1,15 \cdot 10^{-11} \text{ ატმ.}$$

როგორც ვხედავთ ოქროს წონასწორული პოტენციალის რეალიზაცია შე-
საძლებელია ჟანგბადის საკმაოდ დაბალ წნევაზე. ჟანგბადის უფრო მაღალ წნე-
ვაზე უნდა მოხდეს ოქროს კოროზია. როგორი იქნება კოროზიის სიჩქარე
ცალკე კვლევის საგანია.

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

შემოსულია 11.05.1999

Ц. ГАГНИДЗЕ, Г. ГВЕЛЕСИАНИ, ДЖ. ГВЕЛЕСИАНИ,
Т. ЛЕЖАВА, М. МАМПОРИЯ

АКТИВНОСТЬ ИОНОВ ЗОЛОТА (III) И ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ В ХЛОРИДНЫХ СИСТЕМАХ

Резюме

Изучено влияние концентрации HCl и NaCl, на окислительно-вос-
становительный потенциал системы $Cl_2 - NaCl - HCl - H_2O$ и электрод-
ный потенциал золота в данной системе. Выявлены условия, в которых
вероятность окислительного растворения золота газообразным хлором
является максимальной. Показана возможность окисления золота кис-
лородом воздуха в хлоридных системах.

C. GAGNIDZE, G. GVELESIANI, J. GVELESIANI,
T. LEZHAVA, M. MAMPORIA

ACTIVITY OF GOLD (III) IONS AND RED/OX POTENTIALS IN THE CHLORID SYSTEMS

Summary

The influence of HCl and NaCl concentration on Red/Ox potential of the
system $Cl_2 - NaCl - HCl - H_2O$ and electrode potential of gold in that system is
investigated. The conditions in which probability of gold oxidizing dissolu-
tion by gaseous chlorine is maximal are revealed. The opportunity of oxida-
tion of gold air oxygen in the chlorid systems is shown.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Извлечение золота из упорных руд и концентратов. Под ред. В.В. Лодейщикова, М.: Недра, 1968.
2. Техника и технология извлечения золота за рубежом (Под ред. В.В. Лодейщикова), М.: Металлургия, 1973, с. 246-252.
3. *Rene Winand*, Hydrometallurgy, 1991, 27, 285-316.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49

М.Г. ЦИНЦАДЗЕ, Э. С. ТОПУРИЯ, Г. В. ЦИНЦАДЗЕ,
 Д. А. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Р. Ш. КУРТАНИДЗЕ

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРАЗИДОВ
 ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМ
 МЕТОДОМ АМ1

Квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [1] были рассчитаны энтальпии (ΔH), потенциалы ионизации (I или ПИ), заряды на атомах (q_i), порядки связи (P_{ij}) и геометрические параметры гидразидов пиридинкарбонновых кислот.

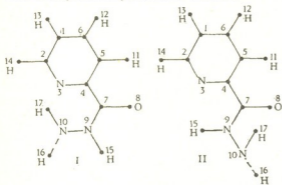


Рис.1 Рассчитанные структуры гидразида пиколиновой кислоты: I - цис-изомер; II - транс-изомер.

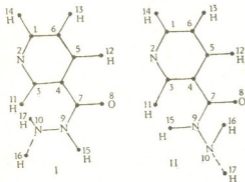


Рис.2 Рассчитанные структуры гидразида никотиновой кислоты: I - цис-изомер; II - транс-изомер.

Очевидно, что нахождение в различных положениях атома азота гетероцикла (α -, β - и γ положения) в гидразидах пиридинкарбонновых кислот должно оказывать влияние на распределение электронных плотностей на атомах и тем самым влиять на донорные способности кислорода и азотов при комплексообразовании.

Во всех случаях были рассмотрены 2 варианта расположения группы N(9)H(15) относительно карбонильной группы CO (рис. 1-3). В I варианте группа NH расположена в цис-положении относительно CO, а во II - в трансположении. Соответственно меняется своим расположением группа NH₂.

Сравнение углов связей N(9)-N(10)-H(16) и N(9)-N(10)-H(17) в обоих вариантах (табл. 1) показывает, что эти углы располагаются в интервале 109-110°, т.е. являются тетраэдрическими и,

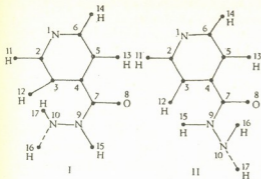


Рис. 3. Рассчитанные структуры гидралаза изоникотиновой кислоты: I - цис-изомер; II - транс-изомер.

углы $114-116^{\circ}$ вызывают сильное напряжение в системе, которая энергетически становится невыгодной. Более того, рентгеноструктурное исследование ГИНК-а [2] показало, что его структура соответствует II варианту, т.е. транс-форме NH-группы.

следовательно, азот N(10) находится в sp^3 -гибридном состоянии. Иная картина характерна для связи N(15)-H(9)-C(7) в разных вариантах. Так при цис-расположении N(9)H(15) группы (I вариант) угол вышеупомянутой связи в гидразидах колеблется в пределах $114-116^{\circ}$, а во втором варианте (транс-расположение) этот угол лежит в пределах $\approx 120^{\circ}$ (табл. 1). Для sp^2 -гибридной формы азота последний угол наиболее предпочтителен, тогда как

Таблица 1

Углы между некоторыми типами связи

Тип связи	Вариант	ГНК(α)	ГНК(β)	ГИНК(γ)
N(9)-N(10)-N(16)	I	$110^{\circ}2'$	$109^{\circ}12'$	$109^{\circ}11'$
	II	$109^{\circ}9'$	$109^{\circ}5'$	$109^{\circ}11'$
N(9)-N(10)-H(17)	I	$110^{\circ}1'$	$109^{\circ}16'$	$109^{\circ}11'$
	II	$109^{\circ}8'$	$109^{\circ}7'$	$109^{\circ}10'$
H(15)-N(9)-C(7)	I	$116^{\circ}4'$	$114^{\circ}29'$	$114^{\circ}29'$
	II	$120^{\circ}55'$	$120^{\circ}47'$	$120^{\circ}40'$

Таким образом, наши дальнейшие обсуждения будут опираться на II вариант рассчитанных структур.

Известно, что атом азота пиридинового кольца проявляет отрицательный индуктивный эффект (I-эффект) [3; с.371; 4; с.503], и поэтому атомы углерода в орто- и параположениях должны быть в большей степени обеднены зарядом, чем в метаположении [3; с.503]. Такая закономерность прекрасно подтверждается данными электронной плотности (ЭП) и зарядами q (табл. 2)

Таблица 2

Электронная плотность (ЭП) и заряды (q) атомов углерода в пиридиновом кольце (О-орто; М- мета; П-пара)

Соединение	C(1)		C(2)		C(3)		C(4)		C(5)		C(6)	
	тип	эл(г)	тип	эл(г)	тип	эл(г)	тип	эл(г)	тип	эл(г)	тип	эл(г)
ГНК(α)	М	4.157 (-0.157)	О	4.074 (-0.074)	-	-	О	4.062 (-0.062)	М	5.129 (-0.129)	П	4.104 (-0.104)
ГНК(β)	О	4.047 (-0.047)	-	-	О	4.039 (-0.039)	М	4.172 (-0.172)	П	4.037 (-0.037)	М	4.191 (-0.191)
ГИНК(γ)	-	-	О	4.080 (-0.080)	М	4.153 (-0.153)	П	4.080 (0.080)	М	4.126 (-0.126)	О	4.080 (0.080)

В табл. 3 приведены данные по электронной плотности и зарядам потенциально-донорных атомов и углерода при карбонильной группе. Как видно из таблицы, наибольшей электронной плотностью и зарядом обладает кислород карбонильной группы, что хорошо согласуется с его высокой электроотрицательностью. Представляют интерес данные по ЭП и q для атомов N(9) и N(10), которые располагаются соответственно в интервалах 5,325 (-0,325)-5,344(-0,344) и практически неизменны для N(10) 5,168(-0,168)-5,170(-0,170)

Таблица 3

Электронная плотность (ЭП) и заряды (q) потенциально донорных атомов и углерода карбонильной группы (N(9)т - азот тегетогипа)

Соединение	N(9т)	N(9)	N(10)	O(8)	C(7)
	эп(q)	эп(q)	эп(q)	эп(q)	эп(q)
ГПК(α)	5,129 (-0,129)	5,325 (-0,325)	5,170 (-0,170)	6,382 (-0,382)	3,667 (+0,333)
ГПК(β)	5,143 (-0,143)	5,344 (0,344)	5,168 (-0,168)	6,377 (-0,377)	3,667 (+0,333)
ГПК(γ)	5,116 (-0,116)	5,341 (-0,341)	5,169 (-0,169)	6,369 (-0,369)	3,667 (+0,323)

Исходя из этих данных, на первый взгляд, более предпочтительным донорным центром при комплексобразовании должен быть азот N(9) группы NH, хотя известно, что практически все комплексы, образованные с гидразидами пиридинкарбоновых кислот, если и образуют донорно-акцепторные связи с атомами азота, то предпочтение отдают азоту N(10) NH₂-группы. Кажущееся противоречие можно объяснить следующим образом. Известно, что основность аминов и их производных - это функция гибридизации орбиталей атома азота [5; С.118]. Чем выше электроотрицательность атома азота, тем в меньшей степени он проявляет основные свойства путем предоставления своей электронной пары катиону. С ростом вклада s -орбитали в гибридизацию орбиталей атомов азота в соединении повышается электроотрицательность азота, а его основность уменьшается. Ранее нами было отмечено, что азот N(10) группы NH₂ находится в sp^3 -гибридном состоянии (вклад s -орбитали-25%), а согласно данным расчета относительно азота N(9) угол C(7)-N(9)-H(15) составляет $\approx 120^\circ$, что характерно для sp^2 -гибридизации (вклад s -орбитали 33%). Т.е., несмотря на повышенную электронную плотность у NH-группы, пара электронов удерживается прочнее у N(9), чем у N(10) NH₂-группы, что и обуславливает высокую донорную способность N(10). Повышенную электронную плотность у азота NH-группы можно объяснить механизмом сопряжения по связи O(8)-C(7)-N(9), что подтверждается несколько заниженным порядком связи C(7)-O(8) ($\approx 1,721-1,737$) и завышенным - у связи C(7)-N(9) ($\approx 1,080-1,107$).

Порядок связи C(4)-C(7) приблизительно равен 1 ($\approx 0,910-0,940$), что, по-видимому, исключает заметный механизм сопряжения π -электронов пиридинового кольца с электронами O(8).

Внутримолекулярные водородные связи типа N-H...O для NH₂-группы являются довольно слабыми. Так расстояния N(10)H(17)...O(8) и N(10)H(16)...O(8) лежат в интервале 2,788-2,791 Å, что соответствует



порядку связи 0,003-0,004, тогда как для NH - группы длина водородной связи колеблется в интервале 2,793-3,192 Å, а порядок - 0,015 - 0,018. Несмотря на большое расстояние, порядок связи в 4-5 раз выше, чем у NH₂-групп. Это, вероятно, связано с плоскостным расположением атомов N(15) и O(8) и благоприятной направленностью атомных орбиталей.

Грузинский технический университет

Поступило 24.11.1999

მ. ცინცაძე, ე. თოფურია, ბ. ცინცაძე, ჯ. კერესელიძე, რ. კურტანიძე

პირიდინკარბონმჟავების ჰიდრაზიდების კვანტურ-ქიმიური კვლევა ნახევრადემპირული AM1 მეთოდით

რეზიუმე

ქვანტურ-ქიმიური ნახევრადემპირული მეთოდის AM1-ის გამოყენებით გამოთვლილ იქნა პირიდინკარბონმჟავების ჰიდრაზიდების ენერგეტიკული, ელექტრონული და სტრუქტურული მახასიათებლები. ნაჩვენებია იქნა, რომ კარბონილის ჯგუფის მიმართ NH ჯგუფის ტრანს-ფორმა ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია, ვიდრე ცის-ფორმა. გამოთქმულია მოსაზრება, რომ კომპლექსწარმოქმნის დროს დონორულ ცენტრად უპირატესობა ენიჭება NH₂ ჯგუფის აზოტის ატომს.

M. TSINTSADZE, E. TOPURIA, G. TSINTSADZE, J. KERESOLIDZE, R. KURTANIDZE

QUANTUM-CHEMICAL RESEARCH OF PYRIDINE-CARBON-ACID HYDRAZIDES USING THE SEMI-EMPIRICAL METHOD AM1

Summary

Energetic, electronic and structural characteristics of pyridine-carbon-acid hydrazides have been calculated using quantum-chemical semi-empirical method AM1. It has been shown that the trans-form of the NH group is energetically more suitable for the carbonyl group compared to the cis-form of the latter. It was supposed that α nitrogen atom of the NH₂ group has the advantage as a donor center during the complex formation.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Dewar M.J.S., Zaebish I. G., Healy E. F., Stewart J. J. P, J. Amer. Chem. Soc., 1985, 107, 13, p. 3902.
2. Jensen L. H. J. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 4663.
3. Темникова Т.Н. Курс теоретических основ органической химии, Л.: Госхимиздат, 1962, 948 с.
4. Райд К. Курс физической органической химии, М.: Мир, 1972, 515 с.
5. Хьюл Дж. Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность, М.: Химия, 1987, 696 с.



УДК 541. 49

Г. В. ЦИНЦАДЗЕ, Э. С. ТОПУРИЯ, М. Г. ЦИНЦАДЗЕ,
Х. Г. КАХИАНИ, Р. Ш. КУРТАНИДЗЕ, К. Н. ЦЕРЕТЕЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ АВ ИНИТИО МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА

Гексаметилентетрамин (уротропин, ГМТ, $C_6H_{12}N_4$) представляет определенный интерес для биохимии, благодаря его антисептическим [1] и электронодонорным свойствам [2, 3]. На основании нейтроно- и рентгенодифракционных методов исследования при комнатной температуре установлена тетраэдрическая симметрия молекулы ГМТ [4-6].

Спектр ЯМР на ядрах ^{14}N ($I=1$) монокристалла ГМТ подвержен влиянию очень большой константы квадрупольного взаимодействия (ККВ), равной 4.412 МГц при комнатной температуре [7], что, по-видимому, вызвано асимметрией электронного распределения атома из-за наличия неподеленной пары электронов.

В силу того, что молекула ГМТ обладает симметрией T_d , она характеризуется четырьмя химически эквивалентными водородоакцепторными атомами азота. Однако, как правило, только двое из них проявляют подобные свойства. В частности, поскольку фенолы являются более сильными кислотами, чем спирты, из спиртовых растворов выкристаллизовываются аддукты одноатомных фенолов в соотношении фенол: ГМТ=1:1 или 2:1, в которых ГМТ проявляет себя как моно-, так и бис-акцептором водородных связей [8-10]. Еще в ряде других исследований подтверждается преимущественно его бис-водородоакцепторная природа [11,12]. Только в одном случае было обнаружено проявление ГМТ триплетной водородоакцепторной функции [13].

Такое поведение атомов азота можно отнести за счет или понижения молекулярной симметрии ГМТ в растворах или вследствие стерических факторов, обусловленных молекулярным объемом доноров водородных связей. В первом случае следует полагать понижение симметрии ГМТ до D_{2d} , что и приводит к бис-акцепторным свойствам, а понижение до C_{3h} предвещает проявление молекулой ГМТ моно- и триплет-водородоакцепторных функций.

Все это обусловило цель настоящей работы, заключающейся в неэмпирических (ab initio) расчетах равновесной структуры ГМТ и установлении локальных минимумов на поверхности потенциальной энергии (ППЭ).

Расчеты осуществлялись с помощью PC Gamess[14] в рамках ограниченного метода Хартри-Фока (ОХФ) со встроенными базисными наборами 6-31 G, 6-311 G, 6-311++G, 6-311 G (3d,3p), 6-311 G++(3d, 3p), 6-311 G ++ (3df) и 6-31G++(d,p).



Равновесные структуры GMT были получены путем минимизации энергии с учетом T_d , D_{2d} и C_{3h} симметрий.

Выдача результатов осуществления с помощью программного обеспечения MOLDEN [15].

Равновесные геометрии GMT, которые были рассчитаны с использованием нескольких базисных наборов, приведены в табл. 1. Все структуры обладают T_d симметрией. Мы не обнаружили на ППЭ минимумов, соответствующих D_{2d} и C_{3h} симметриям. В связи с этим мы предположили, что понижение молекулярной симметрии GMT осуществляется в растворах, что, в свою очередь, требует дальнейшей проверки высказанного предположения расчетов с привлечением модели поляризованного континуума.

Таблица 1

Равновесные параметры молекулы GMT, рассчитанные на основании разных базисных наборов

Базисный набор	Длина связи, Å		Угол связи, в град.				Двугранный угол, в град.		Октапольный момент $ \mu $, -Å ³
	CN	CH	NCH	CNC	HCN	HCH	NCNC	HCNC	
6-31G	1,476	1,080	110,1	109,2	109,5	108,6	59,6	60,9	-
6-311G	1,475	1,077	110,5	109,0	109,5	108,5	59,4	61,2	-
6-311++G	1,474	1,078	110,5	109,0	109,4	108,6	59,4	61,2	4,0
6-311 G(3d,3p)	1,459	1,082	112,0	108,2	109,2	108,0	58,5	62,6	3,1
6-31G31G++(3d,3p)	1,459	1,082	111,9	108,2	109,2	108,0	58,5	62,5	3,4
6-31G++(3df)	1,459	1,084	111,8	108,3	109,2	108,2	58,6	62,3	3,3
6-31G++(d,p)	1,461	1,084	11,7	108,3	109,3	108,0	58,7	62,3	3,6
Эксперим. [3]	1,474	1,104	113,7	107,3	108	111,3	-	-	-
Эксперим. [5]	1,462	1,071	112,4	108,0	108,1	112,2	58,3	60,9	1

Сравнение рассчитанных структур с экспериментальными данными показывает, что на основе ОХФ метода с использованием усредненных значений базисного набора (6-31 ++ (d,p)) можно получить хорошее соответствие с экспериментальными результатами для геометрии GMT. Абсолютная погрешность при определении геометрических параметров тяжелых атомов составляет 0,001 Å для длин связей и 0,7⁰ - для углов между связями. Для водородных атомов абсолютные погрешности выше и соответственно составляют 0,013 Å и 4,2⁰. С возрастанием размера набора базисных функций наблюдается тенденция к возрастанию упомянутых абсолютных погрешностей для водородных атомов. Поэтому мы предположили, что такая относительно высокая погрешность для водородных атомов вызвана эффектом упаковки кристаллической решетки монокристалла GMT.

Исследование монокристалла методом ЯМР на ядрах ¹⁴N[7] показало, что размещение электрона вокруг квадрупольного ядра азота порождает большую константу квадрупольного взаимодействия (ККВ), которой сопутствует околонулевая анизотропия химического экранирования. Этот парадокс был объяснен [7] тем обстоятельством, что в основном состоянии доминирует асимметрия неподеленной пары электронов вокруг ядра атома азота, тогда как анизотропные химические сдвиги обычно возникают из-за парамагнитных вкладов нижних возбужденных

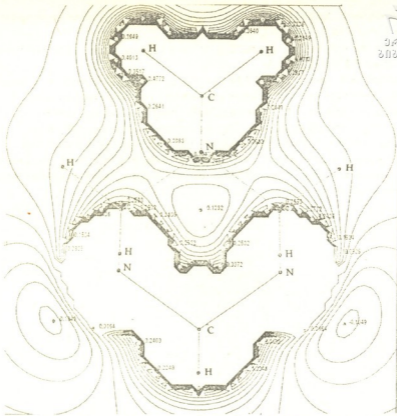


Рис.1. Карта электростатического потенциала NCN плоскости ГМТ.

уровней, обусловленных наличием sp^2 - гибридизации. Другими словами, величина ККВ может служить мерой отклонения от сферического распределения электронного блока вокруг ядра атома азота, а величина анизотропного химического сдвига - мерой отклонения от sp^3 - гибридизации. Наши расчеты согласуются с упомянутыми предположениями. К тому же, есть возможность визуального наблюдения эффектов, обуславливающих величины ККВ и анизотропии химического экранирования. Таким визуальным подтверждением sp^3 - гибридного состояния атомов азота ГМТ является представленная на рис. 1 карта электростатического потенциала для NCN плоскости. Из рисунка видно, что электронная плотность неподеленной пары электронов каждого атома азота направлена в предполагаемое расположение sp^3 - гибридизованной орбитали, что и обуславливает малое отклонение, в результате которого становится доминирующей близкая к нулю анизотропия химического экранирования. В это же самое время карта электронной плотности для той же плоскости (рис. 2) демонстрирует значительное трансаксиальное растяжение электронной плотности вокруг азота, которое, в свою

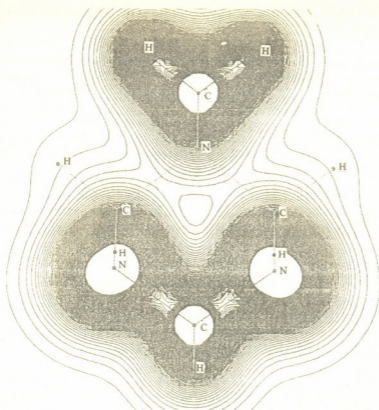


Рис.2. Карта электронной плотности NCN плоскости GMT.

очередь, порождает значительный градиент электрического поля в области азота и, как следствие, большую величину ККВ. Кроме того, такое растяжение электронной плотности каждого атома азота обуславливает ненулевой молекулярный октапольный момент GMT, тогда как дипольный и квадрупольный моменты равны нулю. Вычисленные нами величины октапольных моментов согласуются по знаку и порядку с экспериментальными оценками Бреговских дифракционных данных [6]. Такое соответствие можно считать вполне удовлетворительным, так как высшие мультиполи весьма чувствительны к малым погрешностям в волновых функциях и к изменениям в наборах базисных функций.

Другим эффективным тестом на рассчитанные равновесные структуры является изучение частот. Табл. 2 суммирует результаты проведенных нами расчетов частот и соответствующих экспериментальных оценок [16]. Расчеты проводились с использованием базисных наборов 6-31 G и 6-311G, потому что применение других более емких наборов исчерпывает дисковую емкость и требует очень больших временных затрат. Результаты оказались в хорошем соответствии с экспериментальными величинами, особенно после масштабирования. В качестве масш-

табного коэффициента мы использовали рекомендуемую величину, равную 0.89[17].



Рассчитанные и экспериментальные частоты (CM^{-1}) ИК спектров ГМТ (v-валентные; δ - деформационные; r - маятниковые; p - верные; t- торсионные колебания; сл. - слабая полоса; о- сильная; 0- очень сильная)

Тип колебания	Отнесение	631-G		6-311G		Эксперимент		
		расч.	масшт	расч.	масшт	частота	интенсивность	отнесение
F ₁	$\rho(\text{NCN})$	403,3	359	396	352	320	сл.	v ₆
E	$\nu(\text{CN})$	492,6	439	490,9	437	465	о.сл.	v ₂
F ₂	$\rho(\text{NCN})$	547,3	487	540,1	481	513	о.с.	v ₇
F ₂	$\delta(\text{CNC})$	727,7	648	727,6	648	674	о.с.	v ₈
A ₁	$\nu(\text{CN})$	842,3	750	837,1	745	780	сл.	v ₁
F ₂	$\nu(\text{CN})$	864,6	770	869,3	774	812	о.с.	маятниковое
F ₁	$\nu(\text{CN})$	1028,3	915	1031,2	918			
F ₂	$\nu(\text{CN})$	1105,4	984	1105,8	984	1007	о.с.	v ₉
E	$\delta(\text{CNC})$	1109,2	987	1113,7	991			
A ₁	$\delta(\text{CNC})$	1149,2	1023	1142,0	1016	1040	о.сл.	v ₂
F ₁	$r(\text{CH}_2)$	1160,5	1033	1164,3	1036			
A ₂	$t(\text{CH}_2)$	1307,9	1164	1316,0	1171			
F ₂	$r(\text{CH}_2)$	1381,7	1230	1381,8	1230	1240	о.с.	v ₁₀
F ₁	$t(\text{CH}_2)$	1454	1294	1465,2	1304	1332	сл.	v ₂
E	$t(\text{CH}_2)$	1475,5	1313	1484,5	1321	1354	о.сл.	v ₄
F ₁	$\rho(\text{CH}_2)$	1476,0	1314	1476,1	1314			
F ₂	$\rho(\text{CH}_2)$	1516,9	1350	1520,0	1353	1370	о.с.	верное
E	$\delta(\text{HCH})$	1639,8	1459	1633,2	1454			
F ₂	$\delta(\text{HCH})$	1653,8	1472	1646,9	1466	1438	о.с.	$\delta(\text{CH}_2)$
A ₁	$\delta(\text{HCH})$	1681,0	1496	1674,5	1490			
E	$\nu(\text{CH}_2)$	3241,4	2885	3208	2855			
F ₂	$\nu(\text{CH}_2)$	3247,0	2890	3215,3	2862	2884	о.с.	$\nu(\text{CH}_2)$
A ₁	$\nu(\text{CH}_2)$	3299,2	2905	3234,6	2879			
F ₁	$\nu(\text{CH}_2)$	3299,2	2936	3264,0	2905			
F ₁	$\nu(\text{CH}_2)$	3311,1	2947	3277,6	2917	2948	о.с.	$\nu(\text{CH}_2)$

Таким образом, нами показано, что применяя ОХФ метод и используя базисный набор даже средней емкости, можно достаточно успешно рассчитать равновесную геометрическую структуру, электронную плотность и колебательные частоты ГМТ.

Эффекты кристаллической решетки влияют только на равновесные геометрические параметры атомов водорода ГМТ.

Поверхность потенциальной энергии ГМТ в области равновесной структуры достаточно отчетливая и не прерывается локальными минимумами, соответствующими D_{2d} и C_{3h} симметриям.

ჰექსამეთილენტეტრამინის მოლეკულური სტრუქტურის ab initio კვლევა

რეზიუმე

შებლუდული ხარტრი-ფოკის მეთოდით გამოთვლილია ჰექსამეთილ-ენტეტრამინის წონასწორული გეომეტრული სტრუქტურა, ელემტრონული სიმკვრივე და რხევითი სპექტრები. ნაჩვენებია, რომ კრისტალური მესრის ეფექტი გავლენას ახდენს მხოლოდ წყალბადის წონასწორული გეომეტრიის პარამეტრებზე, ხოლო პოტენციალური ენერგიის ზედაპირი მკვეთრად წონასწორული სტრუქტურის უბანშია გამოსახული.

G. TSINTSADZE, E. TOPURIA, M. TSINTSADZE, N. KAKHIANI,
R. KURTANIDZE, K. TSERETELI

AB INITIO STUDY OF A HEKSOMETHILENTETRAMIN MOLECULE STRUCTURE

Summary

In the work an equilibrium geometric structure, electronic density and vibrational spectrum of the heksomethilentetramin are calculated by the limited Khartry-Fock method. It is shown, that the effect of a crystalline lattice exerts influence only on equilibrium parameters of hydrogen, and the surface of a potential energy is precisely selected in the field of the equilibrium structure.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства. Кишинев: Картия молдаваныяскэ, 1962, 767.
2. *Цинцадзе Г. В., Мамулашвили А. М., Демченко Л. Г.* Ж. неорганической химии, 1970, т. 15, 1, с.276.
3. *Cincadze. G. V.* В кн. Chemic Der Pseufohalogenide. Berlin VEB Deutches Verlag der Wissenschaften, 1979, p. 193.
4. *Duckworth J. A. K., Willis B. T. M., Pawley G. S.* Acta Cryst., A26, p. 263.
5. *Stevens E. D., Hope H. N.* Acta Cryst., 1993, A49, p. 685.
7. *Key Y.-S., Harbison G. S.* Magn. Reson. Chem., 1999, 37, p. 299.
8. *Tse C.-S., Wong Y.-S., Mak T. C. W.* Appl. Cryst., 1977, 10, p.68.
9. *Mak T. C. W., YuW.-H., Lam Y.-S.* Acta Cryst., 1979, B. 2370.
10. *Mahmound M. M., Wallwork S. C.* Acta Cryst., 1979, B35, p. 2370.



11. *Ferguson G., Glidwell C., Fregnuson G.* Acta Cryst. J. Organomet. Chem., 1995, 492, p. 229.
12. *Coupar P. I., Glidwell C., Fregnuson G.* Acta Cryst, 1997, B.53, p. 993.
13. *Jordan T. H., Mak T. C. W.* J. Chem. phys., 1970, 52, p. 3790.
14. PC GAMESS version 4.4, build number 1360-Alex. A. Granovsky, Moscow State University; GAMESS VERSION=18MAR 1997 from Iowa State University, M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, L. A. Boatz etc. J. Comput. Chem., 1993, 14, p. 1347.
15. MOLDEN - a package for displaying MOLEcular DENsity; G. Schaftenaar CAOS/CAMM Center Nijmegen, Toernooiveld Nijmegen The Netherlands (1991).
16. *Cheutin A., Mathieu J.*, J. Chim Phys., 1956, 53, p. 106.
17. *Peple J. A., Krishan R., Schlegel H. B.* Jnt. J. Quantum Chem. Symp, 1981, 15, p.269.

შპს 678.652

ბ. პაპაშვილი, ჯ. შერვაშიანი, ე. გუგუშვილი, ა. დოლიძე, ჯ. პაპაშვილი

ამილგოლდამილგოლი ოლიგომერების საფუძვლად ხორბლის სათესლე მასალის მრავალკომპონენტური დრაჟირებულ-კაფსულირებული პოლიმერული კომპოზიციების მიღების ტექნოლოგია

მარცვლეული კულტურების მოსავლიანობისა და წარმოების გაზრდის ეფექტურ გზას წარმოადგენს ინტენსიური ტექნოლოგიების გამოყენება, რაც დაკავშირებულია მინერალური (მცროს- და მაკროსასუქების) სტიმულატორების და სხვა საჭირო ინგრედიენტების გაზრდილი დოზით გამოყენებასთან.

ცნობილია, რომ ამონიუმის გვარჯილა, რომელიც აზოტოვანი მინერალური სასუქის სახით ძირითადად მოიხმარება რესპუბლიკის სოფლის მეურნეობაში, კარგად იხსნება წყალში და ჩაირეცხება გრუნტისა და წვიმის წყლის 7-10-მდედით (-20-25%), ქროლდება (-10-20%). ინტენსიური ტექნოლოგიების გამოყენების დროს ეს დანაკარგი, ცხადია, კიდევ უფრო დიდია. შესამჩნევი ეკონომიკური ზარალის გარდა, რაც დღევანდელ პირობებში მნიშვნელოვან ფაქტორს წარმოადგენს, იგი იწვევს გარემოს - ნიადაგის, გრუნტის წყლების, ქების, მდინარეების, წყალსატევების დაბინძურებას ნიტრატებით და ჰქმნის ეკოლოგიურ საფრთხეს. ამიტომ ეკოლოგიურად სუფთა ტექნოლოგიების შექმნამ უნდა მოგვცეს გამოყენებული აზოტოვანი სასუქების (ნიტრატების) საჰექტარო ნორმების შემცირების საშუალება, ამასთან, მარცვლოვანი კულტურების მოსავლიანობა კვლავ მაღალ დონეზე უნდა იქნას შენარჩუნებული.

როგორც ცნობილია, დღეისათვის პრაქტიკაში რეალური და სრულყოფილი რეკომენდაციები, რომლებიც ამ პრობლემის ეფექტური გადაწყვეტის საშუალებას მოგვცემდა ცნობილი არაა.

ჩვენს მიერ აღრე დამუშავებული იყო ხორბლის სათესლე მასალის მრავალკომპონენტური დრაჟირებულ-კაფსულირებული კომპოზიციის მიღების ტექნოლოგია [1]. მატრიცად გამოყენებული იყო სახამებელი, ან მელასა. დრაჟირების პროცესი ხორციელდებოდა მბრუნავ, დოლის ტიპის ამრევეში, რომლის დაბრის კუთხე ღერძის მიმართ და ბრუნვის სიჩქარე რკვეულ რდებოდა დრაჟირების პროცესში. დამუშავებული იყო ერთჯერადი და მრავალჯერადი დრაჟირების ტექნოლოგია, რომელიც გამოიყენებოდა საჭიროების მიხედვით, დრაჟირებული კომპოზიციის შედგენილობის შესაბამისად.

კაფსულირებისათვის გამოიყენებული იყო თერმოპლასტიური პოლიმერები: პოლიკარბონატები, პოლიარლიტები, პოლიურეთანები, კარბოჰაქსური პოლიმერები, მარტივი პოლიეთერები და სხვა. დრაჟირებულ კომპოზიციებში დაცული იყო მცროს- და მაკროსასუქების - ნიტრატების საჰექტარო ნორმების შემცირების ტენდენცია.

აღნიშნული ტექნოლოგიით დრაჟირება ტარდება შემდეგნაირად: მარცვალზე წინასწარ დაიტანება მატრიცა, რომელიც შეაქვთ მბრუნავ დოლის ტიპის



აპარატში, სადაც მოთავსებულია მიკრო- და მაკროსასუქების და სხვა ინტენდიენტების მექანიკური ნარევი. შემდეგი სტადია ითვალისწინებს დრაჟეტების მასალის შრობას და კაფსულირებას პოლიმერის ხსნარით ორგანული სნელში. გამხსნელის აქროლების შემდგომ დრაჟე იფარება პოლიმერის აფსკით.

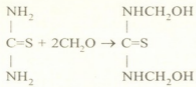
მარცვლეული კულტურების სათესლე მასალის მრავალკომპონენტიანი დრაჟირებული კომპოზიციის მიღების ტექნოლოგიის გამარტივების მიზნით დრაჟირებისათვის ჩვენს მიერ გამოყენებული იყო ამიდოალდეჰიდური ოლიგომერები, რომლებიც კატალიზატორის მოქმედებით, თერმული დამუშავების გარეშე, სტრუქტურირდებიან, ახდენენ დრაჟეში შემავალი კომპონენტების ფიქსირებას მარცვალზე და აღარ საჭიროებენ არც მარცვლის წინასწარ და არც მიღებული დრაჟეს შემდგომ კაფსულირებას.

დრაჟირება-კაფსულირების პროცესისათვის კარბამიდოფორმალდეჰიდური ოლიგომერების გამოყენება გაპირობებული იყო იმ ვარემოებით, რომ, როგორც ცნობილია, ისინი ფაქტურად წარმოადგენენ ხანგრძლივად მოქმედ სასუქებს, მთლიანად შეიწოვებიან მცენარის მიერ და ბალასტის სახით ნიადაგში არ რჩებიან, ე.ი. ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქტებს წარმოადგენენ. ამასთან ერთად, მათი გამოყენება იძლევა ორი სტადიის - დრაჟირებისა და კაფსულირების ერთდროულად ჩატარების საშუალებას, რაც ძლიერ მოსახერხებელია და ეკონომიურად ხელსაყრელი. ამასთან, გამოირიცხება კაფსულირებისათვის ორგანული გამხსნელის გამოყენების საჭიროება.

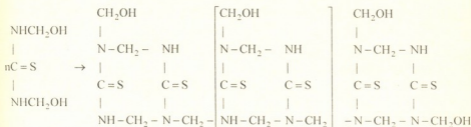
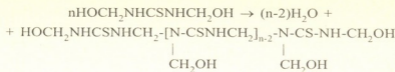
კვლევების შემდგომმა განვითარებამ შესაძლებელი გახადა დრაჟირება-კაფსულირებისათვის თიოშარდოვანას გამოყენება. თიოშარდოვანაში გოგირდის არსებობა განაპირობებს მატრიცის ფუნქციონირების თვისებებს. ამავე დროს, ოლიგომერი ხასიათდება გაზრდილი ჰიდროფობობით, რაც მნიშვნელოვნად ზრდის დრაჟეს შედეგობას ნიადაგში გრუნტისა და წვიმის წყლების მოქმედების მიმართ.

პოლიმერული კომპოზიცია მზადდება შემდეგნაირად: მარცვალს წინასწარ ამუშავებენ ამიდოალდეჰიდური ოლიგომერის ხსნარით. კატალიზატორის როლს ასრულებს მაკროსასუქი. დოლის ტიპის ამრეში ათავსებენ მიკრო- და მაკროსასუქებს და სხვა საჭირო ინგრედიენტების მექანიკურ ნარევს და იქვე შეაქვთ ამიდოალდეჰიდური ოლიგომერით დამუშავებული მარცვალი. შერევა გრძელდება დრაჟეს წარმოქმნამდე, რისთვისაც საჭიროა დაახლოებით 10-15 წუთი. მიღებული დრაჟე შრება თერმული დამუშავების გარეშე. ოლიგომერის სტრუქტურირების შედეგად დრაჟე იძენს მექანიკურ სიმტკიცეს.

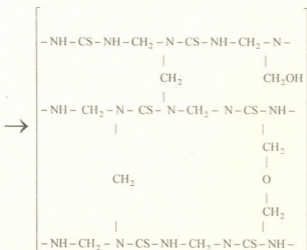
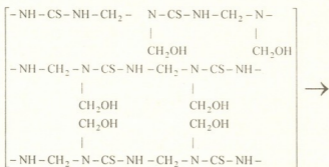
ქვემოთ მოტანილია სქემა, რომლის მიხედვითაც ხორციელდება ოლიგომერების სინთეზი. პირველ ეტაპზე წარმოიქმნება დიმეთილოლთიოკარბამიდი:



დიმეთილოლთიოკარბამიდიდან შეიძლება წარმოიქმნას როგორც ხაზოვანი, ასევე ციკლური რგოლების შემცველი ოლიგომერები, რომლებიც გამოიყენებიან მატრიცებად დრაჟირებისათვის (2):



კატალიზატორის მოქმედებით დრავეში ხდება ოლიგომერების სტრუქტურირება:



მაგალითი: ამიდოალდეჰიდურ ოლიგომერში ამოვლებულ მარცვალს 2,2 კგ რაოდენობით ათავსებენ დოლის ტიპის ამრევეში და უმატებენ ნარევის, რომელიც შეიცავს 0,75 კგ ამოფოსს, 0,35 კგ ამონიუმის გვარჯილას და მიკროელემენტებს H_3BO_3 , $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ და $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 0,0015 კგ თითოეულს, 0,002 გ ზრდის სტიმულატორს CTP -ს და ფუნგიციდს 2,2 გ რაოდენობით. დრაჟირების პროცესი გრძელდება 10–15 წუთს. მიღებული დრაჟე შრება თბილი ჰაერის ($30-35^{\circ}C$) ნაკადში.

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

შემოსულია 14.06.1999

Г.Ш. ПАПАВА, К.Г. ЭБРАЛИДЗЕ, Э.Д. ГУГАВА,
А.В. ДОЛИДЗЕ, К.Р. ПАПАВА

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ДРАЖИРОВАННЫХ КАПСУЛИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОСЕВНОГО МАТЕРИАЛА ПШЕНИЦЫ НА ОСНОВЕ АМИНОАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Резюме

С целью упрощения технологии получения многокомпонентных дражированных композиций посевного материала зерновых культур используются аминокальдегидные, в частности тиомочевино-формальдегидные олигомеры, которые под действием катализатора без термической обработки структурируются и обеспечивают фиксирование компонентов, входящих в состав драже, на зернах, не требуя последующего капсулирования полученных драже, что позволяет проводить две операции в одну стадию. При этом исключается необходимость использования органических растворителей для капсулирования.

G. PAPAVA, K. EBRALIDZE, E. GUGAVA, A. DOLIDZE, K. PAPAVA

TECHNOLOGY OF PRODUCTION MULTI-COMPONENT GRANULAR PELLETED POLYMER COMPOSITIONS OF SEED MATERIAL OF GRAIN CROPS ON THE BASIS OF AMINOALDEHYDE OLYGOMERS

Summary

Aminoaldehydes, thiourea formaldehyde oligomers, in particular, were used to simplify the technology of production of multi-component granular pelleted polymer compositions of seed material of grain crops. They are

formed and provide fixation of components in the granular pellet on the corn, in the presence of catalyst and without heating.

The resulted granular pellets do not need encapsulation, which one to perform two operations at a single stage and it is not necessary to use organic solvents.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. სსრკ საავტ. მოწმობა №1428232 გსკი А 01 С/06.
2. *А.Ф. Николаев*. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1964, 1, с. 383.

УДК

В. В. ХАХНЕЛИДZE, Д. К. ИОСЕЛИАНИ, Г. С. ЧХЕИДZE,
Т. Г. КУРЦИКИДZE

АЛКИЛИРОВАНИЕ РЕЗОРЦИНА ИЗОПРОПИЛОВЫМ И ГЕКСАЛОВЫМ СПИРТАМИ

Реакции алкилирования фенола и крезола олефинами и спиртами были исследованы нами в предыдущих работах [1-2]. В вышеуказанных реакциях наилучшими из испытанных нами катализаторов оказались образцы, приготовленные модифицированием природного алюмосиликата гумбрина и синтетического цеолита KL раствором хлористого алюминия и церия. Преимуществом этих катализаторов является также и то, что они не вызывают загрязнения окружающей среды ни в процессе их приготовления, ни в процессе применения.

Настоящая работа посвящена алкилированию резорцина изопропиловым и гексилловым спиртами в присутствии этих катализаторов.

Известно, что алкилрезорцины находят большое применение в медицине; их селективному получению уделяется большое внимание [3-4].

В данных опытах наибольшей активностью выделялся катализатор, полученный четырехкратной обработкой гумбрина 0,6 н раствором хлористого алюминия.

Аналогично предыдущим реакциям для нахождения оптимальных условий изучалось влияние температуры опытов, отношения реагирующих компонентов, продолжительности времени реакции на выход алкилрезорцинов.

Реакцию алкилирования резорцина изопропиловым и гексилловым спиртами проводили в паровой и жидкой фазах.

Алкилирование в жидкой фазе проводили в трехгорлой колбе с мешалкой, а в паровой фазе - в проточной установке со стационарным слоем катализатора. Реактором служила кварцевая трубка диаметром 20 мм, куда загружали гранулированный катализатор (50мл).

Анализ состава алкилатов проводился хроматографическим и ИК-спектральными методами.

В алкилатах, полученных алкилированием резорцина изопропанолом в жидкой фазе, с повышением температуры опытов от 80° до 220°С увеличивается количество моно- и диалкилрезорцинов от 2,6 масс. % до 6,1%. Реакция в основном протекает с образованием эфиров, наибольшее содержание которых составляет 15,3% при 120°С и мольном соотношении резорцин: спирт - 1:2; продолжительность опыта 4 часа. Увеличение мольного отношения от 1:2 до 1:3 почти не влияет на выход монозамещенных изомеров, тогда как количество дизамещенных резорцинов рас-

тет почти вдвое (от 1,1 до 2,4%). Рост времени опыта от 4 до 15 часов также способствует увеличению выхода диалкилрезорцина (4,5%) и трипропилрезорцина (3,6%) (табл. 1).



Таблица 1

Условия и результаты алкилирования резорцина изопропиловым спиртом в жидкой фазе, на модифицированном гумбрине

Температура опыта, °С	Продолжительность опыта, ч	Молярное соотношение резорцин: изопропанол	Состав алкилата (масс. %)						
			4-пропилрезорцин	2,4-дипропилрезорцин	трипропилрезорцин	резорцин	1,3-дипропил-оксбензол	3-пропеноксифенол	неидентифицируемый спирт
80	4	1:2	2,1	0,5	-	78,8	7,3	8,1	3,1
100	4	1:2	3,4	1,1	-	75,5	8,4	7,6	4,0
120	4	1:2	4,5	1,6	-	73,8	9,1	6,2	4,8
80	4	1:3	2,0	1,0	0,5	76,5	8,0	8,6	3,4
100	4	1:3	3,2	1,5	0,9	72,9	8,8	7,5	5,2
120	4	1:3	3,0	2,4	1,6	72,1	7,3	6,1	5,6
120	10	1:3	3,0	3,5	2,7	73,5	7,5	4,8	5,0
120	15	1:3	2,8	4,5	3,6	70,7	7,0	4,2	7,2

При алкилировании резорцина изопропиловым спиртом в паровой фазе в оптимальных условиях опытов (при 350-400°C, соотношении резорцин: спирт - 1:2, объемной скорости подачи 0,3 ч⁻¹) количество моноалкилрезорцина почти в 4 раза больше (21,9) по сравнению алкилированием в жидкой фазе. Помимо этого в алкилате увеличивается степень превращения резорцина и содержание ди- и тризамещенных резорцинов составляет соответственно 9,5 и 6,6%. Также растет выход соответствующих эфиров (табл. 2). Дальнейшее увеличение соотношения компонентов способствует росту выхода ди- и три- алкилрезорцинов (14,1 и 10,2%); соответственно уменьшается количество эфиров (почти вдвое).

Как известно, увеличение молекулярного веса аликилирующего агента положительно сказывается на процессе алкилирования. Нами для сравнения был использован гексилловый спирт. Если при алкилировании изопропанола в оптимальных условиях в жидкой фазе (120°, 1:2, 4ч) выход моноалкилрезорцина составляет 6%, то в случае с гексанолом содержание вторгексилрезорцина доходит до 19,2%.

В проточной системе (в паровой фазе) выход моногексилрезорцина при 350°C составил 25,5%. Соответственно увеличивается также и выход дивторгексилрезорцина (12,8%; табл.3).

Если при алкилировании резорцина изопропанола в проточной системе оптимальной температурой является 400°C, то в случае гексанола 300-350°C. Указанное различие, вероятно, вызвано тем, что выше 350°C гексанол претерпевает более сложные превращения из-за реакции крекинга и изомеризации исходного скелета.

Условия и результаты алкилирования резорцина изопропиловым спиртом в паровой фазе на модифицированном гумбрине $\text{Vob.}-0,3 \text{ ч}^{-1}$

Температура опыта, °С	Мольное соотношение резорцин: изопропанол	Состав алкилата (масс. %)						
		4-пропилрезорцин	2-4-дипропилрезорцин	трипропилрезорцин	резорцин	1,3-дипропилоксибензол	3-пропилоксифенол	идентифициров.
250	1:2	5,5	2,1	2,0	59,0	11,3	15,6	4,5
300	1:2	7,3	2,2	2,0	54,3	14,7	13,2	6,3
350	1:2	12,5	3,3	2,7	46,5	17,5	10,0	7,8
400	1:2	15,8	5,4	3,5	45,0	13,2	8,1	9,0
350	1:3	13,7	7,7	4,9	43,7	10,1	6,8	8,1
400	1:3	21,9	9,5	6,6	39,3	7,5	5,1	10,1
350	1:4	19,1	11,3	8,5	37,4	9,0	5,5	9,3
400	1:4	16,3	14,1	10,2	37,7	6,2	5,0	10,5

Таблица 3

Условия и результаты алкилирования резорцина n-гексанолам в паровой фазе, на модифицированном гумбрине $\text{Vob.}-0,2 \text{ ч}^{-1}$

Температура опыта, °С	Мольное соотношение резорцин: изопропанол: спирт	Состав алкилата (масс. %)						
		4-вторексенрезорцин	вторексенрезорцин	тривторексенрезорцин	1,3-дिवторгексоксибензол	3-вторексеноксифенол	резорцин	идентифициров.
250	1:2	15,3	5,2	2,8	12,1	18,1	41,6	5,0
300	1:2	22,8	9,0	3,2	15,0	16,7	27,2	6,3
350	1:2	25,5	12,8	4,0	18,3	11,7	21,2	7,5
400	1:2	20,2	15,3	4,8	15,2	9,0	28,5	7,5
450	1:2	17,7	17,2	5,6	10,6	8,5	33,2	7,2

С повышением температуры выход эфиров значительно понижается, хотя их общее содержание в алкилате составляет приблизительно 20%. Вероятно, часть эфиров по ходу реакции превращается в алкилрезорцины.

По полученным результатам можно предположить, что образование алкилатов и эфиров происходит одновременно, параллельно.

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

Поступило 28.12.1998

რ ე ზ ი უ მ ე

ჩატარებულ იქნა რეზორცინის ალკილირება იზოპროპანოლით და გექსანოლით, აირად და თხევად ფაზაში. ბუნებრივი გუმბრინის, სინთეზური ცეოლით KL-ის და მათი Al-ით და Ce-ით მოდიფიცირებული ფორმების თანაობისას.

აღნიშნულ რეაქციებში შედარებით მაღალი აქტივობით გამოირჩეოდა ალუმინის ქლორიდით მოდიფიცირებული გუმბრინის კატალიზატორი. აირად ფაზაში, ოპტიმალურ პირობებში მონო-, დი- და ტრიპროპილრეზორცინის გამოსავალი -5-ჯერ აღემატება აღნიშნული ნივთიერების გამოსავალს თხევად ფაზაში.

გექსანოლით რეზორცინის ალკილირებისას გექსილრეზორცინის გამოსავალი კიდევ უფრო მატულობს. ასევე იზრდება შესაბამისი ეთერების გამოსავალიც იზოპროპანოლით ალკილირების რეაქციასთან შედარებით. ტემპერატურის მომატებით ეთერების გამოსავალი მცირდება. სავარაუდოა, რომ ამ დროს ადგილი აქვს ეთერების გარდაქმნას მონო-, დი- და ტრიგექსილრეზორცინში.

V. KHAKHNELIDZE, D. IOSELIANI, G. CHKHEIDZE,
T. KURTSIKIDZE

RESORCIN ALKYLATION WITH PROPYL AND ISOPROPYL ALCOHOLS

Summary

The reaction of resorcin with isopropyl and gexil alcohols was carried out in vapour and liquid phases, in the presence of gumbrine natural aluminosilicate, synthetic zeolite KL and their Al and Ce modified forms.

In the reactions mentioned above, the most active one was the gumbrine catalyst modified with aluminum chloride. The yield of mono-, di- and tripropylresorcine solution in the vapour phase in optimal conditions is -5 times bigger than the yeild of the same substance for the reaction in the liquid phase.

During the resorcine alkylation the yeild of gexilresorcine increases further. The yeild of corresponding ethers also increases compared with alkylation reactions with izopropanol. With temperature increase the ether yeild decreases. We can suppose that this is a result of transformation of ethers into gexilresorcines.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. არეშიძე X.И., ჩივაძე G. O., ხახნელიძე B. B., Сообщ. АН ГССР, 1983, т.111, 3. 517-519.
2. არეშიძე X.И., ჩივაძე G. O., ხახნელიძე B. B., Балахишвили Л.И. Нефтехимия, 1977, т. 17, 6, с. 854-857.
3. Абдурасулева А. P., Юсупов А. Ю., Магруппова Л.О. Узбек. хим. ж., 1968, 5, с.37-41.
4. Зилкина К. И., Котова Г. Г. Нефтепереработка и нефтехимия, 1969, 8, с.33.



შპს 541.128.3:542.943.7

ც. ნასყიფაშვილი, ღ. იოსელიანი, ე. კვანთალიანი, ძ. სარაჯიშვილი

4-პიკოლინის კატალიზური გარდაქმნა გუმბრინის და X ტიპის სინთეზური ცეოლითის მოდიფიცირებაში ფორმების თანაობისას

როგორც ცნობილია, 4-პიკოლინის ქანგვითი ამონოლიზის პროდუქტს წარმოადგენს 4-ციანპირიდინი, რომელიც გამოიყენება იზონიკოტინმეჯვის მისაღებად. ამ უკანასკნელის ბაზაზე მზადდება ტუბერკულოზის საწინააღმდეგო პრეპარატების მთელი ჯგუფი [1,2].

ალკილარომატული ნახშირწყალბადების ქანგვითი ამონოლიზის რეაქციაში მალალი აქტივობა გამოავლინეს ბუნებრივი ალუმოსილიცატის გუმბრინის (საქართველოს სოფელ გუმბრის საბადო) და X ტიპის სინთეზური ცეოლითის ბაზაზე მომზადებულმა კატალიზატორებმა [3,4], რის საფუძველზეც 4-პიკოლინის ქანგვითი ამონოლიზის რეაქციისათვის გამოყენებული იყო ვანადიუმის პენტოქსიდი დაფენილი გუმბრინზე და X ტიპის სინთეზური ცეოლითი რკინისა და ქრომის ბიკათიონური ფორმის კატალიზატორები.

აღნიშნულ რეაქციაში საწყის ნივთიერებად აღებული 4-პიკოლინი გამოხდის შემდეგ ხასიათდებოდა შემდეგი ფიზიკური კონსტანტებით: ღ. ტემპერატურა 140°C ; d_4^{20} -0,9598; n_D^{20} -1,5015.

კატალიზატორი - (10% V_2O_5 დაფენილი გუმბრინზე) მომზადდა შესაბამისი რაოდენობის ოქსიდის მექანიკური შერევით სარჩულთან, ხოლო ბიკათიონური ფორმის ცეოლითური კატალიზატორი FeCrNaX - იონმიმოცვლის მშრალი მეთოდით [5]. რკინისა და ქრომის პროცენტული შემცველობა კატალიზატორებში, შესაბამისად, შეადგენს 3,64 და 1,15%-ს. კატალიზატორი V_2O_5 / გუმბრინი ხასიათდებოდა 47 მ³/გ ხვედრითი ზედაპირით და 1,62 კგ/მმ მექანიკური სიმტკიცის კოეფიციენტით.

კატალიზატორების თერმოგრაფიული გამოკვლევა ჩატარებულია MOM ფირმის OD-102 მარკის დერივატოგრაფზე, ხოლო კრისტალური სტრუქტურის შესწავლა - რენტგენოგრაფიული მეთოდით YPC-55¹ დანადგარზე.

ცდები ტარდებოდა ნაკადურ სისტემაში, კვარცის რეაქტორში, რომელიც აღჭურვილი იყო მიმწოდებლით და მაცივრის მიმღებით. ცდების ტემპერატურა იცვლებოდა 350 - 450°C ინტერვალში და ისაზღვრებოდა პარალელურად თერმომეტრით და თერმოწყვილით. კატალიზატების ანალიზი ტარდებოდა ქრომატოგრაფიულად.

როგორც მოსალოდნელი იყო, V_2O_5 / გუმბრინი კატალიზატორის თანაობისას 4-პიკოლინის ქანგვითი ამონოლიზის რეაქციის ძირითად პროდუქტს წარმოადგენს 4-ციანპირიდინი, საწყისი ნაერთის ღრმა დაქანგვის შედეგად წარმოიქმნება ნახშირბადის ოქსიდები: CO_2 -0,42 მოლი/მოლი; CO -1,4 მოლი/მოლი, ფრამენტების ქანგვითი ამონოლიზით კი - 0,15 მოლი/მოლი ციანწყალბადმეჯვა.

მონაცემებიდან (ცხრ. 1) ჩანს, რომ ტემპერატურის მომატებით იზრდება 4-პიკოლინის კონვერსია 60,1-დან 65,6%-მდე. ამასთან, მატულობს 4-ციანპიკოლინის გამოსავლიანობა კატალიზატში, რაც გატარებული 4-პიკოლინის მართ შეადგენს 50,1%, ხოლო გარდაქმნილის მიმართ 76,2%.

ცხრილი 1

4-პიკოლინის ქანვეითი ამონოლიზის რეაქციის შედეგები
(კატალიზატორი - 10% V_2O_5 /გუმბრინი; 4-პიკოლინის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარე 0,1 სთ⁻¹; მოლური თანაფარდობა 4-პიკოლინი: $NH_3:O_2:H_2O=1:5:10:2$)

ცხის ტემპერატურა, °C	4-პიკოლინის კონვერსია, %	4-ციანპიკოლინის გამოსავლიანობა გატარებული 4-პიკოლინის მიმართ, %	4-ციანპიკოლინის გამოსავლიანობა გარდაქმნილი 4-პიკოლინის მიმართ, %	კატალიზატის შედეგნილობა, %				
				4-პიკოლინი	4-ციანპიკოლინი	იზონიკოტინალდეჰიდი	იზონიკოტინმევა	არაიდენტიფიცირებული
370	60,1	40,8	66,1	38,2	34,0	12,8	10,2	4,8
400	64,8	45,3	70,3	35,2	39,5	11,2	10,3	3,8
450	65,6	50,1	76,2	34,4	43,2	9,8	8,1	4,5

იმავე კატალიზატორზე, ამიაკის გარეშე, 4-პიკოლინის ქანვეის რეაქციაში ძირითადად წარმოიქმნება ქანვბადშემცველი ნაერთები: იზონიკოტინალდეჰიდი და იზონიკოტინმევა, რომელთა რაოდენობა კატალიზატში შეადგენს, შესაბამისად, 27,4 და 17,0%. ამ რეაქციაში 4-პიკოლინის გარდაქმნის ხარისხი აღწევს მხოლოდ 44,8% (ცხრ. 2).

ცხრილი 2

4-პიკოლინის ქანვეის რეაქციის შედეგები
(კატალიზატორი - 10% V_2O_5 /გუმბრინი; 4-პიკოლინის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარე 0,1 სთ⁻¹; მოლური თანაფარდობა 4-პიკოლინი: $O_2:H_2O=1:10:2$)

ცხის ტემპერატურა, °C	4-პიკოლინის კონვერსია, %	კატალიზატის შედეგნილობა, %			
		4-პიკოლინი	იზონიკოტინმევა	იზონიკოტინალდეჰიდი	პიკოლინი
350	27,3	61,3	12,5	21,2	3,0
400	43,4	57,3	18,8	24,3	2,6
450	44,8	53,2	17,0	27,4	2,4

$CrNaX$ ცეოლითში რკინის კათიონის შეყვანა [4] ზრდის მის კატალიზურ თვისებებს ქანვეითი ამონოლიზის რეაქციის პირობებში. ადგილი აქვს კონვერსიისა და ნიტრილის გამოსავლიანობის გაზრდას, ამასთან, იზრდება კატალიზატორის აქტივობის სტაბილურობაც. ამდენად, გარკვეულ ინტერესს წარმოადგენდა X ტიპის სინთეზური ცეოლითის მოდიფიცირებული ბიკათიონური ფორ-

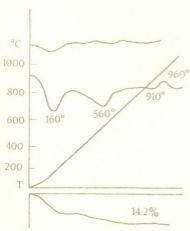
მის FeCrNaX კატალიზატორის გამოცდა 4-პიკოლინის ქანვეითი ამონოლიზის რეაქციაში. მიღებული შედეგებიდან (ცხრ. 3) ჩანს, რომ ადგილი აქვს ნაწილობრივ კრეკინგს, რაზედაც მიუთითებს რეაქციის პროდუქტებში მცირე ნაწილობით 1,3% პირიდინის არსებობა. იზონიკოტინმეავის ნიტრილის გამოსავლიანობა ვანადიუმის ოქსიდის შემცველ კატალიზატორთან შედარებით მცირეა და აღწევს გატარებული 4-პიკოლინის მიმართ 40,6%, ხოლო გარდაქმნილის მიმართ 68,0%.

ცხრილი 3

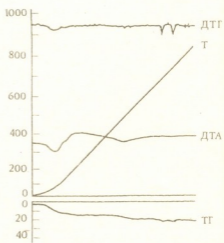
4-პიკოლინის ქანვეითი ამონოლიზის რეაქციის შედეგები
(კატალიზატორი - FeCrNaX; 4-პიკოლინის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარე 0,1 სთ⁻¹;
მოლური თანაფარდობა 4-პიკოლინი: NH₃:O₂:H₂O=1:5:10:2)

ცდის ტემპერატურა, °C	4-პიკოლინის კონცენტრაცია, %	4-ვანადიუმის გამოსავლიანობა გატარებული 4-პიკოლინის მიმართ, %	4-ციანპირიდინის გამოსავლიანობა გარდაქმნილი 4-პიკოლინის მიმართ, %	კატალიზატის შედეგნილობა, %					
				4-პიკოლინი	4-ციანპირიდინი	იზონიკოტინადადექილი	იზონიკოტინმეავა	პირიდინი	არაიდენტიფიცირებული
350	44,8	31,6	46,5	48,2	28,1	10,2	8,0	0,6	4,9
375	48,0	34,4	57,0	47,0	33,1	9,1	5,2	1,3	4,3
400	50,0	40,6	68,0	45,0	38,5	7,1	3,4	0,9	5,1

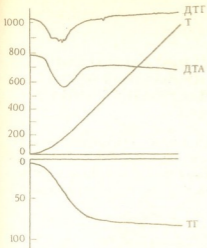
როგორც ჩანს, 4-პიკოლინის ქანვეითი ამონოლიზის რეაქციაში V₂O₅/გუმბრინი ხასიათდება მეტი აქტივობით და სელექტიურობით, ვიდრე FeCrNaX ცეოლითური კატალიზატორი.



სურ. 1. პუნვბრივი ალუმოსილიცატის-გუმბრინის დერევატოგრაფა



სურ. 2. V₂O₅ დაფენილი გუმბრინზე კატალიზატორის დერევატოგრაფა



სურ. 3. FeCrNaX ცეოლითური კატალიზატორის დერივატოგრაფია

CrNaX კატალიზატორი თერმოგრაფიულად ანალოგიურია ცეოლიტის საწყისი ფორმისა, წყლის შემცველობა შეადგენს 26,7-30,6%. წყლის მთავარი ნაწილი იყარგება ენდოთერმული რეაქციის განმავლობაში. FeCrNaX კატალიზატორში წყლის დანაკარგი მიდის ორ ერთმანეთთან ახლოს მდგომ ინტერვალში.

ენდოთერმული ეფექტის გაორება მიუთითებს ამ ნიმუშში დეჰიდრატაციის პროცესის უთანაბრობაზე, რაც დაკავშირებულია ცეოლიტის კარკასში სხვადასხვა კათიონების არსებობით.

DTA მრუდზე 980^o ტემპერატურაზე შეიმჩნევა სუსტად გამოხატული ექსოთერმული ეფექტი, განპირობებული ცეოლიტის კრისტალური მესრის ნაწილობრივი რღვევით.

რეაქციამდე და რეაქციის შედეგად ცეოლიტის ნიმუშების რენტგენულმა ანალიზმა არ აჩვენა კრისტალური სტრუქტურის რღვევა. მეორე კათიონის შეყვანისას კი დებაეგრამებზე შეიმჩნევა ინტენსიურობის ცვლილება და ქრება ზოგიერთი ხაზი, რაც მიუთითებს ცეოლიტის კრისტალური სტრუქტურის ნაწილობრივ ცვლილებაზე და თანხვედრაშია თერმოგრაფიული ანალიზის შედეგებთან.

კატალიზატორების თერმოგრაფიული გამოკვლევების შედეგები მოტანილია ცხვენულ რათეზე 1,2,3. კატალიზატორების ნიმუშები შესწავლილი იყო 1000^oC დინამიურ პირობებში. გუმბრინის DTA მრუდზე შეიმჩნევა სამი ენდოთერმული ეფექტი 60, 560 და 910^oC-ზე. წყლის საერთო დანაკარგი შეადგენს 14,2%. პირველი ეფექტის ზღვრებში იყარგება ადსორბციული წყალი. მეორე ენდოთერმული ეფექტი ტემპერატურულ ინტერვალში სპარბობს სტრუქტურული წყლის გამოყოფა. მესამე დაკავშირებულია გადაჯგუფებებთან თიხოვანი მინერალების ფენებში.

V₂O₅/გუმბრინის კატალიზატორის თერმოგრამაზე ჩანს, რომ მოდიფიცირება მკვეთრად არ აისახება გაცხელების მრუდებზე. გუმბრინზე V₂O₅-ის დამატება ამცირებს წყლის შემცველობას 12,8%-ით.

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

შემოსულია 28.12.1998

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ 4-ПИКОЛИНА
В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ
ГУМБРИНА И СИНТЕТИЧЕСКОГО ЦЕОЛИТА ТИПА X**

Резюме

В реакции окислительного аммонолиза 4-пиколина исследованы катализаторы 10% V_2O_5 , нанесенные на гумбрин и FeCrNaX. Основным продуктом реакции является 4-цианпиридин, выход которого в катализате, соответственно, достигает 43,2 и 38,5%, что на пропущенный 4-пиколин составляет 50,1 и 40,6%.

TS. NASKIDASHVILI, D. IOSELIANI, E. KVANTALIANI,
K. SARADJISHVILI

**CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF 4-PYCOLINE
IN THE PRESENCE OF MODIFIED FORMS OF GUMBRINE
AND SYNTHETIC ZEOLITE OF X TYPE**

Summary

In the ammoneoperoxidation reaction of 4-pycoline the 10% V_2O_5 catalysts on gumbrine and FeCrNaX have been studied. The main product of reaction is 4-cianpiridine. Its yield in the catalysate reaches accordingly 43.2 and 38.5%, which is 50.1 and 40.6% 4-pycoline.

წიგნობის რეზიუმე - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Суворов Б.В., Толмачева Т.П., Афанасьева Т.А., Воробьев П.Б. Кинетика и катализ 1987, 28, 2, 392.
2. Любарский А.Г., Горелик А.Г., Сальникова О.Н., Глухова Р.Г., Малыгин Е.Н., Грובהва М.Н. Нефтехимия, 1978, 18, 3, 997.
3. Арешидзе Х.И., Чивадзе Г.О., Наскидашвили Ц.И. Сообщ. АН ГССР, 1974, 76, 1, 89.
4. Арешидзе Х.И., Чивадзе Г.О., Наскидашвили Ц.И., Хахелидзе В.В. Нефтехимия, 1977, 57, 1, 137.
5. Цицишвили Г.В., Авалиани К.Е., Адолашвили М.Т., Коридзе З.И., Ахвледiani P.A., Чхеидзе С.С. В сб.: Адсорбционные, хроматографические и каталитические свойства цеолитов. Тбилиси: Мецниереба, 1972, с. 73.

К. Г. ДЖАПАРИДZE, З. М. ЭЛАШВИЛИ, Л. В. ДЕВАДZE,
Н. О. СЕПАШВИЛИ

РОЛЬ ХОЛЕСТЕРИНОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ОБРАЗОВАНИИ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ St ФАЗЫ

Известные на сегодняшний день жидкокристаллические (ЖК) системы - суть спиральные структуры, селективно отражающие свет. Такие системы при ортогональном падении света отражают не более 50% падающего излучения. Мы наблюдали в некоторых ЖК смесях образование новой фазы (St), полностью отражающей свет любой поляризации (рис. 1). Исследования [1,2] показали, что St фаза, помимо полного

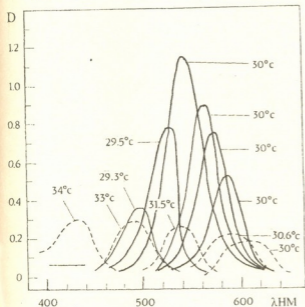


Рис. 1. Холестерилолеат: холестерилпеларгонат (1:1)+2,5%. р-этокси - L - ментилцинамат; - - - - Ch фаза; — - - - St фаза (При 30°C формирование St фазы за 10 мин).

смесях при добавлении веществ с объемными молекулами. St фаза является промежуточной между холестерической и смектической фазами, но отличается от известных в этой области TGB фаз [3,4].

Для выявления матриц, образующих St фазу, были исследованы смеси ряда холестерилалканоатов $C_nH_{2n+1}COO$ Хол., $n=1-9,11, 13, 17$ с холестерилолеатом и различные добавки. В изученных композициях первые пять членов холестерилалканоатов St фазу не образуют, а в холесте-

отражения света, обладает отличающимися от холестерической фазы поляризационными характеристиками. В частности, холестерическая фаза отражает циркулярно поляризованный свет, совпадающий со знаком спирали; St фаза же отражает циркулярно поляризованный свет с изменением знака направления поляризации и не обладает свойством вращения плоскости поляризации, характерной для спиральных ЖК систем. Мы считаем, что St фаза имеет своеобразную спиральную структуру. Образование St фазы наблюдали в термочувствительных ЖК



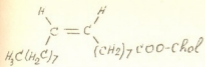
риалканоатах со средней длиной радикала (C_5-C_{10}) наблюдается формирование St фазы. Эти явления связаны с отсутствием смектической фазы в первых пяти членах гомологического ряда холестерилалканоатов и их смесях с холестерилолеатом. Холестерилалканоаты же со средней длиной радикалов, наряду с холестерической, имеют также смектическую фазу, и их смеси с холестерилолеатом смектогенны. Следовательно, смектогенность матрицы вкупе с хиральностью - необходимое, но недостаточное условие для формирования St-фазы.

Алканоаты с радикалом выше C_{10} , несмотря на их смектогенность, в вышеуказанных условиях St фазу не образуют, что, по-видимому, является следствием большой силы закручивания спирали (т. е. малого шага спирали) и высокой смектогенности.

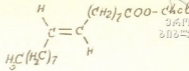
Добавлением к смектогенным холестерикам с левой спиралью несмектогенного холестерилхлорида, который образует правую спираль, можно достичь понижения смектогенности и ослабления силы закручивания (т. е. увеличения шага спирали). Результат оказался положительным: при добавлении 10-15% холестерилхлорида в смесь холестерилалканоатов с радикалом $>C_{10}$, в присутствии холестерилолеата и 0,25-3% производных L-ментола, в соответствующих условиях наблюдается образование St фазы.

Изученные нами системы содержат изогнутые и объемные молекулы [5]. Изогнутой молекулой является холестерилолеат, радикал которого имеет ~ цис-конфигурацию. Для выявления роли изогнутого фрагмента в образовании St фазы был синтезирован холестериновый эфир элайдиновой кислоты. Элайдиновая кислота ($C_{17}H_{33}COOH$) является транс-изомером олеиновой кислоты и по геометрии близка к стеариновой кислоте. Ожидалось, что при замене холестерилолеата холестерилэлаидинатом вышеуказанные смеси утратят свойство образования St фазы. Однако St фаза формировалась и в смесях с холестерилэлаидинатом, хотя выявить ее оказалось несколько сложнее. Следовательно, для образования St фазы достаточно даже незначительное смещение (из-за двойной связи) фрагментов радикалов элайдиновой кислоты друг относительно друга (0,032 нм). Это подтверждается тем, что в таких же условиях замена холестерилэлаидината холестерилстеаратом предотвращает образование St фазы. Образованию St фазы препятствует также добавление к вышеуказанным смесям жестких, линейных молекул типа алкилцианбифенилов.

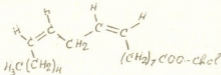
Для полного представления роли изогнутости молекулы на формирование фазы был синтезирован холестериновый эфир линолевой кислоты (рис. 2). Линолевая кислота $C_{17}H_{31}COOH$ содержит в положениях 9-12 две двойные связи и имеет цис-цис конфигурацию. В смесях холестериллинолеата с другими холестерилалканоатами, без добавки вещества с объемными молекулами, наблюдалось образование St фазы. По-видимому, молекулы холестериллинолеата из-за двойного изгиба вносят столь сильное геометрическое возмущение в систему ЖК, что нет необходимости наличия объемных молекул.



1



2



3

რის.2. 1 - ხოლესტირილლაინატი; 2 - ხოლესტირილოლეატი; 3 - ხოლესტირილინოლეატი

Необходимо отметить, что холестерилолеат, выдержанный длительное время в смеси с холестерилпеларгонатом, приобретает способность образования St фазы без добавки объемных молекул. После очистки холестерилолеата (промывание горячим спиртом) смесь теряет это свойство, и для образования St фазы требуется добавление объемных молекул. Эти результаты дают основание предположить, что продукты холестерилолеата играют роль объемных добавок.

Таким образом, нами показано, что для образования St фазы необходимо одновременное наличие в холестерических ЖК системах смектогенности и геометрической несовместимости молекул компонентов смеси.

ინსტიტუტ კიბერნეტიკი ანი გრუპინი

დამოწმდა 22.11.1999

კ. ჯაფარიძე, ზ. ელავილი, ლ. დევაძე, ნ. სოფრეილი

ცხიმოვანი მჟავების ქოლესტერინის ეთერების როლი
თხევადკრისტალური St ფაზის ჩამოყალიბებაში

რეზიუმე

შესწავლილია ცხიმოვანი მჟავების ქოლესტერინის ეთერების როლი თხევადკრისტალური St ფაზის ჩამოყალიბებაში. St ფაზა წარმოიქმნება ქოლესტერული ფაზის სმექტიკურში გადასვლის ზღვარზე (ტემპერატურული ინტერვალი 1-1,50C) და ხასიათდება ნებისმიერი პოლარიზაციის სინათლის სრული სელექციური არეკვლით.

ნაჩვენებია, რომ St ფაზის ჩამოყალიბებისათვის აუცილებელია ქოლესტერული სისტემის სმექტოგენურობა და მისი კომპონენტების მოლეკულების გეომეტრიული შეუთავსებლობა.



THE ROLE OF FATTY CHOLESTEROL ESTERS IN LIQUID CRYSTAL St PHASE FORMATION

Summary

The influence fatty acid cholesterol esters on liquid crystal St phase formation is studied. St phase is generated on the boundary of transition from the cholesteric to smectic phase (temperature interval 1-1,5⁰C) and is characterized by complete selective reflection of any polarized light.

It was shown that for St phase formation smectogenity and geometrical incompatibility of mixture molecules in the cholesterol system is required.

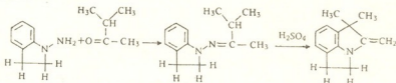
ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. Э.Я. Вашикидзе, К. Г. Джaparидзе, Ц. И. Зурабишвили, Г. Ш. Челидзе, З. М. Элашвили. Изв. АН ГССР, серия химич., т. 15, 3, 1989, с. 225.
2. S. R. Renn, T. C. Lubensky, Phys. Rev., 1988, A. 38, 2132.
3. J. W. Goodby, M. A. Wangh, S. M. Stein, E. Chin, R. Pindak, J. S. Patel, J. Am. Chem. Soc., 1989, 111, 8119.
4. К. Г. Джaparидзе, Э. Я. Вашикидзе, М. С. Метонидзе, Н. О. Сепашвили, Л. В. Девадзе, З. М. Элашвили. Изв. АН Грузии, серия химич., 1996, т. 22, 1-4.
5. K. Japaridze, Z. Elashvili, L. Devadze, N. Sepashvili, M. Metonidze. Liquid Crystal Phase with High Coefficient of Bragg Reflection, Bulletin of Academy of Science, 1999, 159, 1.

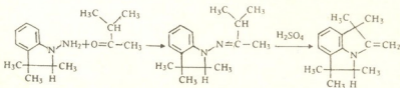
ბ. ჯაფარიძე, ჯ. მანუშაძე, ნ. მახაზვილი, ნ. მამისთვალოვა

სპიროქრომენი დამატებითი ხუთწევრიანი ციკლური ფრაგმენტით ინდოლინურ ნაწილში

სპიროქრომენის მოლეკულის ინდოლინურ ნაწილში აზოტის ატომის ჩასმას ექვსწევრიან ციკლში საკმაო ცვლილებები შეაქვს ფოტოქრომის მახასიათებლებში [1,2]. ცხადია, ციკლის გაზრდა დაგვაახლოებდა N-ალკილნაწარმებთან, ამიტომ გადავწყვიტეთ სტრუქტურა კიდევ უფრო დაგვეძაბა აზოტის ჩასმით მეორე ხუთწევრიან ციკლში. ცნობილი მეთოდებით [3] ვახდენდით ინდოლინის ნიტროზირებას და აღდგენას. მიღებული 1-ამინოინდოლინითა და მეთილიზოპროპილექტონით ვიღებდით შესაბამის ჰიდრაზონს, ხოლო ამ უკანასკნელის ციკლიზაციით განზავებულ გოგირდმქავეში – შესაბამის ორმაგკავშირიან ფუძეს



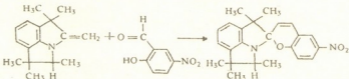
5,5-დიმეთილ – 6-მეთილენბენზოპიროლიზინის (1) (დანომერა და სახელწოდება მოცემულია კოსტის [3] მიხედვით) აღნაგობა დადასტურებული იქნა სპექტროსკოპული გამოკვლევებით. ინტენსიური შთანთქმის ზოლები სპექტრის ინტრაწითელ უბანში 1650 და 3100 სმ⁻¹ და ელექტრონულ სპექტრში ზოლები 210, 286 ნმ ფიშერის ფუძის იდენტური აღმოჩნდა. კონდესაციამ სალიცილის აღდებიდის ნაწარმებთან (სხვადასხვა არემი და პირობებში) არ მოგვცა სასურველი შედეგი. რეაქციის შედეგად ვიღებდით რამოდენიმე ნივთიერებას (დაცილებას ვახდენდით ქრომატოგრაფიით სვეტზე), რომლებსაც თერმო- და ფოტოქრომული თვისებები არ გააჩნდათ. ზოგიერთი ცდის დროს ხდებოდა სპიროქრომენების დაფიქსირება ვიზუალურად ფერთა ცვლის მიხედვით. სავარაუდოა, რომ გამოყოფილი ნივთიერებები იყო 8 და 9 მდგომარეობაში (ერთდროულად ან ცალ-ცალკე) აღდებიდის კონდენსაციის პროდუქტები. ამის გამოსარიცხავად აღნიშნულ პოზიციებში წყალბადის ატომების ნაცვლად ჩავსვით მეთილის რადიკალები. 2,3,3-ტრიმეთილინდოლინის ნიტროზირება ტარდება ჩვეულებრივად. ნიტროზოპროდუქტის აღდგენა მოხერხებული აღმოჩნდა LiAlH₄-ით. მიღებული ამინისა და მეთილიზოპროპილექტონის კონდესაციის პროდუქტი ადვილად ციკლირდება გოგირდმქავე არემში.





5,5,8,9,9-პენტამეთილ - 6-მეთილენბენზპიროლოზინი უფერო, მკვეთრი მაგვარი სითხეა. განსხვავებით ფიშერის ფუძისა და მისი ანალოგებთან შედარებით მაოდ მდგრადი ნაერთია და ჩვეულებრივ პირობებში არსებით ცვლადობას არ განიცდის. სპექტრის ინფრაწითელ უბანში აქვს ინტენსიური შთანთქმის ზოლები 1650 და 3100 სმ⁻¹, რაც ორმაგი ბმის არსებობაზე მიუთითებს. ელექტრონული სპექტრი ფიშერის ფუძის სპექტრის ანალოგიურია. მიღებული ფუძის კონდესაცია სალიცილის ალდეჰიდის ნაწარმებებთან არ მიმდინარეობს ისე კარგად, როგორც ჩვეულებრივად სპიროქრომენების სინთეზის დროს ხდება. 5-ნიტროსალიცილისა და 5,5,8,9,9-პენტამეთილ-6-მეთილენბენზპიროლოზინის კონდესაციას სპირტის არეში ვაკონტროლებდით ქრომატოგრაფიულად. საწყისში გეჰენდა ამოსავალი ფუძე და ალდეჰიდი. ვაცხელებისას თანდათანობით ჩნდებოდა სპიროქრომენის ლაქა და გარკვეული დროის შემდეგ დედა ხსნარში არსებული ნარევის შედგენილობა (ალდეჰიდი, ფუძე და სპიროქრომენი) უცვლელი რჩებოდა. სარეაქციო არეში ჭარბი ალდეჰიდის დამატება ფუძის გაქრობას იწვევდა იმ შემთხვევაში, თუ ხდებოდა სპიროქრომენის კრისტალიზაცია (ნაწილობრივი მაინც). ამ ფაქტმა გვაფიქრებინა, რომ სპიროქრომენსა და ამოსავალ ნივთიერებას შორის არსებობს წონასწორობა.

აღნიშნული ფუძის ბაზაზე, ჭარბი ნიტროსალიცილის ალდეჰიდის შემთხვევაში, სპირტის არეში მივიღეთ სპიროქრომენი.



სინთეზირებულ სპიროქრომენს მკვეთრად გამოსახული ფოტო- და თერმოქრომული თვისებები ახასიათებს. პოლარულ გამხსნელებში წონასწორობა გადახრილია შეფერილი ფორმისაკენ. ინდიფერენტულ გამხსნელებში უფერო ხსნარი ულტრაიისფერი სხივებით გასხივებისას იღებს ლურჯ შეფერვას. ინფრაწითელი და ელექტრონული სპექტრები კლასიკური სპიროქრომენების სპექტრების ანალოგიურია. განზავებული ხსნარი ($C \approx 5 \cdot 10^{-5}$ მოლი/ლ) პოლარულ გამხსნელში ვაცხელებით ან დროთა განმავლობაში მთლიანად დევრადირდება.

ემპირიკული ნაწილი

1-ნიტროზო-2,3,3-ტრიმეთილინდოლინი. 0,3 მოლი 2,3,3-ტრიმეთილინდოლინის ნიტროზირებას ახდენენ მარილმჟავითა და $NaNO_2 + 10^4 C$ -ზე. გამოყოფილ ზეთის ფენას წვლილავენ ბენზოლით და ბენზოლის მოცილების შემდეგ ზდიან შემციობული წნევის ქვეშ. მრავალჯერადი გამოხდის შემდეგ აგროვებენ ფრაქციას 155-158°C 17 მმ Hg, ატარებენ სილიკაგელიან სვეტში (სისტემა დიეთილეთერი-ოქტანი 1:4). იღებენ მომწვანო-ჩალისფერ ზეთს $R=0,4$. გამოსავლიანობა 65%.

ნაპოვია, % C-69,47; H-7,37;
 გამოთვლილია, %: C-70,25; H-7,59.

1-ამინო-2,3,3-ტრიმეთილინდოლინი. 0,2 მოლი ნიტროზოპროდუქტის ალდენას ახდენენ $LiAlH_4$ -ით ოთახის ტემპერატურაზე. აცხელებენ წყლის აბაზა-

ნახე, შლიან ტუტით, წვლილავენ ეთერით, აფრაქციონირებენ. მეორადი გამოსა-
დის შემდეგ ატარებენ სილიკაგელიან სვეტში (სისტემა დიეთილეთერი-ჰექსანი
3:7). ილებენ მომწვანო ზეთს $R=0,25$ $T_{\text{ღ}}$ 115-120 $^{\circ}\text{C}$ 2 მმ Hg, გამოსავლიანობა
ნობა 58%.

ნაპოვნია, %: C-74,55; H-8,99; N-15,45;

გამოთვლილია, %: C-75,00; H-9,09; N-15,91.

5,5,8,9,9-პენტამეთილ-6-მეთილენბენზპიროლიზინი 0.05 მოლ ამინს ამა-
ტებენ 0.06 მოლ მეთილიზობილკეტონს. შეთბობის შემდეგ ხდება ხსნარის ამლ-
ვრევა, ამატებენ ბენზოლს. გამოხდით აცილებენ აზოტოპროპულ ნარევს და ნარჩენ
ბენზოლს და კარბ კეტონს აცილებენ შემცირებულ წნევაზე. 0.04 მოლ ჰიდრა-
ზონს ამატებენ 100 მლ 30% H_2SO_4 და აცხელებენ 2 საათის განმავლობაში
უკუმაცივრით. ანეიტრალებენ პოტაშით. წვლილავენ ეთერით. აფრაქციონირ-
ებენ. ილებენ ფრაქციას 136-140 $^{\circ}\text{C}$ 10 მმ Hg, გამოსავლიანობა 75%. ასუფ-
თავებენ სილიკაგელიან ქრომოტოგრაფიულ სვეტზე (სისტემა დიეთილეთერი-
ჰექსანი 8:3). მიიღება ღია-ჩალისფერი კრისტალები $T_{\text{ღ}}$ 33 $^{\circ}\text{C}$.

ნაპოვნია, %: C-84,10; H-9,18;

გამოთვლილია, %: C-84,58; H-9,25.

6-ნიტრო-2H-ქრომენ-2-სპირო-61-5,5,8,9,9-პენტაბენზპიროლიზინი.
0.02 მოლ ფუძეს ხსნიან 10 მლ ეთანოლში, ამატებენ 0,025 მოლ 5-ნიტროსა-
ლიცილს ალდეჰიდს გახსნილს 15 მმ ეთანოლში. გათბობით ხსნარი წითლდება.
გაცხელებით ფერი ღრმავდება. აცხელებენ უკუმაცივრით 40 წუთს. გაცივები-
ნას ხსნარიდან კრისტალდება ღია-ყვითელი კრისტალები. გამოსავლიანობა
52%. სპირტიდან გადაკრისტალების შემდეგ $T_{\text{ღ}}$ 220-222 $^{\circ}\text{C}$.

ნაპოვნია, %: C-73,09; H-6,5; N-72;

გამოთვლილია, %: C-73,60; H-6,1; N-7,4.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის
ტიბერნეტკის ინსტიტუტი

შემოსულია 6.09.1999

К.Г. ДЖАПАРИДЗЕ, Д.П. МАЙСУРАДЗЕ, Н.И. МАХАШВИЛИ,
Н.И. МАМИСТВАЛОВА

СПИРОХРОМЕНЫ С ДОБАВОЧНЫМ ПЯТИЧЛЕННЫМ ЦИКЛИЧЕСКИМ ФРАГМЕНТОМ В ИНДОЛИНОВОЙ ЧАСТИ

Резюме

Синтезирован 5,5,8,9-пентаметил-6-метиленбензпиролизидин, ко-
торый с 5-нитросалициловым альдегидом дает спирохромен (спиропи-
ран).

Полученное соединение является аналогом спирохроменов, полу-
ченных на базе основания Фишера, но, в отличие от них, является ус-
тойчивым соединением.

**SPIROCHROMENE WITH ADDITIVE FIVEMEMBER CYCLIC
FRAGMENTS IN THE INDOLINE PART**

Summary

5,5,8,9,9 - pentamethyl - 6 - methylene - benzpyrolizidin that gives the spirochromene (spiropyran) with 5 - nitro salicyl aldehyde is synthesized.

The obtained compound according to its properties is analogous to spirochromenes obtained on the Fisher base, but unlike the Fisher base our compound is the stable compound.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Н.И. Махашвили, Д.П. Майсурадзе, К.Г. Джапаридзе, Л.В. Девадзе*, Изв. АН ГССР, сер. хим. Сб. статей, 1988, 99-104.
2. *ჯ. მაისურაძე, ნ. მახაშვილი, ლ. დევაძე, ნ. სეფაშვილი, ლ. შიშკინი, კ. ჯაფარიძე*, საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიკ. სერია, 1989, ტ. 15, №1, 44.
3. *А.И. Кост, Л.Г. Юдин, Ю.А. Берлин, А.Н. Терентьева* ЖОХ, 1959, т. 29, 3890.



УДК 66.092.14

М. К. ГАДЖИЕВ-ШЕНГЕЛИЯ, Р. В. КЕРЕСЕЛИДZE,
 З. С. АМИРИДZE, Г. Х. АРЕШИДZE

ПИРОЛИЗ БЕНЗИНОВОГО ДИСТИЛЛЯТА САМГОРСКОЙ ТОВАРНОЙ НЕФТЕСМЕСИ В СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОМ РЕЖИМЕ*

В последние десятилетия бурно развивается важная отрасль нефтехимии - нефтехимический или основной органический синтез для производства органических материалов на основе углеводородов, сернистых соединений и газа.

В настоящее время из природного углеводородного газа и нефти получают 95% всех синтезированных органических соединений.

Пиролиз, являющийся головным процессом любого нефтехимического комплекса, может рассматриваться как главный источник сырья для основного, тонкого органического синтеза и получения высокомолекулярных продуктов [1].

Не затрагивая подробно работы в области пиролиза в различных странах мира, следует отметить, что количество литературных данных по пиролизу углеводородов и их смесей постоянно увеличивается, что является доказательством все возрастающего интереса, проявляемого к этому процессу.

В литературе имеется довольно много данных по разработкам в области пиролиза, например, в движущемся слое теплоносителя, пиролиз в псевдожизненном слое теплоносителя, пиролиз в плазме, окислительный пиролиз, пиролиз в присутствии сплавов металлов, солей и гетерогенных катализаторов [2].

На данном этапе наибольшее распространение в мире получил процесс термического пиролиза.

К нежелательным продуктам термического пиролиза относятся метан, смолы, пек и кокс.

Проводится интенсивный поиск таких соединений (инициаторы, активаторы, катализаторы, промоторы), гомогенного и гетерогенного характера, которые улучшают процесс пиролиза наряду с соединениями (ингибиторы, ретардеры, дезактиваторы, пассиваторы), которые уменьшают образование нежелательных продуктов пиролиза [3].

Ученые и исследователи во всем мире совершенствуют старые и разрабатывают новые системы пиролиза с целью возможного получения этилена, пропилена и других ценных соединений в повышенном количестве.

*Работа выполнена согласно гранта АН Грузии

В публикациях [1, 4] рассмотрены химизм и механизм пиролиза всех классов углеводородов.

Накоплен банк экспериментальных данных по пиролизу индивидуальных углеводородов, входящих в состав нефтепродуктов.

Известно, что при техническом осуществлении любого химического процесса необходимым является выявление оптимального сырья и параметров процесса (температура, время контакта, количество водяного пара и т. п.) для конкретного нефтепродукта.

В настоящее время разработан ряд режимов пиролиза прямогонного бензина, так называемые "этиленовый", "пропиленовый", "бутиленовый", характеризующиеся преимущественным образованием того или иного олефина.

Проблема окончательного выбора оптимального сырья пиролиза не решена из-за различного фракционного и химического состава нефтепродуктов различных нефтей.

Структура сырья для термического пиролиза в целом по странам мира характеризуется следующим разнообразием: в США до 70% общего объема этилена вырабатывается из этана, природного и попутного газов. В странах Западной Европы и Японии, напротив, 85-95% этилена производится пиролизом бензиновой и газойлевых фракций, а доля газообразного сырья незначительна.

В 1985 г. свыше 75% общего выпуска этилена в бывшем СССР было получено на установках пиролиза бензиновой фракции. Обычно это широкая фракция нефти, выкипающая в интервале температур Н.к. - 170⁰С.

Генеральным перспективным направлением развития процессов получения низших олефинов и соответствующих продуктов в ближайшие годы явится вовлечение в этот процесс тяжелого сырья, в том числе нефти и нефтяных остатков.

Пиролиз бензинового дистиллята производят в присутствии водяного пара в основном при двух температурных режимах: высокотемпературном ($t\ 830\div\ 840^{\circ}\text{C}$) и времени контакта 0,4-0,6 с и среднетемпературном ($t\ 760\div\ 780^{\circ}\text{C}$) и времени контакта 1 с. Высокотемпературный режим пиролиза направлен на максимальную выработку этилена (26-28%) и пропилена (14-15%); среднетемпературный режим при несколько меньшей выработке этилена (22-23%) позволяет получать больше (до 17%) пропилена.

В настоящее время комплексное использование углеводородного сырья нефтяных месторождений Грузии ставит вопрос об исследовании целесообразности использования их светлых дистиллятов как пиролизного сырья для получения целой гаммы ненасыщенных, ароматических углеводородов и других ценных соединений.

Данная работа является началом исследований в направлении установлении возможности использования газообразных и жидких продуктов пиролиза (ЖПП) как исходных продуктов производства синтетических органических материалов.

Результаты пиролиза бензинового дистиллята
 (Т. кип. 38-170⁰С, время контакта 0,5 с, количество водяного пара
 70% масс. от исходного сырья)

Выход, %	Температура опыта, ⁰ С					
	650	675	700	725	750	775
Газ	27	38,8	49,3	61,2	64,85	69,1
Жидкий продукт	71	59,1	48,1	35,8	31,55	26,8
Кокс + потери	2,0	2,1	2,6	3,0	3,6	4,1
Водород	0,18	0,24	0,27	0,3	0,35	1,3
Метан	4,12	6,7	8,5	10,2	11,6	15,3
Этилен	6,0	10,16	13,93	17,5	20,6	21,1
Пропилен	6,8	9,8	12,3	14,0	14,5	12,0
Изобутилен	0,5	0,8	1,1	1,8	2,0	1,7
Н-Бутилен	6,2	6,4	7,1	7,7	7,8	6,3
Бутадиен	0,8	1,4	1,8	2,0	2,9	2,1
Сумма непредельных уг-дов C ₂ -C ₄	20,3	28,56	36,23	43,0	47,8	43,2
CH ₄ /C ₂ H ₄	0,686	0,659	0,610	0,582	0,563	0,725
Фр. пироконденсата т. кип. 35-70 ⁰ С	3,88	3,5	2,95	2,31	1,98	1,91
Фр. пироконденсата т. кип. 70-150 ⁰ С	18,02	17,3	16,41	15,33	14,51	13,95
Смола+пек	0,76	0,81	0,80	1,0	1,21	2,5

Товарный образец нефтесмеси был отобран из резервуара 6 на нефте-
 сборочном пункте Самгори 09.06.1996г.

Бензиновый дистиллят, разогнанный по Энглеру в пределах 38-170⁰С,
 плотностью 0,7277 и фракционным составом % (об); Н.к.-38⁰С: 10% -
 86⁰С; 50% - 116⁰С; 90% - 154⁰С и к.к. 170⁰С.

Групповой углеводородный состав фракции, установленный
 определением анилиновой точки по методу равных объемов как в исход-
 ном продукте, так и в продуктах, освобожденных от ароматизированных
 веществ 98%-ной серной кислотой, показал, что на долю n-алканов
 приходится 25%.

Известно, что благоприятным сырьем для пиролиза являются нор-
 мальные алканы, так как в их составе содержится максимальное коли-
 чество водорода [2].

Если низкое качество бензиновой фракции самгорской нефти из-за
 наличия в них в повышенном количестве алканов не позволяет получить
 товарный бензин без реформирования [5], то он мог быть хорошим сы-
 рыем для пиролиза. Проведенные исследования в этом направлении подт-
 вердили наше предположение.

В представленной работе изучено влияние температуры, времени
 контакта сырья при постоянной подаче водяного пара на выход этилена.

Результаты пиролиза бензинового дистиллята
(Т. кип. 38-170°C, время контакта 1 с, количество водяного пара 70% масс. от исходного сырья)

Выход, %	Температура опыта, °С					
	650	675	700	725	750	775
Газ	35,4	47,5	57,2	66,5	71,42	73,5
Жидкий продукт	61,6	48,7	38,8	29,3	24,58	20,2
Кокс + потери	3,0	3,8	4,0	4,2	4,0	6,3
Водород	0,19	0,22	0,3	0,4	0,51	1,0
Метан	6,0	9,1	11,0	12,9	14,3	16,4
Этилен	7,4	10,38	14,2	18,0	21,2	23,1
Пропилен	7,0	10,8	12,6	13,8	15	12,4
Изобутилен	0,8	1,1	1,5	1,8	2,4	1,9
Н-Бутилен	7,0	7,2	7,6	8,0	7,0	6,17
Бутадиен	1,5	2,1	3,0	3,5	3,4	2,9
Сумма непредельных уг-дов C ₂ -C ₄	24,0	31,58	38,9	45,1	49,0	46,47
CH ₄ /C ₂ H ₄	0,779	0,876	0,774	0,716	0,674	0,709
Фр. пироконденсата т. кип. 35-70°C	2,85	2,3	2,0	1,85	1,31	1,27
Фр. пироконденсата т. кип. 70-150°C	17,0	16,3	15,25	14,41	13,78	13,0
Смола+тек	1,0	1,1	1,3	1,69	1,81	4,3

пропилена, бутиленов, бутадиена, а также ЖПП в среднетемпературном режиме.

Опыты проводились на лабораторной установке пиролиза. Сырье подавалось в кварцевый ректор длиной 70 см, диаметром 20 мм, помещенный в электропечь.

Продукты пиролиза поступали в холодильник для закалки пирогаза, а затем в приемник и ряд поглотителей с соляровым маслом. Пирогаз до прохождения газовых часов отбирался в газометр для анализа.

Давление в реакционной трубке от 5 до 10 мм рт. ст. регулировали водоструйным насосом.

После окончания процесса из приемников отбирали ЖПП, объединяли с ЖПП, выделенных из адсорберов и перегоняли из колбы Вюрца с дефлегматором с целью отбора пироконденсата.

Для фракции пироконденсата с Н. к.-150°C определяли плотность, показатель преломления. Суммарное содержание непредельных и ароматических углеводородов производили сульфированием (98%-ной серной кислотой), йодное число - методом Маргошеса.

Каждый опыт, в основном проводился на заданном режиме по 3 раза со снятием среднего материального баланса.

Анализ пирогаза осуществляли на газовом хроматографе "Модель-

Результаты пиролиза бензинового дистиллята
(Т. кип. 38-170⁰С, время контакта 1,5 с, количество водяного пара
70% масс. от исходного сырья)

Выход, %	Температура опыта, ⁰ С					
	650	675	700	725	750	775
Газ	43,15	51,18	58,04	65,55	73,17	74,5
Жидкий продукт	53,95	45,82	36,66	28,95	21,03	18,4
Кокс + потери	2,9	3,0	5,3	5,5	5,8	7,1
Водород	0,25	0,36	0,44	0,50	0,59	3,8
Метан	8,0	10,2	12,1	14,8	17,1	19,0
Этилен	10,1	13,0	15,7	20,1	22,0	22,3
Прогилен	8,1	10,7	12,0	12,9	13,7	9,0
Изобутилен	0,9	1,0	1,1	1,4	2,1	2,3
Н-Бутилен	6,7	6,5	6,3	6,2	6,1	6,7
Бутадиен	2,2	2,5	3,1	3,4	3,12	3,56
Сумма непредельных уг-дов C ₂ -C ₄	28,0	33,7	38,2	44,0	47,1	43,86
СН ₄ /С ₂ Н ₄	0,792	0,784	0,770	0,736	0,777	0,852
Фр. пироконденсата т. кип. 35-70 ⁰ С	2,31	2,0	1,83	1,55	1,11	1,0
Фр. пироконденсата т. кип. 70-150 ⁰ С	16,71	15,11	14,52	13,81	12,0	11,2
Смола+пек	1,7	2,0	2,3	2,1	2,0	5,4

3700", оснащенном детектором по теплопроводности (катарометром), газ-носитель - аргон.

Количество водорода определяли на колонке длиной 3 м, диаметром 2,2 мм, заполненной цеолитом СаА; программирование температуры от 60 до 100⁰С, при скорости подъема 15⁰С/мин. Скорость газа-носителя 25 мл/мин.

Анализ углеводородов проводили на колонке длиной 3 м, диаметром 2,2 мм, заполненной адсорбентом "poropak Q"; программирование температуры - от 45 до 140⁰С, при скорости подъема 15⁰С мин. Скорость газа-носителя 25 мл/мин.

Известно, что процессы распада прямогенного бензина начинается при температуре ≈ 600⁰С и идут с заметной скоростью с образованием газообразных продуктов при температурах выше 650⁰С.

Принимая во внимание изложенное, исследования по пиролизу взятого дистиллята проводились в интервале температур 650-775⁰С, времени контакта 0,5-2с и количестве водяного пара 70% от исходного сырья.

Данные параметры исследовались с позиций установления оптимального пропиленового, бутиленового и бутадиенового режимов.

Как видно из таблиц (1-4), повышение температуры пиролиза с одновременным соответствующим временем пребывания сырья в реакцион-

Результаты пиролиза бензинового дистиллята
(Т. кип. 38-170⁰С, время контакта 2 с, количество водяного пара
70% масс. от исходного сырья)

Выход, %	Температура опыта, ⁰ С					
	650	675	700	725	750	775
Газ	46,81	53,58	60,16	67,73	71,06	75,8
Жидкий продукт	49,59	41,82	34,44	26,37	22,84	15,9
Кокс + потери	3,6	4,6	5,4	5,9	6,1	8,3
Водород	0,41	0,50	0,63	0,71	0,8	4,1
Метан	10,3	12,9	14,7	17,6	20,8	21,0
Этилен	13,2	16,6	19,1	22,4	23,3	23,5
Прогвилен	8,4	9,0	10,3	11,2	12,4	8,1
Изобутилен	0,8	0,7	0,9	1,2	1,8	5,1
Н-Бутилен	6,3	6,2	5,9	5,2	4,4	3,6
Бутадиен	2,0	1,9	2,6	3,0	3,1	2,1
Сумма непредельных уг-дов C ₂ -C ₄	30,7	34,4	38,8	43,0	45,0	42,4
СН ₄ /С ₂ Н ₄	0,780	0,777	0,769	0,785	8,892	0,893
Фр. пироконденсата т. кип. 35-70 ⁰ С	2,11	1,81	1,73	1,21	0,82	0,8
Фр. пироконденсата т. кип. 70-150 ⁰ С	15,2	14,1	13,8	12,0	11,1	10,1
Смола + пек	1,8	2,1	1,9	2,0	2,6	8,3

ном пространстве (0,5-2с) способствует увеличению выхода газообразных и понижению ЖПП. При этом наблюдается, как и следовало ожидать, повышение выхода водорода, метана в пирогазе.

С повышением температуры пиролиза и времени пребывания сырья в реакционном пространстве наблюдается увеличение количества этилена и понижение выхода пропилена, бутиленов, а также бутадиена.

Благоприятным режимом получения пропилена 15,0% оказалось температура 750⁰С и время контакта 1с, а для бутиленов и бутадиена при том же времени контакта выход составил 8 и 3,5% при 725⁰С. Сумма непредельных углеводородов в указанных режимах соответственно составляет 49,0 и 45,1%.

Как известно, при пиролизе жидких видов сырья за меру селективности процесса принято соотношение метана к выходу этилена (или алкенов C₂-C₄) [1]. Изменение селективности процесса в зависимости от времени пребывания сырья в реакционном пространстве при соответствующем увеличении температуры показано в таблицах 1-4.

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что с ростом температуры пиролиза и времени контакта сырья, как и следовало ожидать, наблюдается повышение сульфурюющих от 12 до 80% (об), а также йодного числа в фракции Н.к. -150⁰С пироконденсата от 35, до 63.

Повышение плотности и показателя преломления указанной фракции также является показателем роста ее ароматизации.

В целом, проведенное исследование показало, что бензиновая фракция товарной нефтесмеси Самгори является перспективным сырьем для получения пропилена, бутиленов и бутадиена в среднетемпературном режиме пиролиза.

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

Поступило 27.04.1998

მ. გაჯიევი-შენგელია, რ. კერესელიძე, ზ. ამირიძე, ზ. არეშიძე
სამგორის სასაქონლო ნაერთების განჯინური დისტილატის
პიროლიზი სავშალეო ტემპერატურულ რეჟიმში

რ ე ზ ი მ ე

შესწავლილია საქართველოს სასაქონლო ნაერთების ზენჯინის დისტილატის პიროლიზი 659-775 °C, საკონტაქტო დრო 0,5÷2წ და 70% წყლის ორთქლის თანაობისას. დადგენილია, რომ აღნიშნული ნედლეული პერსპექტიულია ეთილენის, პროპილენის, ბუთილენების, ბუთადიენის და სხვა საწყისი ნაერთების მისაღებად ძირითადი ორგანული სინთეზისათვის.

M. GAJIEV-SHENGELIA, R. KERESOLIDZE, Z. AMIRIDZE,
G.ARESHIDZE

THE PYROLYSIS OF THE PETROL DISTILLATE OF SAMGORY COMMODITY OIL MIXTURE IN THE MEDIUM TEMPERATURE REGIME

Summary

The pyrolysis of the petrol fraction of Samgory commodity oil mixture has been investigated.

It was established that the above-mentioned fraction is a promising raw material for production of ethylen, propylene, butylene, butadiene and other valuable compounds for basic organic synthesis.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Мухина Т. И., Барабанов Н. Л., Бабаши Е. Е. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987, 240 с.
2. Черный И. Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза, М., Химия, 1973, с. 72.
3. Байнос М., Веселье В. Нефтехимия, 1979, 19, N 4, с. 523.
4. Черный И. Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: Химия, 1983.
5. Топуридзе Л. Ф., Хитири Г. Ш., Меликадзе Л. Д. Изв. АН Грузии, сер. химич., 1979, 5, 1, с. 63-71.



UDC 541,64:547,1'128

T.TATRISHVILI, M.KARCHKHADZE, R.TKESHELASHVILI,
G.KUTATELADZE, O.MUKBANIANI

POLYPHENYL- α -NAPHTHYSILYLENE-DIMETHYSILYLENE COPOLYMERS

There has been considerable interest in the chemistry of organosilicon polymers, including polysilanes and polycarbosilanes, since they may be actively used as functional materials, e.g. as photoresists, semiconductors, optoelectronics and precursors of silicon carbide [1,2].

The usual synthesis of polysilanes is Wurtz-type reductive-coupling condensation of diorganodichlorosilanes with finely divided sodium metal in an inert diluent and in this case both homopolymers and copolymers can be obtained [3]. In [4] the polysilane-polysiloxane copolymers with rigid polyphenyl- α -naphthylsilane fragments in main polydimethylsiloxane chain are described and it is shown that depending on the lengths of the rigid and flexible fragments of microdomain structure of block-copolymers are observed.

In [5] synthesis and investigation of some properties of polyoxyhexakis(dimethylsilylene) and its copolymers with dimethylsiloxanes which are synthesized by the hydrolytic polycondensation of α,ω -dichloro-hexakisdimethylsilylene and by cationic ring-opening polymerization of dodecane-thyloxahexasilacycloheptane initiated with protonic acid are reported. The possibility of synthesis of alternative copolymers composed of oxyhexakis(dimethylsilylene) units and dime-thylsiloxane or oligodimethylsiloxane units was also explored.

In this aspect the synthesis of polysilane-silane copolymers containing rigid poly-phenyl- α -naphthylsilylene fragments in polydimethylsilylene backbone is of great interest.

The initial rigid α,ω -dichlorophenyl- α -naphthylsilylene and α,ω -dichlorodimethylsilylene with the monomodal molecular weight distribution and with various degrees of polymerization was obtained [4] by Wurtz-type condensation of dichlorodiorgano-silanes in the presence of various ratio (1:1,8 or 1:2) of metallic sodium in the mixture of toluene and o-xylene(at 1:1 ratio), in the presence of catalytic amount of mercury. The mole ratio between dichlorodiorganosilanes and metallic mercury was 1:10². The raw products precipitated from toluene solution by anhydrous hexane. By the hydrolysis the reaction of α,ω -dichlorophenyl- α -naphthylsilanes in alkaline solution, in the presence of sodium hydrocarbonate, in the temperature region -5÷-10⁰C was carried out and corresponding α,ω -dihydroxyphenyl- α -naphthylsilanes was obtained with $m \approx 8,15$.

The oligomers were reprecipitated from the toluene solution by anhydrous hexane. They are white solid products soluble in aromatic solvents. In the IR spectra of dihydroxy compounds the absorption bands characteristic for $\equiv\text{Si}-\text{Cl}$ bonds disappear and the absorption bands characteristic for associated $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ bonds appear at $3200-3600\text{ cm}^{-1}$. Some physico-chemical properties and the yields of α,ω -dihydroxyphenyl- α -naphthylsilanes are presented in Table 1.

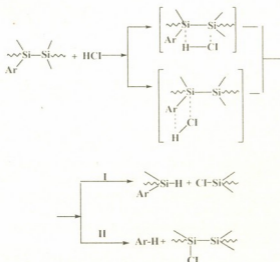
Table 1

Some physico-chemical properties of α,ω -dihydroxyphenyl- α -naphthylsilanes

	Yield, %	T _{melt.} , °C	η_{sp} -1% solution, in toluen. at 25°C	d_4^{20} , Å	\bar{M}^*		OH%	
					Calcul.	Found	Calcul.	Found
I	87	115-120	0.04	11.05	1890	1900	1.80	1.79
II	89	127-131	0.04	11.05	3514	3550	0.97	0.95

* Molecular weights have been determined by ebulliometric methods and by OH end group analysis.

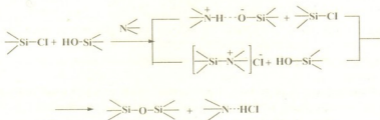
Polysilane-silane copolymers interrupted with oxygen and with regular structure were obtained by heterofunctional condensation (HFC) of α,ω -dihydroxyphenyl- α -naphthylsilylene with α,ω -dichlorodimethylsilylenes in diluted solution of anhydrous toluene, in 1:1 ratio of initial compounds, in the temperature range $20\div 25^\circ\text{C}$ and in the presence of pyridine. During HFC without amines the conversion of hydrogen chloride changes in the range 32-38%; as a result of isolated hydrogen chloride the concurrent reactions take place:



These reactions are the cleavage of $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ bond (reaction I) and selective cleavage of aryl groups (reaction II) with formation of functional chloro

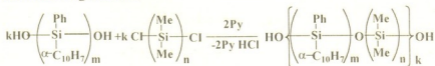
groups, which can then be used in further synthesis in formation of a macro-chain. The schemes suggest that both reactions proceed with formation of a four-member transition complex:

But in our case, during HFC without amines the mixture of low molecular compounds with $\bar{M}_w \approx 2.3 \times 10^3 \div 3.7 \times 10^3$, soluble in organic solvents, is obtained. This testified that during HFC without amines the cleavage of main $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ bonds takes place as well as $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bonds [9,10]. For the purpose of synthesis of silane-silane copolymers with high molecular weights the reaction of HFC was carried out in the presence of pyridine. In the presence of amines the reaction of HFC of α,ω -dihydroxyphenyl- α -naphthylsilylene with α,ω -dichlorodimethylsilylenes, as it is known from [11], may proceed with two concurrent reactions:



As is seen from the scheme during HFC, in both cases Si-O-Si bonds are obtained.

So, the reaction of HFC in the presence of pyridine proceeds according to the following scheme:



Where : $m \approx 8$, $n \approx 6$ (III), 17(IV), 35(V), $m \approx 15$, $n \approx 6$ (VI), 17(VII), 35(VIII).

The synthesized copolymers were reprecipitated from the toluene solution by anhydrous hexane. They are cream-colour solid systems soluble in organic solvents with $[\eta] \approx 0.11 \div 0.32$.

The copolymer V was fractionated by partial reprecipitation from the toluene solution by anhydrous hexane; four fractions were obtained. The element analysis of these fractions showed that they slightly differed from each other. This showed that during HFC in the presence of pyridine the secondary reactions, homofunctional condensation, or break of $\equiv\text{Si}-\text{Si}\equiv$ bonds do not almost take place and copolymers essentially with regular arrangement of rigid polyphenyl- α -naphthylsilylene fragments in the main dimethylsilylene chain are obtained.

Some physico-chemical properties of synthesized copolymers are presented in Table 2. In ^1H NMR spectra of copolymer IV one can observe the singlet signal for methyl protons with the chemical shift $\delta \approx 0.1$ ppm and complicated multiplet for phenyl protons with the chemical shift $\delta \approx 6.3 \div 8.0$ ppm.



The found ratio of phenyl and methyl protons is in conformity with its chemical structure.

Table 2

Some Physico-Chemical Properties and Yields of Polyphenyl- α -Naphthylsilylene-Poly-dimethylsilylene copolymers

№	Yield, %	[η] [*] , dl/g	d _l , Å	T _{0C} ^{soft}	\bar{M}_{w} 10 ⁻⁴	10% Mass Losses	Resid., Mass, %	Elementary* Composition, %		
								C	H	Si
III	65	0,10	11,00	+138	5,95	370	34	74,93	5,61	17,34
								75,68	5,95	17,65
IV	72	0,21	10,72	+128	-	360	28	67,71	6,52	24,01
								68,01	6,93	24,49
V	64	0,26	10,72	+105	-	320	26	60,33	7,34	30,98
								60,89	7,84	30,86
V ¹	22	0,34	-	-	-	-	-	60,37	7,30	31,21
								60,89	7,84	30,86
V ²	23	0,25	-	-	-	-	-	60,23	7,30	30,88
								60,89	7,84	30,86
V ³	31	0,14	-	-	-	-	-	60,42	7,65	30,60
								60,89	7,84	30,86
V ⁴	33	0,10	-	-	-	-	-	60,45	7,43	30,11
								60,89	7,84	30,86
VI	63	0,12	11,40	+140	-	400	41	78,40	5,32	15,08
								78,67	5,62	15,29
VII	70	0,21	10,72	+125	-	370	38	72,95	5,85	19,23
								73,36	6,29	19,99
VIII	72	0,32	9,82	+100	6,86	350	27	66,78	6,73	25,01
								67,32	7,06	25,33

* In denominator there are calculated values; in numerator - experimental values.

** Molecular weights have been determined by GPC method.

In the IR spectra of synthesized copolymers one can observe the absorption bands at 470 cm⁻¹ and 1020 cm⁻¹, characteristic for $\equiv\text{Si-Si}\equiv$ and $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ bonds respectively, absorption bands at 1450 cm⁻¹ and at 700, 1590 cm⁻¹ characteristic for Si-C_{aryl} bonds and for a monosubstituted benzole ring. One can also see a broadened signal in the range of 3200-3600 cm⁻¹ characteristic for associated $\equiv\text{Si-OH}$ groups. By the gel permeation chromatography analysis, molecular masses and molecular weight distribution (MWD) of some copolymers was carried out. The copolymers III and VIII have a monomodal MWD, their average molecular mass changes in the range $\bar{M}_n \approx 2,13 \times 10^4 \div 2,77 \times 10^4$, $\bar{M}_w \approx 5,95 \times 10^4 \div 6,86 \times 10^4$ and $\bar{M}_z \approx 9,86 \times 10^4 \div 1,26 \times 10^5$ with polydispersity $D \approx 2,47 \div 2,79$.

An X-ray analysis of copolymers has been carried out. As is seen from Fig. 1, the copolymers are amorphous systems. Maximum values of interchain distances are achieved at the small values of the dimethylsilylene chain $n=6$.

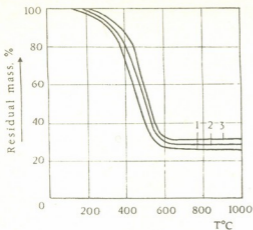


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsilylene copolymers. Curve 1 corresponds to copolymer V, curve 2 - to IV and curve 4 - to III.

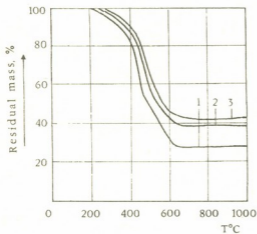


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsilylene copolymers. Curve 1 corresponds to copolymer VIII, curve 2 - to VII, curve 3 - to VI.

common continuous rigid system.

Differential scanning calorimetric investigation showed that the synthesized copolymers are characterized with higher softening temperature.

As in case of the roentgenographic investigation, the DSC analysis proved that even at a higher values of the length of the more flexible dimethylsilylene

On the diffractogram curves one can see two diffraction maxima $2\theta^0 = 7,75^0 \div 8,00^0$ and $20,5^0 \div 21,0^0$. The first value corresponds to an interchain distance $d_1 = 11,0 \div 11,4 \text{ \AA}$ in copolymers III and VI accordingly. This value of interchain distances is near to interchain distances characteristic for polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsilylene block-copolymers [4].

The second maximum $2\theta^0 = 20,5^0 \div 21,0^0$ corresponds to $d_2 = 4,23 \div 4,33 \text{ \AA}$, which characterized both intra- and interchain atomic interactions [12]. With an increase in the length of rigid polyphenyl- α -naphthylsilylene the value of interchain distances slightly increases.

As is seen from Figure 4 at high values of the dimethylsilylene chain $n=35$ the copolymers are also represented as one phase systems with one value in d_1 . With an increase in the length of the dimethylsilylene chain the interchain distances slightly decreases up to $d_1 = 9,80 \div 10,72 \text{ \AA}$. The interchain distances in linear polydimethylsilylene equal to $d_1 = 7,70 \text{ \AA}$.

Unlike polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsilylene block-copolymers [13], in polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsilylene copolymers segregation processes do not take place, which leads to formation of a microdomain structure. Probably copolymers are represented as a common

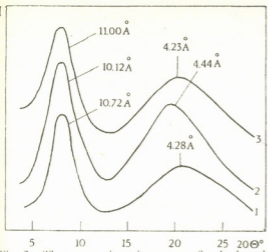


Fig. 3. Thermogravimetric curves of polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsilylene copolymers. Curve 1 corresponds to copolymer V, curve 2 - to IV and curve 3 - to III.

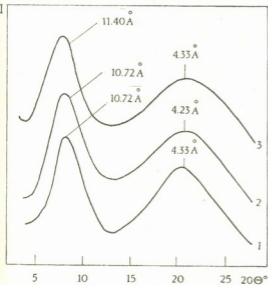


Fig. 4. Thermogravimetric curves of polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsilylene copolymers. Curve 1 corresponds to copolymer VIII, curve 2 - to VI I and curve 3 - to VI.

chain n, the formation of two-phase systems does not take place. At one and the same values of dimethyl-silylene fragments the increasing values of rigid polyphenyl- α -naphthylsilylene fragments does not affect the softening temperature of copolymers, but on the other hand, at one and the same values of rigid blocks, with an increase in the length of the dimethylsilylene chain the softening temperature of copolymers decreases (see Table 2).

The thermogravimetric investigations of silane-silane copolymers have been carried out. As is clear from Figure 3 and 4 the copolymers are characterized by higher thermal-oxidative stability. 10% mass losses can be observed at $300 \div 410^\circ\text{C}$ temperature range. High thermal-oxidative stability of copolymers may be explained by high resistance of phenyl groups to oxidation as well as their inhibiting effect on oxidation of methyl groups [14]; on the other hand, it is in agreement with the conclusion that the insertion of more rigid fragments in polydimethylsiloxane chain hinders the cyclic depolymerization [15] which proceeds with the release of D_n type dimethylcyclosiloxanes. In our case rigid poly-

phenyl- α -naphthylsilylene fragments hinders the cyclic depolymerization with the release of $[\text{Me}_2\text{Si}]_n$ type dimethylcyclosilylenes. At one and the same values of dimethylsilylene fragments with an increase in the length of polyphenyl- α -naphthylsilylene fragments the thermal-oxidative stability of copolymers rises. The main destruction process proceeds in the temperature

range $400+650^{\circ}\text{C}$. Above 680°C the curve of mass losses of copolymers does not change and the residual mass is in the range of 41-26%. Polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsilylene copolymers with polyphenyl- α -naphthylsilylene-polydimethylsiloxane block-copolymers [4,13] are characterized approximately by the same thermal-oxidative stability.

I.Djavakhishvili Tbilisi State University
Sukhumi State University
Branch of Tbilisi State University

Т.Н. ТАТРИШВИЛИ, М.Г. КАРЧХАДЗЕ, Р.Ш. ТКЕШЕЛАШВИЛИ,
Г.Ш. КУТАТЕЛАДЗЕ, О.В. МУКБАНИАНИ

ПОЛИФЕНИЛ- α -НАФТИЛСИЛИЛЕН- ДИМЕТИЛСИЛИЛЕНОВЫЕ СОПОЛИМЕРЫ

Резюме

Исследована реакция гетерофункциональной поликонденсации α, ω -дигидро ксифенил- α -нафтилсилана с α, ω -дихлордиметилсиланами как в присутствии пиридина, так и без него. Установлено, что в случае проведения реакции без акцептора реакция осложняется побочными процессами разрыва Si-Si связей и получаются низкомолекулярные продукты. В присутствии акцептора пиридина гетерофункциональная поликонденсация протекает с образованием полисилан-силановых сополимеров. Синтезированные сополимеры охарактеризованы гел-проницающим, рентгенографическим, дифференциальной сканирующей калориметрическим и термогравиметрическими методами анализа.

თ. თათრიშვილი, მ. კარჩხაძე, რ. ტყეშელაშვილი,
გ. კუთათელაძე, ო. მუკბანიანი

პოლიფენილ- α -ნაფტილსილილენ-დიმეთილსილილენოვანი
თანაპოლიმერები

რეზიუმე

შესწავლილ იქნა α, ω -დიჰიდროქსიფენილ- α -ნაფტილსილილენის ჰეტერო-ფუნქციური კონდენსაციის რეაქციები α, ω -დიქლორდიმეთილსილილენთან როგორც პირიდინის თანაობისას, ასევე მის გარეშე.

დადგენილ იქნა, რომ რეაქციის ჩატარებისას აქცეპტორის გარეშე რეაქცია რთულდება თანამდე პროცესებით, რასაც თან ახლავს Si-Si ბმის გახლეჩა და დაბალმოლეკულური პროდუქტების მიღება. აქცეპტორის

პირიღინის თანაობისას, ჰეტეროფუნქციური კონდენსაციის რეაქცია მიმდინარეობს პოლისილან-სილანური თანაპოლიმერების მიღებით. სინთეზირებული თანაპოლიმერები დახასიათებულია გელ-შელ-შელის, ქრომატოგრაფიული, რენტგენოგრაფიული, დიფერენციალური კალორიმეტრული და თერმოგრაფიმეტრული ანალიზის მეთოდებით.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. West R., in Chemistry of Organic Silicon Compounds, Patai S., and apoport Z., eds. (Wiley J., and Sons, Chichester, 1989), Vol. 2, Chap., 16.
2. West R. (1986). J.Organomet. Chem., 300, 327.
3. Miller R.D., (1989), Angew.Chem.Int.Ed.Engl.Adv.Mater., 28, 1733.
4. Mukbaniani O., Scherf U., Karchkhadze M., Tatrishvili T., Khananashvili L. (2000). Intern. J. Polym. Mater., (in press).
5. Chojnowski J., Fortuniak W., Gladkova N., Pluta M., Scibiorek M., and Zavin B. (1995). J.of Inorganic and Organometallic Polymers, 5, 7.
6. Tverdokhlebova I.I., Ivanov V.V., S.A.Bashkirova S.A., Menshov V.M., Larina T.A., Chernishev E.A., Tikhonova I.A., Shur V.B. (1994), Vysokomol.Soed., 37A, 1227.
7. Tverdokhlebova I.I., Babaev V.G., Genin Ya.V., Sand-Galiev E.E., Bashkirova S.A., Ivanov V.V., Sutkevich O.I. (1994). Vysokomol.Soed., 36, 1473.
8. Zeigler J.P. (1986), Polymer Prepr., 27, p.109.
9. Muzafarov A.M. (1981). Cand. Disertation. Moscow, 67-74.
10. Carlson C.W., and R.West. (1983). Organometallics, 2,1801.
11. Mukbaniani O., Khananashvili L. Intern.J.Polymeric Mater., (1994).27, 31.
12. Andrianov K.A., Kononov L.M., Tsvankin D.Ya. (1968).Vysokomol.Soed., 10B, 320.
13. Khananashvili L.M., Tatrishvili T.N., Tkeshelashvili, Chachua E.I. (1999). Abstr. of All Russian Conferency "Condensation Polymers: Synthesis, Structure, Properties". C1-26.
14. A.F.Bulkina, V.S.Papkov, A.A.Zhdanov, K.A.Andrianov. (1978), Vysokomol. Soed., 20, 70.
15. Thomas T.H., Kendrick T.C. (1969). J.Polymer Sci., A-2, 7, 537.

K. JINORIA, N. NUTSUBIDZE

PH-DEPENDENT CONFORMATIONAL CHANGES IN PROTEINS

Introduction. Structural-functional studies of various proteins reveal the essential difficulties in elucidating the mechanism of functioning without knowledge of ways of storage and transformation of conformational energy. One of the possible experimental approaches is a study of hydrogen exchange (HE) as the pH-dependent rate of HE increases with increased intramolecular mobility (decreases conformational stability) of protein [1].

By means of the HE method ($^1\text{H}-^2\text{H}$) and infrared spectroscopy different ligand forms of human hemoglobin (Hb), mammalian myoglobin (Mb) and legume leghemoglobin (Lb) conformational states (intramolecular mobility) were studied. Of our particular interest are the ways by means of which the protein transfers the changes, modulates the energy and the rate of binding of ligands such as O_2 , CO , CN^- , H_2O or nicotinate to the heme. Motion of the iron into the heme plane is believed to make a significant contribution to the activation barrier that must be overcome upon ligand binding.

Materials and Methods. Stripped human HbO_2 , metHb, α and β subunits in oxy-form and Mb were obtained by standard procedures [2,3,4,5,6]. Stripped leghemoglobin-nicotinate was donated by E. Dimitrova from Institute of Organic Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia, Bulgaria. The rate of HE ($^1\text{H}-^2\text{H}$) in peptide NH groups was monitored by infrared spectroscopy. The exchange reaction was initiated by gel filtration through a short column of Sephadex G-25 (fine) equilibrated with a heavy water buffer [7].

Results and Discussion. According to EX2 mechanism [8] in the pH range, where the structural-dynamic value of macromolecule is constant ($\rho=\text{const}$) the rate of HE must be proportional to the HE rate in the peptide groups of randomly coiled protein, when the pH values are changing. According to the formula for HE rate constant, given in articles [8,9], the change of one unity pH causes the raising of HE rate by 10 times and the curves in $X=f(\lg k_0 t)$ coordinates will lay on one common curve, so $\Delta \lg(k_0 t)_{\text{pH}}=0$. It is explained by that the X is continuous and monotone function of $e^{\rho k_0 t}$, where ρ is a factor, that characterizes the structural-dynamic properties of protein, $k_0=f(\text{pH}, T^0)$ and t is the time in minutes. This has no experimental justification for all forms of Hb, Mb and Lb, where $\Delta \lg(k_0 t)_{\text{pH}} > 0$ and they are different both in values and in pH-dependent character (Fig.1).

Tanford [10] and other authors [11,12] believe that the main cause of these differences are pH-depending conformational changes in proteins. As a result the equilibrium constant between protein dynamic conformers with open and closed peptide groups in solution changes and thus ρ becomes pH-

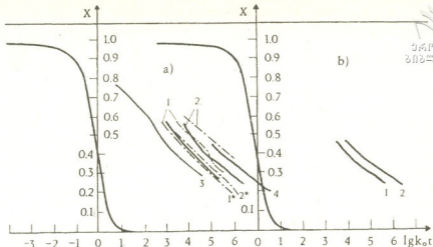


Fig.1. Hydrogen exchange (^1H - ^2H) common curves for different protein at pH7, 20°C , 0.1M phosphate buffer (1); at pH8, 20°C , 0.05M Tris buffer (2); pH15, 20°C , 0.05 acetate buffer and pH6,4, 20°C , 0.05M bis-Tris buffer, 20°C (3); pH9, 20°C , 0,5M borate buffer (4). (3) and (4) are for acid and alkaline conformers of methHb. (1*) is for α and (2*) is for β subunits (---). methHb (a) and Lb-nicotinate (b) (—).oxyHb, CNmetHb and HbCO are (— · —). The left S-shaped curve is the exchange curve for PDLA in weakly access conditions to the solvent [8,9].

dependent [13,14]. All ligand forms of Hb with low spin (HbO_2 , HbCO , CNmetHb) and Lb-nicotinate have a break on the common experimental curve. And there is no break on such curves for ligand and deoxy subunits, desoxyHb and Mb with analogous secondary and tertiary structures [15, 16, 17, 18, 19,20,21], (Fig.1). It was demonstrated that from pH7 to pH8 Hb and Lb change their conformational and functional features. At this region at 20°C in the presence or the absence of organic phosphates the rate association constant of HbCO dimers approximately raises by two times. In the absence of phosphates the association enthalpy decreases from +2 to -3kcal/mole in their presence from +1,5 to -4,5kcal/mole [21,22]. The electronic condition of CN-Fe heme complex in CNmetHb changes pH7,3 to from pH7,6 and at these pH values there are significant changes of ρ in methHb too [11,21,23,24,25]. All these data suggest that the conformational and functional changes in protein features take place at pH7-8 and the break of the common kinetic exchange curve is a result of changes in the protein dynamic structure.

Another significant break of the common curve has the methHb at pH from 8 to 9. This break may be explained as partial transition of high spin H_2OmetHb in low spin OHmetHb with pK8.

In addition to the pH intervals for Hb and its subunits with observed high values of $\Delta \lg(k_0 t)$ there occurs the pH range with lowest values of $\Delta \lg(k_0 t)_{\text{pH}}$ without break on the common curves. According to Molday and others [26]

the linear relationship for the random coil of protein between HE rate and concentration of hydroxyl ions may be disturbed in pH regions where ionization of amino acids residues side radicals (carboxy groups of glutamic and asparagine acids and imidazol ring of histidine) occurs. The comparison of theoretical kinetic curves demonstrates a very small effect of these residues on the HE common curves and it will not be a reason of non-zero values $\Delta \lg(k_0 t)_{\text{pH}}$. But these residues may influence on the molecule conformational condition because of electrostatic interaction changes. The most of charge groups of protein are involved in electrostatic interaction changes. Most of charge groups of protein are involved in electrostatic interactions with other large ionized groups and these interactions are very effective, when ionized groups weakly access for solvent and separate from other ionized groups by the protein matrix with a low dielectric constant [27,28].

The imidazole ring of histidine is of special interest for its ion condition changes at pH5-8 region. According to Friend and others [26] the local electrostatic disadvantageous interactions arise with protonation of some histidine residues. Therefore the deprotonation of these residues at pH from 5 to 6,5-7 accompanied by smooth rise of the whole electrostatic interactions, stabilized the protein molecule energy. The quality analysis of ^1H - ^2H data for Mb at this pH region demonstrates the small positive values of $\Delta \lg(k_0 t)_{\text{pH}}$ [26]. This is equal to small decrease of ρ with rising pH and hence to small rise of stabilization macromolecule's nonexchangeable conditions.

Such histidine ionized residues weakly access for solvent exist in Hb's subunits with alike tertiary structures of Mb. The different forms of Hb and its subunits tend to rise $\Delta \lg(k_0 t)_{\text{pH}}$ values with rising pH from 5 to 6,5-7 and hence to decrease ρ and to rise stabilization of macromolecule's nonexchangeable conditions. It may be supposed that these pH-dependent shifts of HE from the curve predicted by the EX2 mechanism are due to pH-dependent, often fine and continuous conformational changes in the functional active (native) structure of protein. These changes may be very small by its absolute values and it is possible to registrate them only using the methods which allow us to get the information about the dynamic structure of the protein and its stabilization. For example, there is a correlation between destabilization of the ligand Hb structure at pH<7, recorded by the HE method and the rise. of dissociation degree in monomers fixed by rising reactivity of Cys102 α and 112 β SH groups hidden in contacts between Hb subunits in the quaternary structure of Hb [30].

The analysis of data demonstrates, that the removal charge groups may cause, as a whole, perturbations of the protein structure. For changes in oxy and carboxy conditions of HbS derivatives and isolated β subunits [31]. According to X Ray data, blocking of C-terminal group of Arg141 α by hydrazine involves Lys 127 α of another subunit, which forms salt bonds with the carboxy group of Arg141 α [32].

These and many other known facts indicate that the ionization of only one group may lead to the widespread perturbation of the whole protein molecule and that it may cause cooperative changes in the local transcon-

formations recorded by means of the HE method for exchangeable H-atoms in the protein. Our experimental work enabled us to detect such cooperative changing in mobility from acid to alkaline conformer of ligand Hb and Lb, whose HE common curves lie far from each other along the whole length of the curve (Fig.1).

Institute of Biochemistry and Biotechnology
The Georgian Academy of Sciences

Received 15.02.2000

ქ. ჯინორია, ნ. ნუცუბიძე

pH-დამოკიდებული კონფორმაციული ცვლილებები ცილებში რეზიუმე

წყალბად-დეიტერიუმის (^1H - ^2H) ჩანაცვლების მეთოდის და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის გამოყენებით ადამიანის ჰემოგლობინის სხვადასხვა ლიგანდური ფორმების, ჰემოგლობინის α და β სუბერთეულების, კამლოტის მიოგლობინის და სოიოს კოყრებიდან ლეგჰემოგლობინის მონაცემებზე დაყრდნობით განხილულია pH-დამოკიდებული კონფორმაციული ცვლილებები და მათი ფუნქციონალური თვისებების კორელაცია ზემოთ მოხსენიებული ცილების მაკრომოლეკულებს შორის. ასევე განხილულია კორელაცია ცილის სტატიკურ მდგომარეობასა და მის შიდამოლეკულურ მოძრაობებს შორის, დაკავშირებულს მუხტის გადატანასთან და ცილების ფუნქციონალურ თვისებებთან.

К. Ш. ДЖИНОРИЯ, Н. Н. НУЦУБИДЗЕ

pH-ЗАВИСИМЫЕ КОНФОРМАЦИОННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В БЕЛКАХ

Резюме

На основе экспериментальных данных, полученных с помощью метода водородного обмена (^1H - ^2H) и ИК-спектроскопии для различных форм гемоглобина человека, α и β субъединиц гемоглобина, миоглобина кашалота и леггемоглобина из соевых бобов, рассматриваются pH-зависимые конформационные изменения в белках, сопоставимые с функциональной корреляцией между молекулами вышеперечисленных белков. Рассмотрено наличие связи между статистической структурой белка, его стабильностью и внутримолекулярной подвижностью, а также корреляции между изменениями, связанными с переносом заряда и функциональными свойствами белков.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Hvidt A., Nielson S., Adv. in Protein Chem., 1966, 21, 287-386.*



2. Antonini E., Brunori M., in: Hemoglobin and Myoglobin and their reactions with ligands, North-Holland, Amsterdam, 1971.
3. Ross-Fanelli A., Antonini E., Capute A. Biochim. Biophys. Acta, 1958, 30, 608-615.
4. Geraci G., Parkhurst L. J., Gibson Q. H. J. Biol. Chem., 1969, 244, 4664-4667.
5. Waks M., Yip Y. K., Beychok Sh., J. Biol. Chem., 1973, 248, 5462-6470.
6. White S. L. J. Biol. Chem., 1975, 250, 1263-1268.
7. Jochansen J. T. BBA, 1970, 214, 551-553.
8. Hvidt A. Dynamic aspects of conformation changes in biological macromolecules. Ed. Sardon C., Reidel D. Publ Comp., 1973, 103-115.
9. Джинория К., Изв. АН ГССР, сер. биол., 1985, II, 213-216.
10. Tanford Ch. Adv. Protein. Chem., 1970, 24, 1-95.
11. Abaturov L. V., Jinoria K. Sh., Varshavsky Ya. M., Yakobashvili N.N. FEBS-Lett., 1977, 77, 103-106.
12. Downer N.W., Englander S.W. J. Biol. Chem., 1977, 252, 8101-8104.
13. Лебедев Ю.О., Джинория К.Ш., Абатуров Л.В., В кн: Равновесная динамика нативной структуры белка, Пушино, 1977, 26-42.
14. Privalov P.L., Tsalkova T.N. Nature, 1979, 280, 693-696.
15. ჯ. ჯიბორია, ე. დიმიტროვა, საქ. მეცნ. აკადემიის მაგნე. ბიულ. სერია., 1966, 22, 219-223.
16. Джинория К.Ш. Изв. АН ГССР, сер. биол., 1988, 439-444.
17. Джинория К.Ш. Изв. АН ГССР, сер. биол., 1987, 13, 125-130.
18. Джинория К.Ш. Изв. АН ГССР, сер. биол., 1988, 14, 41-45.
19. Джинория К.Ш. Изв. АН ГССР, сер. биол., 1985, II, 213-216.
20. Willumsen L. Compt. Rend. Trav. Lab. Carlsberg., 1971, 38, 223-295.
21. Hedlund B. E., Hallaway P. E., Hallaway B. E., Benson E. S., Rosenberg A., J. Biol. Chem., 1978, 253, 3702-3707.
22. Barksdale A. D., Rosenberg A. J. Biol. Chem., 1978, 253, 4881-4885.
23. Abaturov L. V., Jakobashvili N. N., Jinoria K. Sh., Molchanova T. P., Varshavsky Ya. M. FEBS-Lett., 1976, 70, 127-131.
24. Johnson M. E., Sheller D.M., Hoffman B. M., Ho C. BBA. 1978, 535, 193-205.
25. Yonezawa T., Morishima J., Inubishi T., Neya S., Ogawa S. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1977, 78, 739-746.
26. Molday R. S., Englander S. W., Kallen R. G. Biochemistry, 1972, 11, 150-158.
27. Friend S. H., Hanania G. I. N., Gurd F. R. N. Biochem., 1979, 18, 1919-1928.
29. Nakanishi M., Tsubei M., Yohami A., Bull. Chem. Sec. Jap., 1974, 47, 293-298.
30. Yothavong Y., Ruenwongsa P., BBA, 1973, 303, 44-51.
31. Frontichelli C. J. Biol. Chem., 1978, 353, 2288-2291.
32. Kilmartin J. V., Arnone A., Fogg J. Biochem., 1977, 16, 5393-5397.



УДК 615.323.547911:54799

П. А. ЯВИЧ, А. В. ГОЦИРИДЗЕ, Л. И. ЧУРАДЗЕ,
Т. А. РУХАДЗЕ, М. Б. КАХЕТЕЛИДЗЕ

517

ИССЛЕДОВАНИЕ МАССОПЕРЕДАЧИ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ САПОНИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Несмотря на значительное количество работ по экстракции сапонинсодержащего сырья [1-6], изучение массообменных характеристик не проводилось. Мы попытались восполнить этот пробел.

Влияние технологических факторов на кинетическую активность системы исследовалось в условиях "ограниченного объема" в аппарате с мешалкой. Соотношение фаз т/ж поддерживалось на уровне 1/20, что позволило создать модель "идеального перемешивания", как в ламинарном, так и турбулентном потоке. В качестве экстрагентов использовались водно-спиртовые смеси, состоящие из спиртов алифатического ряда C_1 - C_4 , в пределах 40-80%-ной концентрации, а также вода. Сырье - листья фатсии японской, листья плюща понтийского, листья иглицы понтийской, плоды конского каштана, корни диоскореи японской, листья юкки славной, трава якорцев стелющихся. Расчет величин коэффициентов массопередачи (β) проводился по [7].

При изучении влияния значения логарифма величины диэлектрической постоянной экстрагента (ϵ) на соответствующее значение β получена линейная зависимость, описываемая уравнением $\beta = f(\epsilon^{0,5-1,0})$, что указывает на значительное влияние данного фактора.

Весьма характерно влияние скорости перемешивания. Число оборотов "n" мешалки варьировалось в пределах 60-250 об/мин. Низший предел скорости вращения определялся числом оборотов, при котором начиналось полное суспензирование сырья. В исследованном диапазоне скорости вращения мешалки можно выделить две области. При $n=60$ -100 об/мин наблюдается наименьшее влияние скорости перемешивания на величину коэффициента массопередачи, в пределах же 100-250 об/мин процесс описывается уравнением: $\beta = f(n^{0,4-0,65})$

Влияние температуры процесса на кинетическую активность однозначно. С повышением степени обогрева реактора наблюдается и рост величины коэффициента массопередачи. Однако это влияние не особенно значительно: $\beta = f(t^{0,12-0,28})$

На кинетическую активность системы оказывает влияние и содержание целевого продукта в сырье. Постоянное его снижение на каждой последующей стадии экстракции (N) вызывает уменьшение величины коэффициента массопередачи, что описывается зависимостью

$$\beta = f(N^{-0,3-(0,4)})$$



Влияние дисперсности растительного материала изучалось в диапазоне 0,05-7 мм. В пределах 0,05-1 мм процесс описывается зависимостью типа $\beta = f(d_3^{-0,2(-0,3)})$, а для большего размера частиц $\beta = f(d_3^{-0,5(-0,6)})$ является косвенным доказательством наличия различных механизмов кинетики.

Влияние концентрации (C_0) водно-спиртового экстрагента на кинетическую активность описывается зависимостью типа $\beta = f(C_0^{-0,15-0,35})$. Это может быть объяснено солубилизационным эффектом при экстракции сапонинов.

Влияние времени процесса неоднозначно. В среднем, до достижения 30-40%-ой величины перехода сапонинов в экстракт сопротивление массопередачи практически постоянно, а затем начинает возрастать. Этот эффект связан с понижением разности концентраций в течение прохождения экстракционного процесса и, как следствие, с уменьшением величины движущей силы процесса.

Влияние положения мешалки изучалось при изменении расстояния от днища сосуда в пределах 30%-ов к высоте экстрактора. Величина коэффициента массопередачи изменялась незначительно в пределах 10-15%-ов. Это позволило сделать вывод о малом влиянии данного фактора, что является косвенным подтверждением наличия режима "идеального перемешивания" в опытах. В реальных же условиях положение мешалки может оказать влияние на кинетику процесса, так как оно определяет гидродинамику перемешивания.

Изучение влияния конструкции мешалки проводилось с использованием двух-, четырех-, шестилопастных, пропеллерной и винтовой. По нашим данным заметного влияния на величину коэффициента массопередачи при одной и той же скорости перемешивания не наблюдается.

Влияние технологических факторов может быть описано общим уравнением типа

$$\beta = A \varepsilon^{0,5-1,0} n^{0,4-0,65} t^{0,12-0,28} N^{-0,3(-0,4)} d_3^{0,2(-0,3)} C_0^{-0,15-0,35}$$

Институт фармакокинетики им. И. Г. Кутателадзе
АН Грузии

Поступило 19.09.1999

პ. იაშვილი, ა. ბოცრიძე, ლ. შურაძე, თ. რუხაძე, მ. კახეთელიძე

მასაზღადაცემის კვლევას საკონინფორმაციული ნედლეულის ექსტრაქციის დროს

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია რიგი ტექნოლოგიური პარამეტრების გავლენა მასაზღადაცემის კოეფიციენტის ცვლილებაზე.

გამოყვანილია კერძო განტოლებები, რომლებიც აღწერენ ამ ურთიერთკავშირს. მიღებულია პროცესის აღმწერი განტოლება, რომელიც ითვალისწინებს ტექნოლოგიური ფაქტორების გავლენას.

INVESTIGATION OF THE MASS TRANSFER DURING THE SAPONIN-CONTAINING ROW MATERIAL EXTRACTION

Summary

The mass transfer dependence on the value of a number of technological parameters is studied on the example of 6 saponin-containing plants.

The equations, describing this dependence, are deduced, and the generalized equation is also suggested.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Заявка 55-33456 (Япония). Выделение сапонинов женьшеня. (Хаям Терауки, Хасачино Масаюки). Заявл. 31.08.88.
2. *Varschney S. P., Jain D. C., SviVastava H. C.* Study of saponins from *Albizia lebbek* Benth flouvers. *J. Indian. Chem.* 1982.-vol.59, N7, p. 884-887.
3. *Saharia G. S., Seshadri V.* Chemical investigattion on *Randia* Saponins. *Indian J. Forest.* -1980. -vol.3, N1, p.6-8.
4. Патент США 4524067. Soybean saponins and a method of isolating the same. (*Arichi Schigeri*) Оpubл. 18.06.85. мки С071 17/00.
5. Заявка 59-20299 (Япония). Тритерпеновые сапонины. (*Tanaka Осаму, Yga Набору*) заявл. 27.0782 МКИ С 07Н 15/24.
6. Заявка 59-80696 (Япония). Способ получения гиносапонинов (*Такеито Цунамаци, Ариваре Сигенобу, Накадзиме Магаси, Орударе Мэгемую*). Заявл. 10.05.84 МКИ С07J 17/00
7. *Tschesche R., Wulf L.* Chemical und Biologie der Saponine. *Fortschr. Chem. and Org. Naturst.* Wien-New York, 1973.
8. *Koeda Namota, Aoki Voshinobi.* *Chem. and Pharm. Bull.*, 1995, 43, N5, p.771-776.
9. *Hu Zihong, Chen Zhongliand.* *J. Natur Prod.*, 1996, 59, N12, p.1186-1188.
10. Заявка 59-70698 (Япония). Способ получения адзукисапонинов (*Аста кейтаро*). Заявл. 21.04.82. МКИ С007Н 15/24.
11. *А. Г. Касаткин.* Процессы и аппараты химической технологии, М.: 1983.



544

ფიზიკური ქიმია

შპს 547.7/8

ბ. ციციშვილი, ბ. მანუშრაძე, თ. ჭუმბურიძე,
ბ. ბელაშვილი, ღ. კეკელიძე

ნახშირქანის კოლარულ მოლეკულებთან სპილენძის
კათიონების უმცველი Y ტიპის ცეოლითის
ურთიერთქმედების შესწავლა

უკანასკნელი რამოდენიმე ათეული წლის განმავლობაში შესრულდა სხვადასხვა ტიპების სინთეზური ცეოლითების გამოკვლევა. აღნიშნული ცეოლითები კრისტალურ მესერში შეიცავენ ტუტე, ტუტე-მიწათა და სხვა მეტალთა განსხვავებული ვალენტობის კათიონებს. შედარებით ცოტაა შრომები, რომლებშიც შესწავლილია სპილენძის ცეოლითები; ამასთან თითქმის არაფერია სამეცნიერო ლიტერატურაში აღნიშნული გამოსავალი ცეოლითის ელექტროქიმიური მეთოდით მოდიფიცირებისა და მის ქრომატოგრაფიულ გამოკვლევაზე, მაშინ როცა ამ მეთოდის გამოყენებით მიიღება სპილენძის კათიონების მნიშვნელოვნად უფრო მაღალი შემცველობის ნიმუშები, ვიდრე ჩვეულებრივი იონი-მოცვლის მეთოდის შემთხვევაში [1,2]. კერძოდ, NaY ცეოლითის სპილენძის ფორმის მოშადების დროს ამ უკანასკნელი ხერხის გამოყენებულად შეიძლება მივალწიოთ Na-ის კათიონების Cu-ის იონებით 60-65%-იან ჩანაცვლების ხარისხს ცეოლითური მესერის რღვევის გარეშე, ხოლო ელექტროქიმიური მეთოდით გარკვეულ პირობებში (CuSO₄-ის ხსნარის კონცენტრაცია, დენის ძალის სიდიდე, ელექტროლიზის ხანგრძლივობა და სხვა.) მიღწეულია ცეოლითში ამ კათიონის 80%-ზე მეტი ჩანაცვლება [1,2]. გარდა ამისა, განსაკუთრებით აღსანიშნავია ის გარემოება რომ, როგორც ნაჩვენებია შრომაში [3], NaY ცეოლითის Na – კათიონების Cu-ის იონებით ჩვეულებრივი მიმოცვლის შემთხვევაში მიიღება ნიმუში, რომელიც შეიცავს მხოლოდ Cu²⁺ კათიონებს, მაშინ როცა ელექტროქიმიური მეთოდით მიღებული ნიმუშები შეიცავენ, აგრეთვე გარკვეული რაოდენობით, Cu⁺ – იონებს. ეს დადგენილია რენტგენული ფოტოელექტრონული სპექტროსკოპიის საშუალებით [1]. უფრო ზუსტად Cu იონების რაოდენობა Cu-ის იონთა საერთო რაოდენობასთან შედარებით (Cu⁺, Cu²⁺) დაახლოებით უდრის 50-60%, თუმცა Cu-ისთვის უფრო დამახასიათებელია ორვალენტობანი მდგომარეობა.

ჩვენს მიერ აირად-აღსორბეციული ქრომატოგრაფიის მეთოდის გამოყენებით გამოკვლეულია Y ტიპის ცეოლითის Cu-ის ფორმა, რომელიც ძირითადად შეიცავდა Cu⁺ – კათიონებს და აგრეთვე ნაკლები რაოდენობით Cu²⁺ და Na⁺ იონებს. აღსანიშნავია, რომ ქიმიურად Cu-ს უკავია შუალედი მდგომარეობა VIII ჯგუფის რკინის ტრიადასა და I ჯგუფის ტუტე-მეტალებს შორის, ხოლო I ჯგუფის თანაური ქვეჯგუფის ელემენტების Cu, Ag, Au-ის გარე გარსის ელექტრონული კონფიგურაცია ანალოგიურია.



ცეოლითი CuY -ის ქრომატოგრაფიული გამოკვლევა შესრულდა აირალის სისტემის საშუალებით, რომელიც შეიცავდა პერმანენტულ, ნაჯერ ნახშირწყალბადურ და სხვა გაზებს, რომელთაგან ჩვენთვის განსაკუთრებით საინტერესო იყო ნიმუშის დამოკიდებულება ნახშირჟანგის მიმართ და ექსპერიმენტულ ძირითადად ტარდებოდა ამ მიმართულებით.

აღსორბენტის ქრომატოგრაფიული შესწავლა ჩატარდა შემდეგი პირობების თანაობისას: სვეტის სიგრძე 50 სმ, დიამეტრი- 0,5 სმ, ნიმუშის წონა-7 გრ, მისი მარცვლების ზომა - 1,5 მმ, აქტივაციის ტემპერატურა - $300^{\circ}C$ და $450^{\circ}C$, აირმატარებელი - ჰელიუმი და ჰაერი, დეტექტორი - კატარომეტრი, ცდის ტემპერატურა $-20^{\circ}C-300^{\circ}C$, აირმატარებლის სიჩქარე 100 მლ/წთ, ნახშირჟანგის სინჯის რაოდენობა -2,5; 5; 10 და 20 მლ.

ზომიერ (300⁰C) და მაღალქტივირებულ (450⁰C) ტემპერატურაზე, CuY ცეოლითზე მიღებული მონაცემების შედარებიდან გამომდინარეობს, რომ გამოკვლეული გაზების შეკავებითი დროები პრაქტიკულად ერთნაირია ორივე შემთხვევისათვის, ე.ი. დეჰიდრატაციის ხარისხის გაზრდას არ მოჰყოლია აღნიშნული სიდიდის მნიშვნელობათა გაზრდა შესაბამისად. ეს როგორც ჩანს, განპირობებული უნდა იყოს Na -ისა და Cu -ის კათიონების შედარებით დაბალი ჰიდრატაციის ენერჯით. გამონაკლისია ნახშირორჟანგი, რომლის შეკავების დრო (t_{R}) მნიშვნელოვნად გაიზარდა.

მთავარი, რაც მიღებული მონაცემებიდან ჩანს, არის ის, რომ CuY ცეოლითი არ ავლენს რაიმე შესამჩნევ სელექტიურობას გამოყენებული აირადი სისტემის კომპონენტების მიმართ და ყველა აირი სვეტიდან ელუირდება მცირე დროის განმავლობაში, მაგრამ ძალზე თვალსაჩინო გამონაკლისს წარმოადგენს CO , რომელიც საერთოდ არ გამოდის დაბალ ტემპერატურაზე ($20^{\circ}C-50^{\circ}C$), რაც არ არის დამახასიათებელი ცეოლითებისათვის, ხოლო მაღალ ტემპერატურაზე ($100^{\circ}C-150^{\circ}C$) ელუირდება 2-3 საათში, ძალიან განიერი და ასიმეტრიული პიკის სახით დიაგრამაზე, მაშინ როცა სხვა აირები გამოდიან წამებში (ცხრ. 1). ეს გამოწვეული უნდა იყოს ნახშირჟანგის პოლარული მოლეკულების ძლიერი ორიენტაციული ურთიერთქმედებით პოლარული სორბენტის S_I და S_{III} ლია პოზიციებში განლაგებულ დადებითიუხტიან კათიონებთან. სავარაუდოა, რომ უპირატესად Cu -იონებთან, რომლებიც უფრო აქტიური არიან კატალიზური კონვერსიის რეაქციებში [1]. მსგავს მოვლენას ადგილი აქვს AgX სინთეზურ ცეოლითზე, რომელზედაც ადგილი აქვს სხვადასხვა აირების, მათ შორის CO -ს შეუქცევად აღსორბციას [4]. საინტერესო მონაცემებია Ag -ის ცეოლითების შესახებ შრომებში [5,6]. ამ აირის ფიქსაციის მიზეზი შეიძლება იყოს მისი მდგრადი კომპლექსნაერთების წარმოქმნა $Ag^+(Cu^+)$ კათიონებთან. ცნობილია, რომ პოლარულ მოლეკულებს აქვთ კომპლექსების წარმოქმნის უნარი.

ცხრილი 1

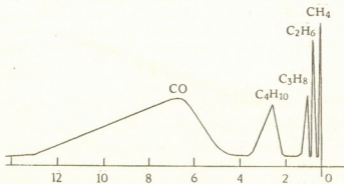
აირების გამოსავლის დრო (მოყვანილი მონაცემები შესაბამება $t=200^{\circ}C$ სვეტის ტემპერატურას)

ფიზიკური სიდიდეები, გაზები	გამოსავლის დრო (წთ)	შეფარდებითი შეკავების დრო
O_2+N_2	5	-
CH_4	7	1,4
CO_2	21	42
CO	1090	2,8

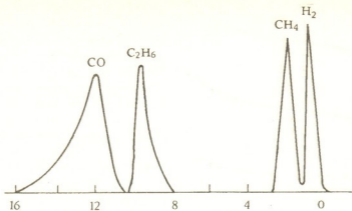
მაგალითად Ag-ის იონებთან [7], რომლის გარე გარსის ელექტრონული კონფიგურაცია და მამასადასე ქიმიური თვისებები ანალოგიურია ტრიადის (Cu, Ag, Au) სხვა ელემენტებისა. აღსორბენტის სპეციფიური თვისებების ლინების მნიშვნელოვან მიზებს წარმოადგენს აგრეთვე მისი კრისტალური სტრუქტურა.

ნახშირჟანგის მოლეკულების მიმართ CuY ცეოლითის ასეთი მაღალი სელექტიურობის შედეგია ის მეტად საინტერესო და სრულიად მოულოდნელი ქრომატოგრაფია, რომელიც მიღებულია $t=200^{\circ}\text{C}$ და $V=100$ მლ/წთ. პირობებში. კერძოდ, ადგილი აქვს CH_4 - C_2H_6 - C_3H_8 - C_4H_{10} -CO აირადი სისტემის სრულდაყოფას აღნიშნული მიმდევრობით (სურ. 1). მსგავსი შემთხვევა ჩვენს მიერ არ ყოფილა შემჩნეული არც ერთ სხვა ადრე გამოკვლეულ ცეოლითზე. აღსანიშნავია მხოლოდ CdX ცეოლითისათვის მიღებული ქრომატოგრაფია H_2 - CH_4 - C_2H_6 -CO ნარევის დაყოფისა, მაგრამ ისიც დაბალ (60°C) ტემპერატურასა და 3,5 მეტრიანი სიგრძის სვეტზე [8]. აქვე უნდა აღვნიშნოთ, რომ საკმაოდ რეალური პროგნოზის მიხედვით შეიძლება ახალი ნიმუშის მიღება ნახშირჟანგის მიმართ სელექტიურობის მნიშვნელოვანი გაძლიერებით, რაც შემდგომი კვლევის საგანს შეადგენს.

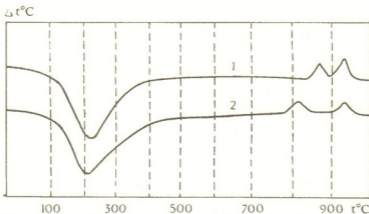
დაწვრილებით შესწავლილია CO-ს რაოდენობისა და ქრომატოგრაფიულ სვეტში შეყვანის მეთოდის გავლენა მის ელუირებაზე ან „გაბატომაზე“, 150°C ტემპერატურისა და 100 მლ/წთ. აირმატარებლის (He) სიჩქარის პირობებში 2-3 მლ რაოდენობით დობატორში შეყვანილი ნახშირჟანგი სვეტიდან ელუირდება 2 საათში. იგივე პირობებში რამოდენიმეჯერ ულუფებით შეყვანილი აირი (5-ჯერ 3 მლ, 3-3 წთ-ის ინტერვალით, ე.ი. 15 მლ) ელუირდება 18 წთ ერთი დიდი პიკის სახით, ხოლო როცა ერთბაშად შეგვყავს 10 ან 20 მლ, ამ დროს ხდება მისი სვეტიდან „გამობტომა“, სავარაუდოა, რომ ნაწილობრივი, 30 წამში. პიკის სიმაღლის მიხედვით თუ ვიმსჯელებთ, შეიძლება დავუშვათ რომ, მნიშვნელოვანი ნაწილი CO-სი „დაჯდა“ აღსორბენტზე ან გარდაიქმნა. ამრიგად, ნიმუში ბევრად უფრო კარგად იჭერს ნახშირჟანგის დიდ რაოდენობას, თუ მას შევიყვანთ ულუფებითა და დროის ინტერვალებით, ვიდრე მაშინ, როცა შევუშვებთ ერთდროულად დიდ რაოდენობას, რაც საცხებით ლოგეურია და გასაგები. საბოლოოდ უნდა ითქვას, რომ საკმაოდ სრულადაა შესწავლილი CuY-CO სისტემის ურთიერთქმედების თავისებურებები, აირმატარებლად ჰელიუმის გამოყენების შემთხვევაში.



სურ. 1. ნახშირწყალბადების დაყოფა CuNaY ტიპის ცეოლითზე



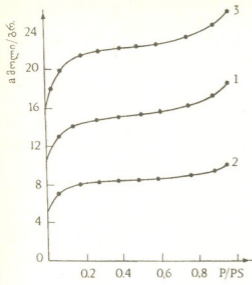
სურ. 2. ნახშირწყალბადების დაყოფა CdNaX ტიპის ცეოლითზე



სურ. 3. Y ტიპის სპილენძანაცვლილი ცეოლითის თერმული ანალიზი: 1 - სპილენძანაცვლილი ცეოლითი (80,3%); 2 - გამოსავალი ნატრიუმის ფორმა

შრომაში [1,2] მოყვანილია ფაქტები, რომლებიც მოწმობენ ზოგიერთი ქიმიური ნაერთის დაქანგვის (კონვერსიის) შესაძლებლობას და ამის შედეგად რეაქციის ერთ-ერთ პროდუქტად CO₂-ის მიღებას CuY ცეოლითზე ჰაერის თანაობისას. ამის გამო ჩვენს მიერ აირმატარებლად გამოყენებულ იქნა ჰაერიც, მაგრამ ამ შემთხვევაში ექსპერიმენტული პირობები ძალიან რთულდება რიგი მიზეზების გამო, რომელთაგან აღსანიშნავია გამოსაკვლევი აირების, პირველ რიგში CO-ს სითბოგამტარობის სიახლოვე ჰაერის ანალოგიურ პარამეტრებთან და ამ აირის მაღალი შეკავების დრო, რამაც მოითხოვა დიდი მოცულობის სინჯების (10-20 მლ) შეყვანა ქრომატოგრაფიულ სვეტში კატარომეტრის მაქსიმალური მგრძნობიარობის (N=1 ან 2) პირობებში. ამას კი თან სდევს ნულოვანი ხაზის ძლიერი დრეიფი და ცდის ჩატარება შეუძლებელი ხდება.

მიუხედავად აღნიშნული გარემოებისა მაინც მიღებულია ზოგიერთი მონაცემი. თუმცა CuY ცეოლითზე CO-ს პიკის მიღება ვერ მოხერხდა ზემოაღნიშნული მიზეზების გამო, მაგრამ t=150°C ტემპერატურის პირობებში მოხდა დაფიქსირება იმისა, რომ ამ დროს, როგორც ჩანს, ხდება აირის დაქანგვა (კონვერსია) ნახშირორჟანგად.



სურ. 4. CuNaY ცეოლიტების წყლის ორთქლის სორბციის იზოთერმები. 1 - გამოსავალი NaY; 2 - CuNaY ჩვეულებრივი მეთოდით მიღებული; 3 - CuNaY (80,3%) ელ. ქიმიური მეთოდით მიღებული

ფართო გამოყენება.

CuNaY - ცეოლიტი, მიღებული ზემოთ ხსენებული მეთოდით, შეიძლება წარმატებით იქნას გამოყენებული ამა თუ იმ აირადი სისტემებიდან ნაწირობის სრულ მოსაცილებლად, რაც მნიშვნელოვან პრაქტიკულ ინტერესს წარმოადგენს.

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

შემოსულია 04.05.1999

Г.В. ЦИЦИШВИЛИ, Г.В. МАЙСУРАДЗЕ, Т.А. ЧУМБУРИДЗЕ,
Н.Э. ГЕЛАШВИЛИ, Д.В. КЕКЕЛИЯ

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ ОКИСИ
УГЛЕРОДА С МЕДЬСОДЕРЖАЩИМ ЦЕОЛИТОМ ТИПА Y**

Резюме

Хроматографическим методом изучено взаимодействие различных газов с медьсодержащим цеолитом типа фожазита.

Исучаемый нами цеолит проявляет особенные селективные свойства к окиси углерода, что является, по-видимому, следствием присутствия одновалентной формы меди в цеолите.



G. TSITSISHVILI, G. MAISURADZE, T. CHIMBURIDZE,
N. GELASHVILI, D. KEKELIA

ON THE STUDY OF INTERACTION BETWEEN CARBON OXIDE MOLECULES AND COPPER CONTAINING Y TYPE ZEOLITES

Summary

The interaction between different gases and copper-containing fozgitey type zeolites has been studied using chromatography techniques.

The zeolite under consideration reveals selective properties towards carbon oxide that indicates the presence of single valency copper in the zeolite.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. გ. ჩივაძე, გ. მაისურაძე, დ. კეკელია, საქ. მეცნ. აკად. შაცნე, 1990, 16, 1, 74.
2. Г.В. Цицишвили, Г.В. Майсурадзе. Изв. АН Грузии, сер. химич., 1990, 16, 2, 125.
3. А.А. Слишкин, Г.В. Антошин, М.Н. Локтев. Кин. и кат., 1978, 19, 3, с. 754.
4. Т.Г. Андроникашвили, Ш.Д. Сабелашвили, Г.В. Цицишвили. Нефтехимия, 1962, 2, 2, 248.
5. H.W. Habgood. Can. J. Chem., 1964, 42, 2340.
6. J. Janak. Varouz Phase Chromat., London, 1957, 235.
7. А. Байер. Химия координационных соединений, 1960, 411.
8. Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Т.А. Чумбуридзе. ДАН СССР, 1966, 170, 3, 611.



ბ. ციციშვილი, მ. შრუშაძე, ნ. ბიბოლავაშვილი, ლ. ღვალაი

Fe³⁺ იონებით მოდიფიცირებული A, X, Y ტიპის ცეოლითების მაგნიტური თვისებები

ცეოლითების ფართო გამოყენებამ დღის წესრიგში დასვა მათი თვისებების დეტალური შესწავლის აუცილებლობა. ამ მიმართულებით მიღებულია საინტერესო შედეგები. გამოყენებული ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებიდან აღსანიშნავია სპექტროსკოპული, ადსორბციული, კალორიმეტრული და სხვა მეთოდები. ცეოლითებში მაკომპენსირებელი კათიონების ბუნების, მათი ვალენტური მდგომარეობის და კრისტალურ მესერთან ურთიერთქმედების ხასიათის შესახებ ინფორმაცია შეიძლება მიღებულ იქნეს მაგნიტური სტატისტიკური მეთოდების საფუძველზე. ერთერთი პირველი გამოქვეყნებული შრომა [1], რომელშიც შესწავლილი იყო Mn²⁺ იონებით მოდიფიცირებული ცეოლითების მაგნიტური ამთვისებლობა, შესრულებული იყო წარმოდგენილი ნაშრომის ავტორთა ნაწილის მიერ. შემდგომში შესწავლილი იყო Co²⁺ და Ni²⁺ იონებით მოდიფიცირებული A, X, Y ტიპის ცეოლითების მაგნიტური თვისებები [2, 3].

ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით რკინის იონების შემცველი ცეოლითების კატალიზური აქტივობა გამოკვლეული იყო ისეთ პროცესებში, როგორცაა ამიაკის სინთეზი, ნაწილობრივი მონაოქსიდის დაჟანგვა, ფენოლის ალკილირება, ფიშერ-ტროპშის სინთეზი და რიგი სხვა ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციები. აღნიშნულ რეაქციებში გამოყენებული მოდიფიცირებული ცეოლითები შესწავლილ იყო ეპრ-ის, მესბაუერის, ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის, დიელექტრული, დიფერენციალური თერმული ანალიზის, ადსორბციული და სხვა მეთოდებით. გარკვეულ ინტერესს იწვევს რკინის ნაერთებით მოდიფიცირებულ მაღალსილიციუმოანი ZSM ცეოლითები [4,5].

წარმოდგენილ შრომაში შესწავლილია A, X, Y ტიპის ცეოლითების საწყისი და რკინის იონებით მოდიფიცირებული ფორმები, რომლებიც მომზადებული იყო საცდელ-ქარხნული წარმოების NaA, NaX, NaY ნიმუშების საფუძველზე იონმიმოცვლის მეთოდით ერთ- და ორჯერადი დამუშავებით. იონმიმოცვლა ტარდებოდა ოთახის ტემპერატურაზე FeCl₃-ის 0,2N ხსნარის გამოყენებით ცეოლითის შემდეგ თანაფარდობის პირობებში: 1 გ ცეოლითი:6 მლ ხსნარი. მომზადებული ნიმუშები ირეცხებოდა Cl⁻ იონების მოცილებამდე და შრებოდა თერმოსტატში 110-120°C-ზე. როგორც ქიმიური ანალიზით გამოირკვა, საწყისი ნიმუშები შეიცავდა Ca²⁺ იონების გარკვეულ რაოდენობას. მიღებული ნიმუშების შედგენილობა ოქსიდურ ფორმაში მოცემულია ცხრ. 1.

საწყისი და მოდიფიცირებული ნიმუშების მაგნიტური ამთვისებლობების გაზომვები ჩატარებული იყო ე.წ. „ცილინდრის“ მეთოდით [6, 7]. გაზომვების შედეგების დამუშავების მეთოდია და გაზომვებისათვის გამოყენებული დანადგარი აღწერილი იყო ადრე [1, 8]. სტანდარტულ ნივთიერებად გამოყენებული ბიდისტილატი, მასში გახსნილი ჟანგბადის გამოძევების მიზნით, გაზომვების წინ



ცხელდებოდა ადუღებამდე. ეტალონად გამოყენებული ნივთიერებების მაგნიტური ამთვისებლობის მნიშვნელობები 20°C -ზე აღებული იყო ლიტერატურული მონაცემებიდან: H_2O ($X_v = -0,72 \cdot 10^{-6}$), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($X_v = +5,92 \cdot 10^{-6}$), Fe_2O_3 ($X_v = +0,0294 \cdot 10^{-6}$). გამოშვები ჩატარებული იყო მაგნიტური ველის სხვადასხვა დაძაბულობის პირობებში.

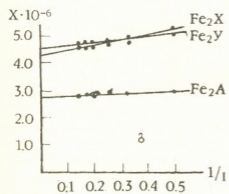
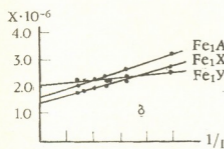
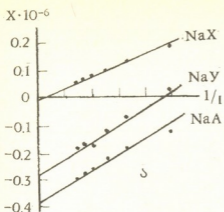
ცხრილი 1

ცეოლიტების ნიმუშების შედგენილობა ოქსიდურ ფორმაში

ცეოლიტი	ფორმულა
NaA	$0,89\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,14\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,97\text{SiO}_2 \cdot 3,46\text{H}_2\text{O}$
NaX	$1,04\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,14\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,72\text{SiO}_2 \cdot 4,56\text{H}_2\text{O}$
NaY	$0,92\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,23\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,43\text{SiO}_2 \cdot 6,37\text{H}_2\text{O}$
Fe_1A	$0,81\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,14\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,00\text{SiO}_2 \cdot 3,26\text{H}_2\text{O} \cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3$
Fe_1X	$0,83\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,86\text{SiO}_2 \cdot 4,77\text{H}_2\text{O} \cdot 0,03\text{Fe}_2\text{O}_3$
Fe_1Y	$0,80\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,21\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,01\text{SiO}_2 \cdot 5,70\text{H}_2\text{O} \cdot 0,05\text{Fe}_2\text{O}_3$
Fe_2A	$0,79\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,12\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,90\text{SiO}_2 \cdot 3,32\text{H}_2\text{O} \cdot 0,04\text{Fe}_2\text{O}_3$
Fe_2X	$0,87\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,13\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,75\text{SiO}_2 \cdot 4,91\text{H}_2\text{O} \cdot 0,08\text{Fe}_2\text{O}_3$
Fe_2Y	$0,72\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,18\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,70\text{SiO}_2 \cdot 5,30\text{H}_2\text{O} \cdot 0,08\text{Fe}_2\text{O}_3$

მიღებული მონაცემები, რომელთა საფუძველზე გამოთვლილი იყო ნიმუშების ხვედრითი მაგნიტური ამთვისებლობის სიდიდეები და Fe^{3+} იონის ეფექტური მაგნიტური მომენტები, მოყვანილია შესაბამის გრაფიკებზე (ნახ. 1 ა, ბ, გ). როგორც აღნიშნული გრაფიკებიდან ჩანს, თითოეული შესწავლილი ნიმუშის ხვედრითი მაგნიტური ამთვისებლობა დამოკიდებულია მაგნიტური ველის დაძაბულობის სიდიდეზე. ამავე დროს ცნობილია, რომ როგორც დიამაგნიტური, ისე პარამაგნიტური ამთვისებლობა არ არის დამოკიდებული მაგნიტური ველის დაძაბულობაზე. ამდენად, ნიმუშების მაგნიტური სისუფთავის შემთხვევაში გრაფიკები $X=f(I/H)$ უნდა წარმოადგენდნენ აბსცისათა ღერძის პარალელურ წრფეებს. როგორც წესი, პრაქტიკაში იშვიათად ვხვდებით მაგნიტურად სუფთა მყარ ნივთიერებებს და მინარევების ბუნება ფერომაგნიტური ხასიათისაა. რადგან ეს უკანასკნელი გაჯერების თვისებით ხასიათდება, ამდენად მის გამორიცხვას აწარმოებენ ექსტრაპოლაციით $X=f(I/H)$ დამოკიდებულების გრაფიკიდან¹⁾. როგორც შესაბამისი გრაფიკებიდან (ნახ. 1 ა) ჩანს, საცდელ-ქარხნული წარმოების NaX ცეოლიტის მოცემული ნიმუშის მაგნიტური სისუფთავე საგრძნობლად დაბალია NaA და NaY ცეოლიტების სისუფთავესთან შედარებით. სავარაუდოა, რომ ფერომაგნიტურ მინარევებთან ერთად ქარხნული წარმოების NaX ცეოლიტის აღნიშნული ნიმუში პარამაგნიტურ მინარევებსაც შეიცავს. ბუნებრივია, ასეთ შემთხვევაში მინარევების ზეგავლენის სრული ელიმინირება შეუძლებელია ექსტრაპოლაციის მეთოდით. ქიმიურად სუფთა რეაქტივებისაგან სინთეზირებული NaA ცეოლიტის ხვედრითი მაგნიტური ამთვისებლობის ადრე მიღებული [1] მნიშვნელობა ტოლია $-0,41 \cdot 10^{-6}$, რაც ახლოა საკვლევი NaA ნიმუშის შესაბამის სიდიდესთან. ქიმიური ანალიზის შედეგებიდან და დიამაგნიტური ინკრემენტების სიდიდეებიდან [9] გამომდინარე, გამოთვლილი იყო საკვლევი ნიმუშების ხვედრითი დიამაგნიტური ამთვისებლობის მნიშვნელობები. Fe^{3+} იონის ხვედრითი $X_v^{Fe^{3+}}$ პარამაგნიტური ამ-

¹⁾ რადგან $H=\alpha I$, შესაძლებელია $X=f(I/H)$ გრაფიკით სარგებლობა (I მაგნიტის კოეფში გამავალი დენის ძალა).



ნახ. 1. $X=f(1/I)$ დამოკიდებულების გრაფიკები (I – ამპერეებში): ა) NaA, NaX, NaY; ბ) Fe_1A , Fe_1X , Fe_1Y ; გ) Fe_2A , Fe_2X , Fe_2Y

სი ეფექტური მაგნიტური მომენტის მნიშვნელობისთვის $5,92 \mu_B$ -ის ტოლ სიდიდეს. ლიტერატურიდან [10] ცნობილია შემთხვევები, როცა Fe^{3+} და Mn^{2+} იონების ეფექტური მაგნიტური მომენტების მნიშვნელობები ძვეს შესაბამისად $2,0 - 2,5 \mu_B$ და $1,8 - 2,1 \mu_B$ სიდიდეების ფარგლებში. ასეთი მნიშვნელობები მიღებულია აღნიშნული იონების რიგი კომპლექსნაერთებისათვის, რომლებსთვისაც

თვისებლობა და მისი საფუძველზე მოლოდინური $X_M = 56 \cdot X_{Fe}^{3+}$ ამთვისებლობა განსაზღვრული იყო შემდეგნაირად ფარდობიდან

$$X_{Fe}^{3+} = \frac{100(X_M^U - X_M^E)}{P}$$

სადაც X_M^U ცეოლითის ზვედრითი ამთვისებლობის ექსტრაპოლირებული ($I \rightarrow \infty$) მნიშვნელობაა, X_M^E – ინკრემენტების საფუძველზე გამოთვლილი ცეოლითის ზვედრითი დიამაგნიტური ამთვისებლობა, P – ნიმუშში Fe^{3+} იონების მასური წილი (%-ში). აღნიშნული მონაცემებისა და კიურის კანონის საფუძველზე გამოთვლილი იყო Fe^{3+} იონის ეფექტური მაგნიტური მომენტების მნიშვნელობები საკვლევი ნიმუშებისთვის. მიღებული შედეგები მოცემულია ცხრ. 2. როგორც ჩანს, ინკრემენტების საფუძველზე გამოთვლილი ზვედრითი დიამაგნიტური ამთვისებლობების მნიშვნელობები ყველა ნიმუშისთვის თითქმის ერთნაირია. საგრძნობი განსხვავება ექსპერიმენტული მონაცემებისაგან შეიმჩნევა NaX და NaY ცეოლითებისთვის (განსაკუთრებით NaX-სთვის). ამ განსხვავების ძირითად მიზეზს ფერომაგნიტური ბუნების მინარევები წარმოადგენენ, რომელთა ზეგავლენის სრული გამორიცხვა ზემოაღწერილი გზით შეუძლებელია.

Fe^{3+} იონის ძირითადი მდგომარეობის თერმია $^6S_{5/2}$. ამ შემთხვევაში იონის 3d გარსი ნახევრადმევალებულია. ორბიტალურად არაგადაგვარებული მდგომარეობისათვის, რომელსაც ადგილი აქვს Mn^{2+} და Fe^{3+} იონების შემთხვევაში, თეორია გვაძლევს ხუთი გაუწყვილებელი ელექტრონის შესაბამისი

Fe³⁺ იონის პარამაგნიტური ამთვისებლობის და ელექტური მაგნიტური მომენტების მნიშვნელობები

	NaA	NaX	NaY	Fe ₁ A	Fe ₁ X	Fe ₁ Y	Fe ₂ A	Fe ₂ X	Fe ₂ Y
%(Fe ³⁺)				0,83	0,76	1,05	1,30	2,03	1,90
X ₁ ^{10⁶}	-0,452	-0,457	-0,466	-0,448	-0,462	-0,466	-0,434	-0,451	-0,462
X ₁ ^{10⁶}				+253,9	+241,5	+244,4	+247,2	+231,6	+263,8
X _M ^{10⁶}				+14220	+13520	+13690	+13840	+12970	+14770
μ _{eff}				5,80	5,65	5,69	5,72	5,53	5,91

იონის გარშემო ლიგანდების მიერ გამოწვეული კრისტალური ველი იწვევს 3d გარსის ელექტრონების ჯამური სპინის შემცირებას ელექტრონების გაწყვილების ხარჯზე. საკვლევი ნიმუშების შემთხვევაში მიღებული მაგნიტური მომენტების მნიშვნელობები 5,5 - 5,9μ_B ფარგლებშია, რაც თანხმობაშია ხუთი გაუწყვილებელი ელექტრონის შესაბამის Fe³⁺ იონის მაგნიტური მომენტის ექსპერიმენტულ (5,7-6,0μ_B) მნიშვნელობებთან [10]. გამოთვლებში გარკვეულ კორექტივებს შეიტანდა ვეისის Δ მუდმივას განსაზღვრა, რაც ტემპერატურული გა-

ზომვებითაა შესაძლებელი. ჩვენს შემთხვევაში კიურის კანონის
$$X_M = \frac{N \mu_{eff}^2}{3kT}$$

გამოყენება ნაწილობრივ გამართლებულია იმით, რომ S თერმის შესაბამისი იონებისთვის Δ შედარებით მცირე სიდიდეა. აღნიშნული სიდიდის გათვალისწინება მაგნიტური მომენტის ექსპერიმენტულ მნიშვნელობებს კიდევ უფრო აახლოებს შესაბამის თეორიულ სიდიდესთან. მიუხედავად იმისა, რომ ზემოაღნიშნული საცდელ-ქარხნული წარმოების ცეოლითების მაგნიტური სისუფთავე შედარებით დაბალია, გაზომვების შედეგები (ცხრ. 2) მიუთითებენ იმაზე, რომ აღნიშნულ ცეოლითებში რკინის იონი სპინ-თავისუფალ მდგომარეობაშია, რაც თავის მხრივ მოწმობს, რომ იონი იმყოფება შედარებით დაბალი სიძლიერის კრისტალურ ველში. აღნიშნულ დასკვნასთან თანხმობაშია საკვლევი ნიმუშების ეპრ-ის მეთოდით წინასწარი კვლევის შედეგები.

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

შემოსულია 13.09.1999

Г.В. ЦИЦИШВИЛИ, М.В. УРУШАДЗЕ, Н.Г. ГИГОЛАШВИЛИ,
 Д.Р. ДВАЛИ

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ А, X, Y,
 МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИОНАМИ Fe³⁺**

Резюме

При комнатной температуре и различных значениях напряженности магнитного поля статическим методом изучены магнитные свойства цеолитов А, X, Y опытно-заводского производства и их модифицирован-

ных форм, содержащих ионы Fe^{3+} . Установлено, что удельная магнитная восприимчивость каждого образца зависит от напряженности магнитного поля. С учетом полученных значений эффективных магнитных моментов сделано заключение, что ионы Fe^{3+} (терм $^{\circ}S_{5/2}$) в исследованных образцах находятся в спин-свободном состоянии.

G. TSITSISHVILI, M. URUSHADZE, N. GIGOLASHVILI,
D. DVALI

MAGNETIC PROPERTIES OF A, X, Y ZEOLITES MODIFIED BY Fe^{3+} IONS

Summary

Magnetic Properties of pilot-scale production A, X, Y zeolites as well as those of their modified forms containing Fe^{3+} ions were studied statically at room temperature and at different values of magnetic field strength. It has been determined that the specific magnetic susceptibility of each sample depends on the magnetic field strength. According to the obtained values of effective magnetic moments it has been concluded that Fe^{3+} ions (term $^{\circ}S_{5/2}$) in the examined samples are in the spin-free state.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Цицишвили Г.В., Урушадзе М.В. Журн. физ. химии, 1968, т. 42, 12, с. 3083.
2. Egerton T.A. Nagan A., Stone F.S., Vickerman J.C. Far. Trans., 1972, 1, 4, p. 723.
3. Egerton T.A., Vickerman J.C. Far. Trans., 1973, 1,4, p. 39.
4. Кучеров А.В., Слишкин А.А. Кинетика и катализ, 1987, 28, №5, с. 1199.
5. Mahay A., Simard F., Lemay G., Kaliaguine S., Monnier J. Appl. Catal., 1987, v. 33, 1, p. 55.
6. Клемм В. Магнетохимия, М.: Госхимиздат, 1939, с. 53.
7. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. М.: Наука, 1980, с. 42.
8. Цицишвили Г.В., Сесиашвили Д.Д. Тр. Ин-та химии им. П.Г. Меликишвили АН ГССР, 1957 13, с. 17.
9. Селвуд П. Магнетохимия. М.: ИЛ, 1958, с. 89.
10. Сб. Современная химия координационных соединений. Под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса, М.: ИЛ, 1963, с. 374.



УДК 541.183:66.093.6

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, Т. Н. КОРДЗАХИЯ,
З. Г. ЭПРИКАШВИЛИ

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ C_2-C_5 НА СТАНДАРТНЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТАХ

Наиболее общей и нежелательной примесью многих органических жидкостей является вода. Она вызывает гидролиз продуктов, их неустойчивость, увеличение кислотности, коррозию аппаратуры и коммуникаций, затрудняет их дальнейшее использование.

Перспективным методом обезвоживания является адсорбционная осушка цеолитами. В этом случае достигается минимальное содержание воды в осушенных продуктах при значительной адсорбционной активности адсорбентов [1].

Жесткий скелет, ультрапористая структура, молекулярно-ситовой эффект, возможность изменения свойств путем ионной модификации, а также ярко выраженная гидрофильность позволяют отнести цеолиты к числу уникальных адсорбентов, делающих их особенно эффективными в процессах осушки [2].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса осушки одноатомных спиртов C_2-C_5 нормального строения на натриевой форме синтетических цеолитов различных типов А, X, М (морденит), Э (эрионит) в динамических условиях.

Исследования на лабораторной адсорбционной установке проточного типа позволили получить основную информацию о работе слоя сорбента - выходные кривые [3]. Во время опытов влагосодержание продуктов определялось газохроматографическим методом. Опыты проводились до полной отработки емкости слоя цеолита (до появления за слоем концентрации воды, равной ее концентрации в исходном продукте). По полученным данным определялись равновесная и динамическая адсорбционная активность (соответственно a_p и a_d , г/100 г), время защитного действия слоя сорбента ($\tau_{пр}$, мин) [4].

В табл. 1 приведены данные, характеризующие адсорбционно-погложительные свойства изученных цеолитов при температуре $25^{\circ}C$ в системах спирт-вода, которые предварительно активировались в потоке инертного газа при температуре $300^{\circ}C$ в течение трех часов.

Синтетические цеолиты типа А и X характеризуются практически одинаковой величиной свободных объемов $0,47-0,51 \text{ см}^3/\text{см}^3$, однако им присущи различные размеры входных окон: для цеолита NaA - 4Å , а для цеолита NaX- 9Å [2]. Исходя из этого, для цеолита типа А в большей мере характерен молекулярно-ситовой эффект по отношению к молекулам воды в системах спирт-вода.

Адсорбционные характеристики по воде исследованных цеолитов в системах спирт-вода при 25⁰С.

Система	этиловый спирт - вода		пропиловый спирт - вода			бутиловый спирт - вода			амиловый спирт-вода			
	Начальная концентрация воды - 3,5% (вес.)											
Цеолит	a _д	a _р	τ _{пр}	a _д	a _р	τ _{пр}	a _д	a _р	τ _{пр}	a _д	a _р	τ _{пр}
NaA	13,1	17,5	69	23,9	26,8	126	22,8	25,2	120	25,6	27,5	139
NaX	8,0	11,3	42	19,2	24,4	101	20,7	24,4	109	24,9	28,1	135
NaM	6,1	9,3	32	13,5	14,5	71	14,4	14,8	85	15,3	17,9	92
NaKЭ	4,7	6,1	25	11,1	13,9	60	12,5	13,5	66	13,7	16,8	69

Сравнительно небольшие по своим размерам молекулы этанола могут проникать в полости цеолита и конкурировать с молекулами воды. Причем это явление, по-видимому, в большей степени характерно для цеолита типа X. В связи с этим, имеет место понижение величины динамической и равновесной адсорбционной активности по отношению к воде в сравнении с цеолитом типа А (табл.1).

С удлинением углеводородной цепочки спиртов их диффундирующая способность в полости цеолита уменьшается, что позволяет молекулам воды более активно адсорбироваться в полостях цеолита, о чем свидетельствует увеличение значений динамической и равновесной адсорбционной активностей в зависимости от длины углеводородной цепочки спиртов. Этот эффект в большей степени наблюдается для цеолита типа X. В результате, для систем бутанол-вода и пентанол-вода адсорбционная активность по воде (a_д, a_р) для цеолитов типа А и X практически идентична.

Более низкие значения величин адсорбционных характеристик по воде для морденита и эрионита, по-видимому, связаны с меньшим свободным объемом этих целитов (0,28 см³/см³ для морденита и 0,35 см³/см³ для эрионита) [5].

Закономерности в изменениях величин адсорбционной активности в системах спирт-вода на этих цеолитах идентичны закономерностям, имеющим место на цеолитах типа А и X. Молекулярно-ситовой эффект в отношении систем спирт-вода в большей степени проявляется для более узкопористого цеолита - морденита, чем для эрионита. Вероятно, это является причиной высоких значений величин динамической и равновесной адсорбционной активности по воде для морденита, хотя свободный объем его ячейки меньше, чем у эрионита.

Как показали исследования [6], адсорбционные характеристики цеолитов по воде в системах органическое вещество-вода зависят также от гидрофильного характера каждого отдельного растворителя. Это, вероятно, можно связать с эффектом сольватации при взаимодействии молекул воды и растворителя: на поведение веществ оказывает влияние не только гидрофильность, но и способность образовывать ассоциированные системы с водой. Адсорбция из ассоциированных смесей проис-

ხდით გორადო უფროსად იმის გამო, რომ კომპლექსების წარმოქმნის, რა დაზიანებისათვის მათგან დამატებითი ენერჯია მოთხოვნილია.

ადორბციის პროცესების წარმოქმნისას უფროსად ტემპერატურის ამაღლებით, რა დაზიანებისათვის მათგან დამატებითი ენერჯია მოთხოვნილია. ამაღლებით, რა დაზიანებისათვის მათგან დამატებითი ენერჯია მოთხოვნილია. ამაღლებით, რა დაზიანებისათვის მათგან დამატებითი ენერჯია მოთხოვნილია.

ტაბ. 2 წარმოქმნილია დინამიკური მახასიათებლები ადორბციისათვის წყლის ხსნარების ნაბოროლი-1 და ნაბოროლი-1 ხსნარებისათვის ტემპერატურაზე ადორბციის კოლონი 75°C. როგორც ვხედავთ, ტემპერატურის ამაღლებით, რა დაზიანებისათვის მათგან დამატებითი ენერჯია მოთხოვნილია.

ტაბლიცა 2

ადორბციის მახასიათებლები წყლის ხსნარების ნაბოროლი-1 და ნაბოროლი-1 ხსნარებისათვის ტემპერატურაზე 75°C.

სისტემა	ბუტილოვანი სპირტი-წყალი			ამილოვანი სპირტი-წყალი		
ცეოლიტი	a_n	a_p	τ_{mp}	a_n	a_p	τ_{mp}
NaA	23,5	25,7	122	26,1	28,1	141
NaX	21,6	24,5	114	25,2	28,0	138
NaM	14,8	14,9	87	15,7	18,0	94
NaK	12,9	13,7	69	14,0	16,9	72

ამგვარად, დადგინდა, რომ ყველაზე უფროსად ეფექტური მათგან ნაბოროლი-1 ხსნარებისათვის ტემპერატურაზე 75°C ხდება ადორბციის კოლონი, რა დაზიანებისათვის მათგან დამატებითი ენერჯია მოთხოვნილია.

ინსტიტუტი ფიზიკური და ორგანიკული ქიმია
იმ. ი. გ. მელიქიშვილი ან გურია

დამოწმდა 24.12.1999

თ. ანდრონიკაშვილი, თ. კორძაია, ზ. მარტიკაშვილი

ადორბციის C_2-C_5 ნაბოროლი-1 ხსნარებისათვის სტანდარტული სინთეზური ცეოლიტებისათვის

რეზიუმე

გამოკვლეულია სტანდარტული სინთეზური ცეოლიტების (A, X, მორდენიტი, ერიონიტი) ადორბციის უნარიანობის მიხედვით თვისებები C_2-C_5 ნაბოროლი-1 ხსნარებისათვის პროცესში დინამიკური პარამეტრები.

დადგინდა, რომ ყველაზე უფროსად ეფექტური მათგან ნაბოროლი-1 ხსნარებისათვის ტემპერატურაზე 75°C ხდება ადორბციის კოლონი, რა დაზიანებისათვის მათგან დამატებითი ენერჯია მოთხოვნილია.

T. ANDRONIKASHVILI, T. KORDZAKHIA, Z. EPRIKASHVILI

THE DESICCATION OF MONOHYDRIC C₂-C₅ ALCOHOLS ON THE STANDARDS SYNTHETIC ZEOLITES

Summary

There are investigated the adsorbtive-desiccative properties of standard synthetic zeolites (A, X, mordenite and erionite) in the process of desiccation of water from monohydric C₂-C₅ alcohols in dynamic conditions.

It is shown, that among the studied zeolites the A-type zeolite is more effective for the alcohol-water desiccation systems and with the rise in the adsorption column temperature upto 75⁰ C some increase in dynamic indices of the process is observed.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Кельцев Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984, 541 с.
2. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г. Синтетические цеолиты. М.: АН СССР. 1962, 286 с.
3. Гамკრელიძე ე. ა., Корძახია Т. Н., Эприкашвили Л. Г., Андроникашвили Т. Г. В сб.: Научные труды Кутаисского технического университета, 1996, 1, с.86-92.
4. Корძახია Т. Н., Гамკრელიძე ე. ა., Эприкашвили Л. Г., Андроникашвили Т. Г. ЖФХ, 1996, т. 70, 1, с. 179-180.
5. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 781 с.
6. Андроникашвили Т. Г., Корძახია Т. Н., Эприкашвили Л. Г., Гамკრელიძე ე. ა. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1998, т. 24, 1-4, с. 73-76.



კ. ი. ბერიაშვილი, ო. იუ. ჯარდალიშვილი,
 თ. გ. ანდრონიკაშვილი

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ С ЦЕЛЮ УМЕНЬШЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ МИНЕРАЛЬНЫМИ УДОБРЕНИЯМИ

Проблеме эффективности использования минеральных удобрений должное внимание начало уделяться только в последнее время. Усилия многих научных коллективов мира направлены на достижение 100%-ного усвоения растениями питательных веществ [1]. В большинстве случаев при использовании минеральных удобрений растения потребляют не более 30% вносимого количества.

Основные потери имеют место в результате их вымывания и разложения в период дождей, с соответствующим значительным загрязнением водного бассейна, в том числе и источников питьевой воды.

Разработка новых, "неклассических", медленно действующих удобрений нерентабельна из-за высокой стоимости (по сравнению с обычными легкорастворимыми удобрениями) - разница в стоимости вряд ли может компенсироваться экономией их одноразового внесения в почву в течение двух-трех лет [2].

В связи с этим возникает необходимость изыскания новых средств, позволяющих сравнительно дешево использовать обычные минеральные удобрения с пролонгирующим эффектом действия. К таким можно отнести природные цеолиты седиментационного происхождения (промышленные месторождения таких цеолитов широко распространены во всем мире). Они обладают способностью определенный промежуток времени удерживать такие основные питательные элементы минеральных удобрений, как катионы аммония и калия и медленно "выдавать" их растениям [3,4].

Пока имеются единичные работы по использованию цеолитов с целью противодействия выносу из почвы минеральных удобрений, но и они рассматривают вопросы, связанные с вымыванием и удерживанием азотных удобрений в системах природные цеолиты (клиноптилолит, эрионит) - песчаная почва [5]. Показано, что эрионит обладает лучшей удерживающей способностью по отношению к ионам аммония, чем клиноптилолит.

Цель нашей работы - исследование влияния природных цеолитов, а именно клиноптилолита и филлипсита, на удерживание в почве таких основных питательных элементов минеральных удобрений как аммоний, калий и фосфор.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служили: серо-коричневая почва, характер-

ная для некоторых районов Грузии; природные цеолиты некоторых месторождений нашей республики (филлипситсодержащие горные породы из Гурии, с содержанием 60-90% цеолита и с основными обменными катионами (кальций, калий, натрий) и клиноптилолитсодержащие горные породы из Тедзми (Восточная Грузия) с содержанием 50-60% цеолита и с обменными катионами - кальций, натрий, калий [6].

Минеральные удобрения были представлены следующими солями: аммиачная селитра, хлористый калий, кальций дигидрофосфат.

Методика эксперимента следующая: в цилиндрическую емкость, на дне которой имелись мелкие отверстия, помещались соответственно мелкоизмельченная почва, клиноптилолит- и филлипситсодержащие горные породы и их смеси, а также почва, перемешанная с вышеуказанными цеолитами в количестве 10 и 20%. Размеры цилиндрической емкости 13x8 см, количество пробы - 600 г (почва или цеолит). Минеральные удобрения вносились в объекты исследования в пересчете от обычно используемых в овощеводстве норм $N_{150}P_{90}K_{90}$. Эксперименты были выполнены в двух вариантах:

1. В сосуды с объектами исследования (почва или цеолит) по отдельности вносились соли, содержащие катионы аммония, калия и анионы фосфорной кислоты.

2. В сосуды с объектами исследования (почва или цеолит) вносилась смесь вышеуказанных минеральных солей.

После выдерживания этой системы в течение четырех дней сосуды промывались 500 мл дистиллированной воды по 100 мл в течение каждых трех часов. Содержание ионов в исходном растворе и в фильтрате определялось методом ионной хроматографии.

Использован жидкостный хроматограф Цвет-3006 в двухколоночном варианте. Для определения катионов аммония и калия разделительная колонка (100x4 мм) заполнялась катионитом ДИАКАТ-1, а для определения анионов фосфорной кислоты - анионитом ХИКС-1. В первом случае элюентом служил 25 мМ раствор азотной кислоты, во втором случае - 10^{-3} молярный раствор карбоната натрия. Детектирование ионов NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} осуществлялось кондуктометрически. Использован метод абсолютной калибровки в расчете на мг/мл K^+ , NH_4^+ и PO_4^{3-} .

Результаты и их обсуждение

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что почва, насыщенная катионами аммония и калия, в процессе обработки дистиллированной водой по методике, указанной в экспериментальной части, удерживает лишь около сорока процентов вышеуказанных катионов, причем при насыщении почвы одновременно тремя минеральными удобрениями процент удерживания катионов аммония почвой сокращается приблизительно до 30%.

Исследуемая почва проявляет определенную избирательность по отношению к анионам фосфорной кислоты и способность удерживания этого аниона составляет в среднем 70%, что, по-видимому, можно объяс-

Способность удерживания индивидуальных ионов аммония, калия и PO_4^{3-} и их смесей природными цеолитами и почвой, %

Объект исследования	NH_4^+ , %		K^+ , %		PO_4^{3-} , %		Смесь NH_4^+ ; K^+ ; PO_4^{3-}					
	вымывто	удерж.	вымывто	удерж.	вымывто	удерж.	NH_4^+ , %		K^+ , %		PO_4^{3-} , %	
Филлипсит	7,2	92,8	23,5	76,5	4,48	95,5	8,6	91,4	18	82	13,68	86,3
Клинофиллолит	13	87	12,3	87,7	14	85,5	30,8	69,2	13,5	86,5	17,3	82,7
50% филлипсита + 50% клинофиллолита	14	85	15	85	15	85	25,7	74,3	10,5	89,5	14,4	85,6
Почва (контроль)	60,8	39,2	61,7	38,3	22,36	77,6	73,2	26,7	68	32	31,2	68,8

Таблица 2

Влияние цеолитов, внесенных в почву, на вымывание и удерживание как индивидуальных ионов NH_4^+ , K^+ , PO_4^{3-} , так и их смесей, %

Объект исследования	NH_4^+ , %		K^+ , %		PO_4^{3-} , %		Смесь NH_4^+ ; K^+ ; PO_4^{3-}					
	вымывто	удерж.	вымывто	удерж.	вымывто	удерж.	NH_4^+ , %		K^+ , %		PO_4^{3-} , %	
Почва	60,8	39,2	61,7	38,3	22,36	77,6	73,2	26,7	68	32	31,2	68,8
10% филлипситов+ 90% почвы	22,8	77,2	34,8	65,2	9,44	90,5	23,1	76,8	36,5	63,5	13,68	86,3
20% филлипситов+ 80% почвы	12,6	87,3	30,4	69,6	6,06	93,9	17,2	82,8	34,2	65,8	11,08	88,9
10% клинофиллолита+ 90% почвы	39,5	60,5	16,3	83,7	17,8	82,2	48,5	51,5	19,3	80,7	26,54	73,4
20% клинофиллолита+ 80% почвы	30,2	69,8	14,14	85,86	16,2	83,8	30,8	69,2	14,8	86,5	24,6	75,4



ნით სპეციფიკი ადსორბციონი ვაიმდეივთი ეო ს პოვერხნობი პოვი.

პო-რავნო მუ ვედუთ სეა ცეოლითი პო თნოხიეიო კაციონამ ამონიუმი და კალია. ტაკ, ფილიპსიტი ვ ბოლშეი პოცენთნი თნოხიეიო უდერჟივათ კაციონი ამონიუმი, ჟემ კალია, ა კლინოპტილოლიტი, ნაობოროტი, ბოლშეი სელექტივნიბო პოვრეივთ კაციონამ კალია. პოდობნი ვავისიბიბო იმეოთ სეოთე ვ სლუაეობრეოტი ცეოლითი კაკ ინდივიდუალნიბი სოლიამი, ტაკ ი იხ სმეოი, ჟოთ ვ პოსლედიმ სლუაეო სელექტივნიბო კაციონამ ამონიუმი ნესკოლქო სნიჟენა, ოსობენნი უ კლინოპტილოლიტი. უსთანოვლენნი ნამი ჟაკონომერნიბო პოლნოხიეიო პოდტვერჟდათ დანიბი, პრეივდენნიბი ვ ლიტერატურე [3,4].

ჟო კასეტა ანიონი PO_4^{3-} , თო ონი დოვოლნიო პოროხი უდერჟივათ ფილიპსიტიმ და კლინოპტილოლიტიმ, ჟოთ ობო ეტი ცეოლითი ნე თნოხიეიო კლასუ ანიონობმენნიკი. პრიჟემ ეფექტი სელექტივნიბო უდერჟივანი სილნიეო პოვრეივთ უ ფილიპსიტი. პო-ვიდნიბომუ, ვ ეთოთ სლუაეო ადსორბციონნიბო პოცენი პოგლოხენი პოვრეივთ უ ფილიპსიტი, დი კოროო ჟარაქტერნი ტრეხმერნი რავმერნიბო სისტემა კანალით, სილნიეო, ჟემ უ კლინოპტილოლიტი, ობლადეიოხეიო დუხმერნი რავმერნიბო სისტემ.

იპოლზოვანი სმეი კლინოპტილოლიტი და ფილიპსიტი ს ცეოიო პოვრეივთი ეფექტივნიბო უდერჟივანი კაციონი ამონიუმი და კალია პრაქტიკესი ოშუტიმნი რეზულტიოთ ნე დოლო.

ვნიენი პრიდორონი ცეოლითი ვ პოვი ვ ჟნიჟილნიბო სტეპენი ვლიეტ ნა პოცენტი სოთნოხიეიო ვიმივანი და უდერჟივანი ტაკიხ პიტილენიბო ელემენტი, კაკ NPK. ვო ვსეხ სლუაეოთ ს ვოვრეივთნი დოზი პრიდორონი ცეოლითი, ვნიენნი ვ პოვი, პოროხიოტი უვლიჟენი ეე სპოსობნიბო უდერჟივთ კაციონი და ანიონი.

ტაკიმ ობრავომ, ვპერვიე იჟუჟენი ვლიენი პრიდორონი ცეოლითი - ფილიპსიტი და კლინოპტილოლიტი, ვნიენნი ვ პოვი, ნა პოცენტი ვიმივანი და უდერჟივანი ოდნოვრემენნი კაციონი NH_4^+ და K^+ და ანიონი PO_4^{3-} იჟ სოთვესთვიუოხიხ მინერალნიბო დოვრენიბი.

გურიენსკიი გოსუდარესთენნი აგრარიი უნივერსიტეტი
 ინსტიტუტი ფიზიკესი და ორგანიკესი ჟიმიი
 იმ. ი. გ. მელიქიშვილი ან გურიი

პოსთუილო 25.11.1999

ბ. ბერიშვილი, ო. ზარდალიშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი

**გუნებრივი ცეოლიტიბის გარეყენების შესაძლებლობა
 მინერალური სასუქებით ნიადაგის დაბინძურების
 შესამცირებლად**

რეზიუმე

პირველად იქნა განხორციელებული მინერალური სასუქების ერთდროულად სამი მკვებავი აგენტის: კალიუმისა და ამონიუმის კათიონების და ფოსფორ-მეფეას ანიონის შეკავებისა და გამორეცხვის პროცენტული თანაფარდობა



ბუნებრივი ცეოლიტების ფილიფსიტისა და კლინოპტილოლიტის მიმართ.

ნაჩვენები იქნა, რომ ფილიფსიტი ხასიათდება უკეთესი შეკავების უნარით ამონიუმის, ხოლო კლინოპტილოლიტი - კალიუმის კათიონის მიმართ.

ორივე ცეოლიტი სელექტიურია ფოსფორმკვას ანიონის მიმართ. ნაჩვენები იქნა, რომ ბუნებრივი ცეოლიტების შეტანა ნიადაგში მნიშვნელოვან წილად ზრდის მის შეკავების უნარს NPK-თან მიმართებაში. შედეგად ადგილი აქვს მცენარეში მიწერალური სასუქების საკვები აგენტების პროლონგაციურ გაცემას, რაც იწვევს გარემოს დაბინძურების შემცირებას.

K. BERIASHVILI, O. ZARDALISHVILI, T. ANDRONIKASHVILI

**ON THE POSSIBILITY OF NATURAL ZEOLITES
APPLICATION FOR REDUCTION OF SOILS
CONTAMINATION BY MINERAL FERTILIZERS**

Summary

For the first time the percentage ratio of simultaneous retention and washing out of three nutrient agents of mineral fertilizers: potassium cation, ammonium, phosphoric acid anions with respect to natural zeolites: phillipsite and clinoptilolite has been determined. It is shown that phillipsite is characterized by better retention ability in relation to cations of ammonium, and clinoptilolite - to cations of potassium. Both zeolites are selective in regard to phosphoric acid anion.

It has been found that introduction of natural zeolites into soil considerably increases their retention ability in respect to NPK. As a result prolonged delivery of nutrient agents of mineral fertilizers to the plant and decrease of environment pollution take place.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. P. C. Рассел, Г. У. Кук. Химия и обеспечение человечества пищей, М., Мир, 1986, стр. 12-35.
2. Агрохимия (под редакцией Б. А. Ягодина). 1982, М.: Колос, 1982, 574.
3. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. И. Киров, Л. Д. Филизова. Природные цеолиты. М.: Химия, 1985, 224 стр.
4. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, М. А. Кардава. Природные цеолиты в земледелии. Тбилиси: Мецниереба, 1993, стр. 127.
5. K. A. Barbarick, H. S. Pirela. Zeo-Agriculture use of Natural zeolites in Agriculture and Aguaculture_Boulder Colorado, Western Press, 1984, p. 93-103.
6. Н. И. Схиртладзе. Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: ТГУ, 1991, 144.



УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, О. В. ОРЛОВА, Я. Ф. БРОУЧЕК, И. Ф. БРОУЧЕК

УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМ СОРБЦИИ НА КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТАХ

Ранее в свете выдвинутой концепции о доминирующем влиянии констант устойчивости (K_y) комплексов, образующихся или разрушающихся в хроматографических системах “Ион металла-анионит, ионообменно модифицированный анионным лигандом” и “Ион металла-комплексобразующий сорбент с жестко фиксированными на матрице комплексобразующими функциональными группами (КФГ)”, на механизм и эффективность сорбции, десорбции и на физико-химические параметры хроматографического разделения ионов металлов [1-10] нами для указанных систем были выведены уравнения общего вида для изотерм сорбции, в которых константа равновесия ($K_{\text{равн}}$) реакции сорбции представлена введенной нами обобщенной функцией $\Phi = [K_{\text{равн}} = f(K_y, K'_y)]$ [11].

Вывод этих уравнений базировался на молекулярно-кинетической теории, современных физико-химических представлениях о механизме, равновесии, термодинамике и формальной кинетике обратимых хемосорбционных процессов.

Выдвинутая нами затем концепция гегемонии коэффициента распределения (K_d) хроматографируемого вещества, как доминирующего термодинамического параметра сорбционно-хроматографических процессов [12] позволила в аспекте единого концептуального подхода выявить новые функциональные связи физико-химических параметров колоночной хроматографии и новые возможности теоретического описания, расчета, компьютеризации и оптимизации этих параметров и хроматографических процессов [12,13].

В связи с изложенным выше, целью настоящей работы является вывод новых уравнений изотерм хемосорбции ионов металлов на комплексобразующих сорбентах в аспекте гегемонии K_d , включающих этот параметр в качестве аргумента.

В общем виде процесс хемосорбции ионов металлов на комплексобразующих сорбентах в статических условиях можно представить в виде схемы:



где C - равновесная концентрация сорбируемых ионов в фазе раствора, мг-экв/мл;

Q_M - статическая сорбционная емкость данного комплексобразующего сорбента по иону данного металла, мг-экв/мл;

Q_{max} - максимальная статическая сорбционная емкость этого сорбента,

равная сумме равновесных концентраций сорбированного комплекса и свободных КФГ в фазе сорбента, мг-экв/мл;

$(Q_{\max} - Q_M)$ - равновесная концентрация свободных КФГ в фазе сорбента, мг-экв/мл.

Константа равновесия ($K_{\text{равн}}$) для схемы (1) описывается уравнением:

$$K_{\text{равн}} = \frac{Q_M}{C(Q_{\max} - Q_M)}, \quad (2)$$

которое аналогично полученному нами уравнению (11) в [11].

Решение уравнения (2) относительно Q_M позволяет получить уравнение изотермы сорбции, протекающей по схеме (1):

$$Q_M = Q_{\max} \frac{K_{\text{равн}} C}{1 + K_{\text{равн}} C}, \quad (3)$$

которое аналогично полученному нами в [11] уравнению (7).

Для выявления функциональной зависимости $K_{\text{равн}} = f(K_d)$ уравнение (2), в котором отношение Q_M/C по определению представляет собой K_d , преобразуется нами в уравнение:

$$K_{\text{равн}} = \frac{K_d}{(Q_{\max} - Q_M)}. \quad (4)$$

После подстановки значения $K_{\text{равн}}$ из уравнения (4) в уравнение (3), соответствующих преобразований и введения выражения $(Q_{\max} - Q_M) = \Delta Q$, получаем:

$$Q_M = Q_{\max} \frac{K_d C}{\Delta Q + K_d C}. \quad (5)$$

Уравнение (5) представляет собой модифицированное нами в аспекте концепции гегемонии K_d уравнение изотермы хемосорбции для ионов металла одного вида.

Для случая хемосорбции смеси N ионов различных металлов уравнение (5) для i -го металла принимает вид:

$$Q_{M_i} = Q_{\max} \frac{K_{d_i} C_i}{\Delta Q_i + \sum_{j=1}^{i=N} K_{d_j} C_j}. \quad (6)$$

Как видно из уравнения (4), $K_{\text{равн}}$ представляет собой функцию отношения $K_d/\Delta Q$. Поэтому нами в уравнение (3) вместо $K_{\text{равн}}$ вводится обобщенная функция $\psi = [K_{\text{равн}} = f(K_d/\Delta Q)]$, которая позволяет получить модифицированные и альтернативные уравнениям (5) и (6) уравнения изотерм хемосорбции соответственно для ионов металла одного вида и смеси N ионов различных металлов:

$$Q_M = Q_{\max} \frac{\psi C}{1 + \psi C}, \quad (7)$$

$$Q_{Mi} = Q_{\max} \frac{\psi_i C_i}{1 + \sum_{i=1}^N \psi_i C_i} \quad (8)$$

Как и следовало ожидать, уравнения (5)–(8) представляют собой уравнения изотермы типа Ленгмюра, характерные для процессов хемосорбции.

Для каждой конкретной хроматографической системы обобщенная функция ψ в уравнениях (7) и (8) должна быть заменена характерным для данной системы адекватным выражением $K_{\text{равн}} = f(K_d/\Delta Q)$.

Анализ уравнения (7) позволяет сделать заключение, что в области очень малых концентраций $\psi C \ll 1$. Тогда можно считать, что $(1 + \psi C) \approx 1$, и уравнение (7) принимает вид линейного уравнения изотермы Генри:

$$Q_M = Q_{\max} \psi C. \quad (9)$$

При очень высоких значениях C величина $\psi C \gg 1$, $\psi C \approx (1 + \psi C)$ и $Q_M \approx Q_{\max}$, то есть величина сорбции практически перестает зависеть от концентрации.

По аналогии с выведенным нами ранее в аспекте концепции гегемонии константы устойчивости комплексов (K_s) уравнением изотермы комплексообразовательной сорбции в хроматографических системах “Ион металла-анионит, модифицированный лигандом”, которое включает обобщенную функцию $\phi = [K_{\text{равн}} = f(K_y, K'_y)]$ [11], уравнение (7) для графического решения линеаризуется нами путем его приведения к двум видам:

$$\frac{1}{Q_M} = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \psi} \cdot \frac{1}{C}, \quad (10)$$

$$\frac{C}{Q_M} = \frac{1}{Q_{\max} \psi} + \frac{C}{Q_{\max}}. \quad (11)$$

Уравнение (10) в координатах $1/Q_M - 1/C$ графически выражается прямой линией с тангенсом угла наклона, равным $1/Q_{\max} \psi$, и отрезком, отсекаемым ею на оси ординат, равным $1/Q_{\max}$.

Уравнение (11) в координатах $C/Q_{\max} - C$ выражается прямой линией с котангенсом угла наклона, равным Q_{\max} , и отрезком, отсекаемым ею на оси ординат, равным $1/Q_{\max} \psi$.

Являясь подтверждением и дальнейшим развитием разработанных нами ранее физико-химических основ и феноменологической теории комплексообразовательной хроматографии [1–11, 14] уравнения (5)–(8), (10), (11) имеют как теоретическое значение, обобщая и подтверждая доминирующее влияние функциональной зависимости $K_{\text{равн}} = f(K_d/\Delta Q)$ на эффективность и механизм сорбции, десорбции и хроматографического разделения ионов металлов, так и практическую ценность для определения численных значений важных физико-химических параметров - Q_{\max} и ψ в конкретных хроматографических системах, а также для расчетов и сравнения величин K_d ионов металлов в этих системах. Указанные уравнения являются также базой для разработки компьютерных программ теоретического расчета, графического построения

и обработки изотерм сорбции, а также для оптимизации процессов в комплексеобразовательной хроматографии.

В совокупности с выведенными нами ранее пакетами уравнений, в аспекте выдвинутой концепции гегемонии коэффициента распределения хроматографируемого вещества выражающих функциональные связи основных физико-химических параметров и критериев удерживания, хроматографических пиков, эффективности колонок и разделения в колоночной хроматографии [12-14], уравнения (5)-(8), (10) и (11) свидетельствуют о корректности, универсальности и плодотворности этой концепции и о перспективности и целесообразности ее распространения и на другие виды хроматографии для единого концептуального подхода к теоретическому описанию, расчетам и оптимизации сорбционных и хроматографических процессов.

Грузинский технический университет

Поступило 17.11.1999

ფ. ბროუჩეკი, ო. ორლოვა, ი. ბროუჩეკი, ჯ. ბროუჩეკი

კომპლექსფორმირებადი სორბენტებზე სორბციის იზოთერმების განტოლებები

რ ე ზ ი უ მ ე

განაწილების კოეფიციენტის გეგმონიის შემოთავაზებული კონცეფციის ასპექტში კომპლექსფორმირებადი ქრომატოგრაფიულ სისტემებისათვის გამოყვანილია ლითონთა იონების სორბციის ოზოთერმების ახალი სახის ზოგადი მოდიფიცირებული განტოლებები, რომლებიც გამოსახავენ და ადასტურებენ აღნიშნულ სისტემებში ლითონთა იონების განაწილების კოეფიციენტის გავლენას სორბციის და დისორბციის მექანიზმებზე, ეფექტურობაზე და ლითონთა დაცილებაზე.

სტატიაში მოყვანილი მასალა ავტორების მიერ მიღებული წინა მასალებთან ერთობლიობაში დამაჯერებლად მოწმობს განაწილების კოეფიციენტის კონცეფციის კორექტურობაზე, ნაყოფიერებაზე, უნივერსალობაზე და ქრომატოგრაფიის სხვა სახეობებზე მისი გავრცელების მიზანშეწონილობაზე და პერსპექტიულობაზე.

F. BROUCHEK, O. ORLOVA, I. BROUCHEK, J. BROUCHEK

EQUATIONS OF THE ISOTHERMS OF SORPTION ON THE COMPLEXFORMATION SORBENTS

Summary

For complex-forming chromatographic systems new modified equations of sorption isotherms have been derived.

These equations reflect and confirm the influence of the distribution coefficients of the metals on the mechanism and efficiency of sorption, desorption and separation in the referred systems.



1. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1976, т. 2,4, с. 295-304.
2. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1977, т. 3,2, с. 103-109.
3. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1984, т. 10,1, с. 20-30.
4. Броучек Ф.И. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1984, т. 10, 3, с. 167-174.
5. Броучек Ф.И., Дисс. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.
6. Броучек Ф. И., Броучек И. Ф., Броучек Я. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1996, т. 22, 1-4, с. 80-88.
7. Броучек Ф. И., Броучек И. Ф., Броучек Я. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1996, т. 22, 1-4, с. 89-96.
8. Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1997, т. 23, 1-4, с. 99-104.
9. Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1997, т. 23, 1-4, с. 105-110.
10. Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1998, т. 24, 1-4, с. 93-98.
11. Броучек Ф. И., Броучек И. Ф., Орлова О. В. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1994.95, т. 20, 21. 1-4, с. 92-96.
12. Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, 3-4, с. 227-232.
13. Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, 3-4, с. 233-236.
14. Броучек Ф. И., Броучек И. Ф., Орлова О. В. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т. 19, 3-4, с. 246-251.

УДК 543.544

Ф. И. БРОУЧЕК, О. В. ОРЛОВА, Я. Ф. БРОУЧЕК, И. Ф. БРОУЧЕК

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ДЛЯ КОЛОНОЧНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В настоящее время в колоночной хроматографии для теоретического описания, расчетов и оценки разделительной способности, селективности и эффективности сорбентов и колонок, а также для общей оценки и математической обработки хроматограмм и оптимизации конкретных хроматографических параметров и процессов предложен и используется ряд соответствующих физико-химических критериев [1-16].

Математическое описание и расчет хроматографических критериев в настоящее время осуществляется без единого концептуального подхода, с использованием тривиальных физико-химических параметров колоночной хроматографии, что не способствует достижению высокой степени корректности, точности и достоверности этих критериев и эффективности их практического использования.

Задачей данной работы является модифицирование известных к настоящему времени основных физико-химических критериев колоночной хроматографии путем использования эффективных и приведенных хроматографических параметров для их изображения и математического описания, которое производится нами в аспекте ранее выдвинутой [17] концепции гегемонии коэффициента распределения (K_d) хроматографируемого вещества, с применением выведенных уравнений [18-20], описывающих функциональные связи указанных выше параметров с K_d .

Для решения поставленной задачи нами использовались ранее не применявшиеся для этих целей параметры: число эффективных теоретических тарелок - N_{ef} [7, 11, 18]; приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке - h [6, 8, 18]; приведенная длина хроматографической колонки - l_c [8, 18].

При выводе новых уравнений нами в качестве базисных уравнений использовались известные в литературе [1-16] основные уравнения математического описания физико-химических критериев равновесной линейной колоночной хроматографии, содержащие тривиальные параметры, которые в указанных выше уравнениях изображаются принятыми нами условными обозначениями.

Для математического описания в общем виде модифицированных критериев, которые в тексте статьи изображаются принятыми в литературе обозначениями, но с добавлением нижнего индекса "м", нами в соответствующие модифицируемые базисные уравнения введены:

- указанные выше эффективные или приведенные параметры;
- обобщенные функции вида $\psi(\text{Par}) = [\text{Par} = f(K_d)]$, описывающие установ-

ленные нами функциональные связи указанных в скобках при ψ соответствующих параметров - Par с коэффициентами распределения (K_d) хроматографируемых веществ;

- переменная Y , определяемая соотношением соответственно объемов неподвижной (V_s) и подвижной (V_m) фаз в данной хроматографической колонке, то есть фазовое отношение ($Y = V_s/V_m$).

Новые уравнения для теоретического описания и расчетов модифицированных критериев в аспекте концепции гегемонии коэффициента распределения хроматографируемых веществ получены путем введения вместо $\psi(\text{Par})$ в соответствующие модифицированные нами базисные уравнения ранее выведенных уравнений [17-20], описывающих конкретные функциональные связи вида $\text{Par} = f(K_d)$ ряда известных в настоящее время тривиальных, эффективных и приведенных физико-химических параметров колоночной хроматографии.

Для каждого из рассмотренных критериев выведены по два альтернативных уравнения.

В приведенных ниже уравнениях:

K_d - коэффициент распределения хроматографируемого вещества;

K_{d_1} , K_{d_2} , $K_{d_{\text{до}}}$ - коэффициенты распределения первого и второго веществ разделяемой пары и вещества последнего пика;

ΔK_{d_1} , $\Delta K_{d_{\text{до}}}$ - разность K_d пары разделяемых веществ и разность K_d наихудшим образом разделяемой пары;

k' , k' - коэффициент емкости колонки по данному веществу и средняя величина k' для нескольких хроматографируемых веществ;

K_s , α - коэффициент селективности и селективность колонки;

$R_{s(\text{мин})}$ - критерий разделения для наихудшим образом разделяемой пары;

V_s , V_m , ($V_s/V_m = Y$) - объемы неподвижной и подвижной фаз в колонке и фазовое отношение;

t_m , t_R , \bar{t}_R , t_A - "мертвое" время запаздывания, время удерживания, среднее время удерживания двух пиков и продолжительность анализа;

u - линейная скорость прохождения подвижной фазы через колонку;

W , $W_{\text{мин}}$ - ширина пика на хроматограмме у его основания и ширина основания наиболее узкого пика (в единицах времени);

σ_1 , $\sigma_{\text{до}}$ - стандартные отклонения данного и последнего пиков (в единицах времени);

L , l_c - длина и приведенная длина рабочего слоя сорбента в колонке;

H , h - высота и приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке (ВЭТТ);

N , $N_{\text{эф}}$ - число теоретических и эффективных теоретических тарелок;

d_p - средний размер насадки колонки;

n_k - число пиков на хроматограмме;

m - число компонентов в разделяемой смеси;

n_p - пиковая емкость колонки.

Перед общими порядковыми номерами уравнений или выражений добавлены цифры: для базисных -1, для модифицированных нами базисных-2, для новых уравнений для теоретического описания и расчета модифицированных критериев-3.

1. Разрешение двух компонентов - RS[1]

$$RS=2(L/H)^{1/2}[(k'_2 - k'_1)/(k'_2 + k'_1 + 2)]$$

$$RS_M = 2[\psi N_{ef}]^{1/2}[(k'_2 - k'_1)/(k'_2 + k'_1 + 2)]$$

$$RS_M = 8 \cdot K_{d_2} \cdot Y^2 \cdot I_c \cdot \Delta K_d / (K_{d_2} Y + K_{d_1} Y + 2) \cdot u \cdot W \quad (3.3)$$

$$RS_M = 8 \cdot K_{d_2} \cdot Y^2 \cdot t_m \cdot \Delta K_d / (K_{d_2} Y + K_{d_1} Y + 2) \cdot W \quad (3.4)$$

2. Критерий разделения - K_i [2,3]

$$K_i = \frac{\sqrt{2}}{4} K_c \sqrt{N} \quad (1.5)$$

$$K_{i(M)} = \frac{\sqrt{2}}{4} \psi(K_c) \sqrt{\psi(N_{ef})} \quad (2.6)$$

$$K_{i(M)} = 2\sqrt{2} \cdot K_{d_2} \cdot Y \cdot t_m \cdot \Delta K_d / (K_{d_2} + K_{d_1}) \cdot W \quad (3.7)$$

$$K_{i(M)} = 2\sqrt{2} \cdot K_{d_2} \cdot Y^2 \cdot t_m \cdot \Delta K_d / (K_{d_2} Y + K_{d_1} Y + 2) \cdot \sigma_1 \quad (3.8)$$

3. Критерий разделения - R_s [4]

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\Delta K_d \cdot V_s}{(V_m + K_{d_2} \cdot V_s)} \quad (1.9)$$

$$R_{s(M)} = \frac{\sqrt{\psi(N_{ef})}}{4} \cdot \frac{\Delta K_d \cdot V_s}{(V_m + K_{d_2} \cdot V_s)} \quad (2.10)$$

$$R_{s(M)} = K_{d_2} \cdot Y \cdot t_m \cdot V_s \cdot \Delta K_d / (V_m + K_{d_2} \cdot V_s) \cdot W \quad (3.11)$$

$$R_{s(M)} = K_{d_2} \cdot Y \cdot t_m \cdot V_s \cdot \Delta K_d / (V_m + K_{d_2} \cdot V_s) \cdot \sigma_1 \quad (3.12)$$

4. Критерий разделения R_s [4]

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \left(1 - \frac{1}{a}\right) \quad (1.13)$$

$$R_{s(M)} = \frac{\sqrt{\psi(N_{ef})}}{4} \cdot \left(1 - \frac{1}{\psi(a)}\right) \quad (2.14)$$

$$R_{s(M)} = K_{d_2} \cdot Y \cdot t_m \cdot (1 - K_{d_1}/K_{d_2})/W \quad (3.15)$$

$$R_{s(M)} = K_{d_2} \cdot Y \cdot t_m \cdot (1 - K_{d_1}/K_{d_2})/\sigma_1 \quad (3.16)$$

5. Коэффициент разделения R[5]

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \left(1 - K_{d_1}/K_{d_2}\right) \cdot \frac{K_{d_2}}{(1/Y + K_{d_1})} \quad (1.17)$$

$$R_M = \frac{\sqrt{\psi(N_{cr})}}{4} \left(1 - K_{d_1}/K_{d_2}\right) \frac{K_{d_2}}{(1/Y + K_{d_2})}$$

$$R_M = K_{d_2}^2 \cdot Y \cdot t_m (1 - K_{d_1}/K_{d_2}) / W(1/Y + K_{d_2}) \quad (3.19)$$

$$R_M = K_{d_2}^2 \cdot Y \cdot t_m (1 - K_{d_1}/K_{d_2}) / \sigma_t (1/Y + K_{d_2}) \quad (3.20)$$

6. Разрешение двух пиков R_s [6]

6.1:

$$R_s = \frac{Y \cdot \Delta K_d}{(K_{d_1} Y + K_{d_2} Y + 2)} \cdot \frac{\sqrt{N}}{2} \quad (1.21)$$

$$R_{s(M)} = \frac{Y \cdot \Delta K_d}{(K_{d_1} Y + K_{d_2} Y + 2)} \cdot \frac{\sqrt{\psi(N_{cr})}}{2} \quad (2.22)$$

$$R_{s(M)} = 2K_{d_1} Y^2 \cdot t_m \cdot \Delta K_d / (K_{d_1} Y + K_{d_2} Y + 2) W \quad (3.23)$$

$$R_{s(M)} = 2K_{d_2} Y^2 \cdot t_m \cdot \Delta K_d / (K_{d_1} Y + K_{d_2} Y + 2) \sigma_t \quad (3.24)$$

6.2:

$$R_s = \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \cdot \frac{k'}{1 + k'} \cdot \frac{\sqrt{N}}{2} \quad (1.25)$$

$$R_s = \frac{Y \cdot \Delta K_d}{(K_{d_1} + K_{d_2})} \frac{\bar{K}_d}{(K_{d_1} Y + K_{d_2} Y + 2)} \cdot \sqrt{\psi(N_{cr})} \quad (2.26)$$

$$R_{s(M)} = 4K_{d_2} \bar{K}_d Y^2 t_m \Delta K_d / (K_{d_1} + K_{d_2}) (K_{d_1} Y + K_{d_2} Y + 2) W \quad (3.27)$$

$$R_{s(M)} = 4K_{d_2} \bar{K}_d Y^2 t_m \Delta K_d / (K_{d_1} + K_{d_2}) (K_{d_1} Y + K_{d_2} Y + 2) \sigma_t \quad (3.28)$$

7. Критерий разделения -F [7]

$$F = \frac{\Delta K_d^2}{(Y + \bar{K}_d)^2} \cdot \frac{N}{16} \quad (1.29)$$

$$F_M = \frac{\Delta K_d^2}{(Y + \bar{K}_d)^2} \cdot \frac{\psi(N_{cr})}{16} \quad (2.30)$$

$$F_M = [K_{d_1} Y t_m \Delta K_d / W (Y + \bar{K}_d)]^2 \quad (3.31)$$

$$F_M = [K_{d_2} Y t_m \Delta K_d / \sigma_t (Y + \bar{K}_d)]^2 \quad (3.32)$$

8. Степень [7], критерий [9] разделения, разрешение пиков [8,10] - R_s [7-10]

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \cdot \frac{\alpha - 1}{\alpha} \cdot \frac{k'_2}{1 + k'_2} \quad (1.33)$$

$$R_{S(M)} = \frac{\sqrt{\psi(N_{ef})} \Delta K_d}{4 (K_{d_2} + 1/Y)}$$

$$R_{S(M)} = K_{d_2} Y t_m \Delta K_d / (K_{d_2} + 1/Y) W \quad (3.35)$$

$$R_{S(M)} = K_{d_2} Y l_c \Delta K_d / (K_{d_2} + 1/Y) u W \quad (3.36)$$

9. Степень разделения - R [11]

$$R = 0,212 K_C \sqrt{N} \quad (1.37)$$

$$R_M = 0,212 \psi(K_C) \sqrt{\psi(N_{ef})} \quad (2.38)$$

$$R_M = 1,696 K_{d_2} Y t_m \Delta K_d / (K_{d_1} + K_{d_2}) W \quad (3.39)$$

$$R_M = 1,696 K_{d_2} Y t_m \Delta K_d / (K_{d_1} + K_{d_2}) \sigma_1 \quad (3.40)$$

Из рассмотренных выше критериев разделения, по нашему мнению, наиболее целесообразной теоретической и практической количественной характеристикой степени хроматографического разделения двух соседних хроматографических пиков следует считать критерий разделения R_s [7-10], описываемый базисным уравнением (1.33), содержащим три основные характеристики разделения: эффективность ($\sqrt{N}/4$), селективность $[(\alpha - 1)/\alpha]$ и удерживание $[k'_2/(1 + k'_2)]$. Поэтому уравнения (3.35) и (3.36), выведенные на основе уравнения (1.33), использованы при выводе представленных ниже уравнений, описывающих другие модифицированные нами критерии колоночной хроматографии.

10. Временная характеристика критерия разделения - K_t [3,12,13]

$$K_t = R_S / \bar{t}_R \quad (1.41)$$

$$K_{t(M)} = \psi(R_{S(M)}) / \psi(\bar{t}_R) \quad (2.42)$$

$$K_{t(M)} = K_{d_2} \cdot \Delta K_d / (K_{d_2} + 1/Y) (\bar{K}_d + 1/Y) \cdot W_2 \quad (3.43)$$

$$K_{t(M)} = K_{d_2} \bar{K}_d^2 \cdot \Delta K_d / (1 + K_{d_1}/K_{d_2})^2 (\bar{K}_d + 1/Y)^3 \cdot W_2 \quad (3.44)$$

Критерий равномерности разделения - $\bar{\Delta}$ [11,14,15]

$$\bar{\Delta} = n_k W_{\min} \cdot R_{S(\min)} / t_A \quad (1.45)$$

$$\bar{\Delta}_M = n_k W_{\min} \cdot \psi(R_{S(\min)}) / \psi(t_A) \quad (2.46)$$

$$\bar{\Delta}_M = n_k \cdot K_{d_2} Y (\Delta K_d)_{\min} / (K_{d_2} + 1/Y) [(1 + K_{d_{00}} Y) + 2\sigma_{00} / t_m] \quad (3.47)$$

$$\bar{\Delta}_M = n_k \cdot K_{d_2} Y (\Delta K_d)_{\min} / (K_{d_2} + 1/Y) (1 + K_{d_{00}} Y) (1 + 2/\sqrt{N_{ef}}) \quad (3.48)$$

12. Коэффициент быстродействия - λ [11,14,15]

$$\lambda = n_k \cdot R_{S(\min)}^2 / t_A \quad (1.49)$$

$$\lambda = n_k \cdot \psi(R_{S(\min)}^2) / \psi(t_A) \quad (2.50)$$

$$\lambda_M = n_k [K_{d_2} Y t_m (\Delta K_d)_{\min} / (K_{d_2} + 1/Y) W]^2 / [t_m (1 + K_{do} Y) + 2\sigma_{to}]$$



$$\lambda_M = n_k [K_{d_2} Y l_c (\Delta K_d)_{\min} / (K_{d_2} + 1/Y) u W]^2 / [l_c (1 + K_{do} Y) (1 + 2/\sqrt{N_{ef}}) / u]$$

13. Критерий скорости (экспрессности) разделения - R^2/t [11]

$$R_S^2 / t_A \quad (1.53)$$

$$(R_S^2 / t_A)_M = \psi(R_{S(M)}^2) / \psi(t_A) \quad (2.54)$$

$$(R_S^2 / t_A)_M = [K_{d_2} Y t_m \Delta K_d / (K_{d_2} + 1/Y) W]^2 / [t_m (1 + K_{do} Y) + 2\sigma_{to}] \quad (3.55)$$

$$(R_S^2 / t_A)_M = [K_{d_2} Y l_c \Delta K_d / (K_{d_2} + 1/Y) u W]^2 / [l_c (1 + K_{do} Y) (1 + 2/\sqrt{N_{ef}}) / u] \quad (3.56)$$

14. Критерий эффективности колонки $-N/t_R$ [3,12,20]

$$N / t_R \quad (1.57)$$

$$(N / t_R)_M = \psi(N_{ef}) / \psi(t_R) \quad (2.58)$$

$$(N / t_R)_M = 16 K_d^2 Y^2 t_m^2 u / l_c W^2 (1 + K_d Y) \quad (3.59)$$

$$(N / t_R)_M = 16 K_d^2 Y^2 t_m^2 l_c (1 + K_d Y) / N_{ef} \sigma_1^4 u \quad (3.60)$$

15. Вероятность элюирования данного компонента в виде отдельного пика - P [8]

$$P \approx e^{-2m/n_p} \quad (1.61)$$

$$P_M \approx \exp \left\{ -2m/l + \left[\sqrt{\psi(N_{ef})} \ln(1 + K_{do} Y) / 4\psi(R_{S(M)}) \right] \right\} \quad (2.62)$$

$$P_M \approx \exp \left\{ -2m/l + [(K_d + 1/Y) \ln(1 + K_{do} Y) / \Delta K_d] \right\} \quad (3.63)$$

$$P_M \approx \exp \left\{ -2m/l + [t_m u W (K_d + 1/Y) \ln(1 + K_{do} Y) / l_c \Delta K_d \sigma_1] \right\} \quad (3.64)$$

16. Вероятность разделения всех компонентов данной смеси на данной колонке - P' [8].

$$P' = \left(1 - \frac{m-1}{n_p-1} \right)^{m-2} \quad (1.65)$$

$$P'_M = \left[1 - (m-1) 4\psi(R_{S(M)}) / \sqrt{\psi(N_{ef})} (1 + K_{do} Y) \right]^{m-2} \quad (2.66)$$

$$P'_M = \left[1 - [(m-1) \Delta K_d / (1 + K_{do} Y) (K_{do} - 1/Y)] \right]^{m-2} \quad (3.67)$$

$$P'_M = \left[1 - [(m-1) \Delta K_d l_c \sigma_1 / t_m u W (1 + K_{do} Y) (K_{do} - 1/Y)] \right]^{m-2} \quad (3.68)$$

Величины N_{ef} , h и l_c , входящих в ряд приведенных выше уравнений, рассчитываются по приведенным в [8] уравнениям (1)-(3), (4)-(6) и (7)-(9) соответственно.



Выведенные нами новые уравнения, описывающие модифицированные критерии колоночной хроматографии, в совокупности подтверждают целесообразность и перспективность осуществленного нами концептуального подхода к математическому описанию физико-химических параметров [17-20] и критериев равновесной колоночной хроматографии.

Выявленные в результате такого подхода новые функциональные связи рассмотренных выше критериев с важной физико-химической константой термодинамического равновесия-коэффициентом распределения хроматографируемого вещества (K_d), а также с рядом других хроматографических параметров, еще раз подтверждают научную и практическую значимость выдвинутой нами концепции гегемонии коэффициента распределения [17].

Приведенные в данной и предыдущих статьях [17-20] пакеты альтернативных уравнений, наряду с возможностями использования для теоретического описания, расчетов и оптимизации параметров, критериев и процессов колоночной хроматографии, а также для общей оценки и математической обработки хроматограмм, могут быть использованы и для решения обратных задач расчета коэффициентов распределения хроматографируемых веществ и ряда других параметров, а также представляют собой базисный материал для разработки соответствующих компьютерных программ.

Грузинский технический университет

Поступило 17.11.1999

ფ. ბროუჩეკი, ო. ორლოვა, ი. ბროუჩეკი, ჯ. ბროუჩეკი

მოდულიზირებული ფიზიკურ-ქიმიური კრიტერიუმები სვეტაზიან ქრომატოგრაფიისათვის

რ ე ზ ი უ მ ე

განაწილების კოეფიციენტის გეგემონიის წამოყენებული კონცეფციის ასპექტში გამოყვანილია ალტერნატიულ განტოლებათა პაკეტი, რომლებიც ასახავენ სვეტაზიან ქრომატოგრაფიაში ავტორების მიერ მოდიფიცირებული ფიზიკურ-ქიმიური კრიტერიუმების თეორიული აღწერის, განაგარიშების და ოპტიმიზაციის ახალ საერთო მიდგომას.

ეს განტოლებები წარმოადგენენ აგრეთვე სათანადო კომპიუტერული პროგრამების შედგენის საფუძვლებს.

F. BROUCHEK, O. ORLOVA, I. BROUCHEK, J. BROUCHEK

MODIFIED PHYSICAL-CHEMICAL CRITERIONS IN COLUMN CHROMATOGRAPHY

Summary

On the basis of the proposed conception of distribution coefficient hegemony the packages of alternative equations have been deduced, which reflect a new general approach to theoretical distribution, computation and optimization modified

of physical-chemical criteria of column chromatography modified by the authors.

These equations also form the basis for preparation of appropriate computer programs.

საქართველოს
საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებების
აкадеმიის
გამომცემლობა

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. *Новак Й.* Теория хроматографии. В кн. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам, ч. 1, М.: Мир, 1982, стр. 39-57.
2. *Жуховицкий А. А., Туркельтауб Н. М.* Газовая хроматография. М.: Гостоптехиздат, 1962.
3. *Березкин В. Г., Гавричев В. С., Коломиец Л. Н., Королев А. А., Липавский В. Н., Никитина Н. С., Татаринский В. С.* Газовая хроматография в нефтехимии. М.: Наука, 1975.
4. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии, ч. 2. М.: Мир, 1979.
5. Хроматографический анализ окружающей среды. (Пер. с англ., редактор-д.х.н. Березкин В. Г.). М.: Химия, 1979.
6. *Схунмакере П.* Оптимизация селективности в хроматографии. (Пер. с англ. под ред. д.х.н., проф. Даванкова В.А.). М.: Мир, 1989.
7. *Гиштон Ж., Гийемен К.* Количественная газовая хроматография. Часть 1. (Пер. с англ. под ред. д.х.н., проф. Ларионова О.Г.). М.: Мир, 1991.
8. *Meyer V. R.* Practical High-Performance Liquid Chromatography (Second Edition). John Wiley and Sons, 1994.
9. *Набываец Б. И., Мазуренко Е. А.* Хроматографический анализ. Киев: Вища школа, 1979.
10. *Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д.* Хроматография неорганических веществ. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 1986.
11. *Гольберт К. А., Вигдергауз М. С.* Введение в газовую хроматографию. М.: Химия, 1990.
12. *Desty D.H., Goldup A., Swanton W. T.* Gas chromatography, 1961, Ed. N. Brenner, Akad. Press., N. Y., 1962, p.105.
13. *Березкин В. Г., Никитина Н. С.* Успехи химии, 1971, 40, 927.
14. *Вигдергауз М. С.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978.
15. *Вигдергауз М. С., Кири С. И., Карабанов Н. Т.* Хроматография в системе газ-коллоид. Н/Новгород, 1991.
16. *Яшин Я. И.* Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
17. *Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25. N 3-4, с. 227-232.
18. *Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25. N 3-4, стр. 233-236.
19. *Броучек Ф. И., Броучек Я. Ф., Броучек И. Ф.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 1998, т. 24. N 1-4, с. 93-98.
20. *Броучек Ф. И., Броучек И. Ф., Орлова О. В.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т. 19. N 3-4, с. 246-251.

შპს 541.15.661.641.2

ა. ასათიანი, მ. მამარლაშვილი, ი. ბახტაძე, რ. თუშუაშვილი

თიოარსენიტებიდან მეტალური დარიშხანის მიღების ოპტიმალური პირობების დადგენა ბამა-ბამოსხივების ველში

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა გამა-გამოსხივების ველში თიოარსენიტებიდან მეტალური დარიშხანის მიღების შესაძლებლობისა და ოპტიმალური პირობების დადგენა.

ენერჯის წყაროდ გამოყენებული იყო Co-60-ის გამა-დანადგარი, შესწავლილია თიოარსენიტებიდან მეტალური დარიშხანის მიღება სხვადასხვა პირობებში.

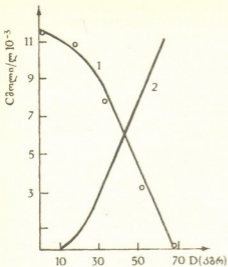
პელუშის არეში $As_2S_3-NaOH-H_2O$ სისტემის რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ pH-ის 11,6 და 8,5 მნიშვნელობის დროს As(III)-დან მიიღება As და As(V) გამოსავლებით $G[As^{III}]=0,07\pm 0,018$, $G[As(V)]=0,19\pm 0,02$ და $G[As^{III}]=0,07\pm 0,02$, $G[As(V)]=0,07\pm 0,001$ შესაბამისად. სულფიდური გოგირდის გარდაქმნის ერთ-ერთ პროდუქტს წარმოადგენს ელემენტარული გოგირდი, რომელიც წარმოიქმნება რადიაციულ-ქიმიური გამოსავლით $G[S^0]=0,025\pm 0,0046$.

როგორც ცნობილია, მეტალური დარიშხანის მიღება უშუალოდ თიოარსენიტებიდან არ არის მიზანშეწონილი, ვინაიდან მიღებულ პროდუქტში მინარეების სახით მაინც შეინიშნება სულფიდური გოგირდი, რომელიც საგრძნობლად აქვეითებს მის ხარისხს და რომლის მოცილებაც დიდ ხარჯებთან არის დაკავშირებული.

ამ მიზნით შესწავლილია სისტემა $As_2O_3-NaOH-H_2O$ ანალოგიურ პირობებში. მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენა, რომ საბოლოო პროდუქტები წარმოიქმნებოდა თითქმის 10-ჯერ მეტი გამოსავლით $G[As^{III}]=0,86$ და $G[As(V)]=1,56$.

თიოარსენიტებიდან სულფიდური გოგირდის მოცილებისა და მეტალური დარიშხანის წარმოქმნის გამოსავლის გაზრდის მიზნით წინასწარ 0,1 მოლ. და უფრო დაბალი კონცენტრაციის ხსნარებს ვასხივებდით ჰაერისა და ენგბადის არეში, ბრომატ-იონების დამატებით. დარიშხანის დაენგვის გამოსავალი შეადგენს $G[As(v)]=0,39$; 2,95 და 10 მოლეკ./100eV, ხოლო $G[SO_4^{2-}]=1,14$; 4,5 და 50 მოლეკ./100eV (შესაბამისად ჰაერის, ენგბადის არეში და ბრომატ-იონების თანაობისას) [1,2,3]. წარმოქმნილი სულფატ-იონები ცილდებოდა უხსნადი კალციუმის მარილების სახით (განსაზღვრული რაოდენობის $CaCl_2$ -ის დამატებით), ხსნარში რჩებოდა არსენატ-იონები, რომლებიც შემდეგ სხივდებოდა გამა-დანადგარზე ვაკუუმში, როგორც აღმდგენელის (ეთილის სპირტის) თანაობისას, აგრეთვე მის გარეშე სხვადასხვა დოზით. როგორც მიღებულმა შედეგებმა გვიჩვენებს, წინასწარ დამუშავებული თიოარსენიტებიდან მეტალური დარიშხანი წარმოიქმნებოდა მხოლოდ ვაკუუმში სპირტის თანაობისას გამოსავლით $G[As^{III}]=4-5$ მოლეკ./100 eV.

9. ქიმიის სერია ტ. 26, №3-4



ნახ. 1. As(III) - იონების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა დარიშხანის წარმოების ჩამდინარე წყლებში (სპირტი, ვაკუუმი, pH=2): 1 - As(III) - იონების რადიაციულ ქიმიური გარდაქმნა; 2 - As-ის წარმოქმნა

ბა ვაკუუმში სპირტის თანაობისას (0,1 მოლ. ეთილის სპირტი).

არსენიტ-იონების შემცველი ჩამდინარე წყლების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის კინეტიკის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ მათი გარდაქმნა მიმდინარეობს მე-2 რიგის რეაქციით. ქიმიური რეაქციის სიჩქარის მუდმივა $K=0,5 \cdot 10^7$ მოლ/ლ.წმ².

მიღებული მეტალური დარიშხანის ატომურ-ემისიური ანალიზის მეთოდით შესწავლამ გვიჩვენა, რომ იგი შეიცავს მეტალური დარიშხანის 99,97% მასურ წილს. მაღალ ტემპერატურაზე ჰაერის არეში დამუშავების შემდეგ რენტგენოფლუორი ანალიზის შედეგებმა გვიჩვენა, რომ მეტალთან ერთად მინარევის სახით შედის As_2O_3 .

ამრიგად, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ როგორც თიოარსენიტებიდან, აგრეთვე არსენიტებიდან მეტალური დარიშხანის მისაღებად გამოსხივების ველში აუცილებელ პირობას წარმოადგენს საწყისი სისტემის ვაკუუმირება და ეთილის სპირტის დამატება, რომლის ოპტიმალურ კონცენტრაციას შეადგენს 0,1 მოლი, ხოლო თიოარსენიტებიდან შედარებით მაღალი სისუფთავის დარიშხანის მისაღებად საჭიროა სულფიდური გოგირდის წინასწარი მოცილება.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. ავლაძის სახ. არარაგანული ქიმიისა
და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 09.04.1999

УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЫШЬЯКА ИЗ ТИОАРСЕНИТОВ В ПОЛЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Резюме

Определены оптимальные условия получения металлического мышьяка из тιοарсенитов в поле гамма-излучения.

Установлено, что для получения металлического мышьяка обязательным условием является вакуумирование исходных систем и добавление 0,1 М этилового спирта. Для получения металлического мышьяка относительно высокой чистоты необходимо предварительное отделение сульфидной серы из исследуемых систем.

Методами атомно-эмиссионного и рентгено-фазового анализа установлена чистота полученного металлического мышьяка.

E. ASATIANI, M. MAMARDASHVILI, I. BAKHTADZE,
R. TUSHURASHVILI

THE ESTABLISHMENT OF OPTIMAL CONDITIONS OF METALLIC ARSENIC FORMATION FROM THIOARSENITES UNDER GAMMA IRRADIATION

Summary

The optimal conditions of metallic arsenic formation from thioarsenites under gamma-irradiation are defined.

It is established that to obtain metallic arsenic the necessary condition is a desaeration of initial systems and an addition of 0,1M ethyl alcohol. To obtain high quality metallic arsenic preliminary separation of the compounds of bivalent sulphur from the systems under investigation is required.

By means of atomic-emission and roentgenographic methods the purity of the obtained metallic arsenic is established.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. V.G. Dedgaonhar, C.T. Mahaian. Radiochemica Acta, 1978, 25, p. 49-52.
2. М.И. Мамардашвили, И.Г. Бахтадзе, Р.Г. Тушурашвили, Е.М. Нанобашвили. Сообщения АН ГССР, 1989, 134, 1, с. 105-108.
3. Р.Г. Тушурашвили, М.И. Мамардашвили, И.Г. Бахтадзе. Известия АН Грузии, сер. химич. 1994-95. №1-4, т. 20, 21, с. 119-121.



УДК 541.28.13: 549.67: 542.952.1:547.534.2

Ц.М. РАМИШВИЛИ, М. К. ЧАРКВИАНИ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКСИЛОЛА НА ПЕНТАСИЛЕ, СИНТЕЗИРОВАННОМ ИЗ ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Высокоселективный каталитический процесс изомеризации ксилолов на цеолитах типа ZSM семейства пентасилов представляет большой практический интерес, поскольку позволяет повысить выход пара- и ортоизомеров.

Специфическая структура и размеры пор цеолитов типа ZSM дают возможность в реакциях изомеризации ксилолов снизить до минимума побочные реакции диспропорционирования, трансалкилирования, деметелирования и коксообразования, поскольку, из-за низкого содержания в пентасилах алюминия, они обладают низкой плотностью кислотных центров [1,2] и, кроме того, структурный фактор - малые размеры пор, не способствуют образованию крупных молекул-предшественников коксообразования [1,3] и интермедиатов реакции диспропорционирования, которая, как известно, протекает по бимолекулярному механизму [3].

Пентасил типа ZSM-5 имеет трехмерную, взаимопересекающую систему каналов двух типов-прямолинейной формы с "входным окном" почти кругового сечения (0,54×0,56 нм) и синусоидальной формы с "входным окном" эллиптического сечения (0,51×0,55 нм) [4,5]. Оба типа каналов ZSM-5 цеолита доступны для нормальных парафинов C₃-C₅; параксилон и изопарафин C₄-C₅ адсорбируются только в прямолинейных каналах, а н-парафины C₉-C₁₀ - только в синусоидальных каналах [6-8]. Специфика структуры цеолита ZSM-5 обуславливает контроль над молекулярной диффузией, в чем и проявляется один из видов формоселективности [6]. Согласование формы и размеров молекул реагентов и продуктов и переходного состояния с геометрией - конфигурацией пористой системы пентасилов является основой формоселективного катализа [9].

Молекулярный диаметр ксилолов (0,67 нм, 0,71 нм, 0,74 нм, соответственно для пара-, мета- и ортоизомеров [10]) больше эффективного размера "входных окон" цеолита типа ZSM-5 (0,62 нм, [7]), однако интерьер пор ZSM-5 доступен для этих молекул при температурах катализа [11,12], по-видимому, вследствие динамического ситового эффекта [12]. Цеолиты семейства пентасилов обычно синтезируют из алюмосиликатных гелей в гидротермальных условиях в присутствии различных шаблонов-катионов азотсодержащих органических соединений [5,13].

В представленной работе исследована каталитическая активность декатионированной формы цеолита типа пентасила, синтезированного также с применением соли четвертичного аммониевого основания тетрабутиламмониевого бромида (ТБА-Br), но с применением метода перекристаллизации природного цеолита-клиноптилолита месторождения Хекордзула [14]. Территория Грузии богата цеолитовыми минералами, из них промышленное значение имеют клиноптилолит-гейландитовые породы [15]. Идентичность полученного из клиноптилолита ТБА-пентасила с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$ со структурой пентасила установлена рентгенографически. Адсорбция паров бензола на ТБА-пентасиле составляет 1,67 ммоль/г при 293К и $P/P_s = 0,9$.

Каталитическая активность исследовалась в модельной реакции изомеризации метаксилола на декатионированной (Дк) форме пентасила. Для получения Дк-пентасила исходный ТБА-пентасил прогревали на воздухе при 823 К в течение 20 ч с целью разложения органики. Затем получали ионным обменом с 2 М раствором NH_4Cl NH_4 -форму пентасила, которую перед применением в качестве катализатора декатионировали прогревом при 773 К в течение 4 ч на воздухе и 1 ч - в токе гелия.

Активность определялась в проточной установке (КЛ-1, модель И-03, разработка ИОХ РАН) в U-образном реакторе из нержавеющей стали в атмосфере гелия при давлении 0,1 МПа и температурах 523-723К. Предварительными опытами было установлено, что на протекание реакции изомеризации не оказывают влияния материал реактора и кварцевый песок (0,5-0,2 мм), которым были разбавлены зерна катализатора (0,5-0,2 мм). Используемый метаксилон был хроматографической чистоты. На катализатор подавали метаксилон, пропуская предварительно осушенный гелий через сатуратор, термостатируемый при 313К и 323К. Скорость подачи метаксилола варьировалась изменением скорости гелия от 1,1 до 0,33 мл/с и массы катализатора от 0,06 до 0,20 г. Выходящие из реактора продукты реакции в потоке гелия направлялись шестиходовым краном на хроматографическую колонку. Хроматографический анализ проводили на приборе ЛХМ-8МД с катарометром на комбинированной колонке [16]. Химический состав устанавливали через минуту после начала подачи на катализатор паро-газовой смеси метаксилола с гелием и затем - через каждые 35 минут. Выход катализата составлял не менее 98%. Каталитическую активность характеризовали величиной наблюдаемой константы скорости $[k_H]$, [11], определяемую по уравнению:

$$k_H = F_0 y_p \ln(y_p / y_p - y), \quad (1)$$

где F_0 - скорость подачи метаксилола на катализатор, ммоль/с г; y_p и y - соответственно равновесная и фактическая степени превращения метаксилола. y_p вычисляли по данным [17]. Селективность реакции изомеризации определяли как отношение суммы выходов пара- и ортоксисолов к общей степени превращения метаксилола. Параселективность характеризовали отношением содержания параксисолола к ортоксисололу (P/O).

При 523-723 К на Дк-пентасиле, в основном, происходит структурная изомеризация метаксилола в пара- и ортоизомеры. Образование бензола

(-1,5%) и толуола (~20%) наблюдается всего лишь в начальный период реакции; их количество резко уменьшается через 35-70 мин. Для стационарных значений степеней превращения метаксилола в параксилол реакции бензола нет, а содержание толуола уменьшается до 1,2%.

Некоторые данные по активности и селективности в изомеризации метаксилола на Дк-пентасиле представлены в таблице. Видно, что при 523-723 К селективность изомеризации высокая и составляет соответственно 99-94%; выход параксилола увеличивается с ростом температуры; он не превышает равновесный уровень, но распределение продуктов изомеризации - пара- и ортоксилолов иное, чем в случае аморфных алюмосиликатных катализаторов и широкопористых цеолитов типа фожазитов, морденита и типа L [18,19].

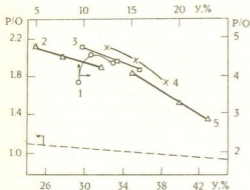


Рис.1 Зависимость параселективности (P/O) от степени превращения метаксилола (Y). 1- 523; 2 - 573; 3- 623; 4- 673; 5 - 723 К. Скорости подачи метаксилола: 9,0; 7,6 и 5,88 мкмоль/с.г. Пунктирная линия - равновесие.

В присутствии среднепористого Дк-пентасила в исследованном температурном интервале наблюдается преимущественное образование параксилола; соотношение концентраций параксилола к ортоксилолу (P/O) больше равновесного. С увеличением степени превращения метаксилола от 9,6 до 43% параселективность - P/O уменьшается от 4,6 до 1,36 (рис.1), что значительно больше соответствующих равновесных значений P/O при 523-723К; при этом выход параксилола от равновесного составляет 31,4-99,0%, а селективность изомеризации - 99-93% соответственно.

Таблица 1

Каталитическая активность Дк-пентасила в изомеризации метаксилола

Т, К	Степень превращения метаксилола, у. %	Выход ксилолов, %		P/O	Селективность изомеризации, %	Выход параксилола от равновесного, %
		пара-	орто-			
523	9,6	7,5	2,0	3,75	98,9	31,4
573	24,9	16,3	7,6	2,14	96,0	68,0
623	29,8	19,2	9,0	2,13	94,6	80,3
673	32,2	20,5	9,7	2,11	93,8	86,7
723	35,0	21,4	11,5	1,86	94,0	91,9

* Скорость подачи метаксилола - 9 мкмоль/с г

Из зависимости степени превращения метаксилола от обратной скорости его подачи определяли скорости реакций: метаксилон → параксилон и метаксилон → ортоксилон. Суммарная скорость реакции изомеризации метаксилола в оба изомера на Дк-пентасиле хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка [1] (рис.2а). В интер-

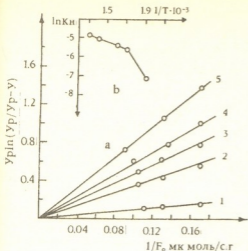


Рис.2 Зависимость степени превращения метаксилота от обратной скорости его подачи ($1/F_0$) в координатах кинетического уравнения первого порядка. 1 - 523, 2 - 573, 3 - 623, 4 - 673, 5 - 723 К - а; б - температурная зависимость суммарной скорости реакции изомеризации метаксилота в координатах уравнения Аррениуса

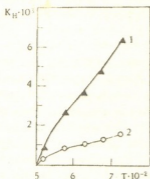


Рис.3 Температурная зависимость скорости реакции изомеризации метаксилота в параксилол (1) и в ортоксилол (2)

вале 523-723 К зависимость $\ln k_H$ от $1/T$ нелинейная (рис.2б). При температурах 523-573 К кажущаяся энергия активации составляет ~ 60 кДж/моль, а для интервала 573-723 К - ~ 18 кДж/моль. Аналогичное уменьшение значения E наблюдалось в высокотемпературной области и при изомеризации ортоксилота [20,21]. Непрямолинейный выпуклый аррениусовский график указывает на изменение в лимитирующей стадии последовательности реакций [22], что можно объяснить предположением о протекании реакции изомеризации ксилолов на пентасилах в режиме конфигурационной диффузии [9,20,23]. Во всем исследованном температурном интервале, в особенности при высокой температуре, $k_H^{m \rightarrow p}$ значительно больше $k_H^{m \rightarrow o}$ (рис.3). Преимущественное образование параксилота, по-видимому, обусловлено диффузионным торможением для ортоксилота по сравнению с параксилотом - изомером с наибольшим коэффициентом диффузии среди изомеров ксилолов [10].

Таким образом, Дк-пентасил ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$), полученный декаатионированием ТБА-пентасила, синтезированного перекристаллизацией природного клиноптилолита, проявляет в модельной реакции изомеризации метаксилота характерные для пентасилов, синтезированных из алюмосиликатных гелей, молекулярно - ситовые свойства: низкую диспропорционирующую активность и высокую параселективность.



მეტაქსილოლის კატალიზური იზომერიზაცია ზუნაბრის
კლინოპტილოლითის გადაკრისტალეზით მიღებულ
პენტასილზე

რეზიუმე

ნაჩვენებია, რომ მეტაქსილოლის იზომერიზაციის მოდელურ რეაქციაში ალუმინსილიკატური გელებიდან დასინთეზებული პენტასილების მსგავსი თვისებები - დაბალი აქტიურობა თანამდე დისპროპორციონირების რეაქციაში და მაღალი პარასელექტურობა ახასიათებს ხეკორძულას საბადოს (საქართველოს რესპუბლიკა) კლინოპტილოლითური ტუფის მჟავებით გააქტიურების შემდეგ გადაკრისტალეზით მიღებული ტეტრაბუთილამონიუმ პენტასილის ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$), დეკაციონირებულ ფორმას. 523-723K ტემპერატურებზე მეტაქსილოლის გარდაქმნის ხარისხებისათვის 9,6-43,0% პარასელექტურობა (p/o) შეადგენს, შესაბამისად 4,6-1,36, პარაქსილოლის გამოსავალი წონასწორულთან შედარებით - 31,4 - 99,0% და იზომერიზაციის სელექტურობა - 99,0-93,0%.

TS. RAMISHVILI, M. CHARKVIANI

CATALYTIC ISOMERIZATION OF m-XYLENE ON PENTASILE,
PREPARED BY RECRYSTALLIZATION OF THE NATURAL
CLINOPTILOLITE TUFF

Summary

It has been shown that decationized pentasile $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23$ prepared by acid leaching of clinoptilolite tuff of Khekordzula deposit (Georgia) and its subsequent recrystallization in the presence of tetrabutyl ammonium in the hydrothermal conditions has identical catalytic properties with conventional pentasile in isomerization of m-xylene. The zeolite is characterized by high para-selectivity and low activity in the side reaction of disproportionation. For the temperature interval 523 - 723 K the degree of conversion of m-xylene amounts to 9,6-43,0%; para-selectivity (P/O) 4,6-1,36; the yield of p-xylene relative to the equilibrium value - 31,4 - 99,0%, isomerization selectivity - 99,0 - 93,0%, correspondingly.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Dejoffre P., Auroux A., Gravelle P. C., Vedrine J. C., Gabelica Z., Derouane E.G. J.* Catalysis, 1981, v.70, p. 123-136.
2. *Муначев Х.М., Кондратьев Д.А., Дергачев А.А., Мишин И. В., Олешко*



И. Н., Нефедов Б.К., Алексеева Т.В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1982, 5, с. 1076-1080.

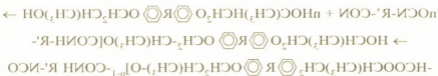
3. *Gnep N.S., Tejada J., Guisnet M.* Bull. Soc. Chim. France, 1982, 1-2, p. 5-9.
4. *Meier W. M., Olson D. H.* Atlas of Zeolite Structure Types. Juris Druck+Verlag AG, Zurich, 1978, p.67.
5. *Olson D. H., Haag W.O., Lago R. V.* J. Catalysis, 1980, v. 61, 390-396.
6. *Csicsery S. M.* Zeolites, 1984, 3, 202-213.
7. *Jacobs P. A., Beyer H. K., Valyon J.* Zolites, 1981, 1, 161-167.
8. *Derouane E. G., Gabelica Z. J.* Catalysis, 1980, 65, 486-492.
9. *Dwyer J.* Chemistry and Industry, 1984, 7, 258-269.
10. *Le Van Mao R., Ragaini V., Leofanti G., Fois R. J.* Catalysis, 1983, v. 81, 2, 418-428.
11. *Юценко В.В., Ванегас К. Ф., Романовский Б. В.* Кинетика и катализ, 1988, т. 29, 6, с. 1366-1372.
12. *Chen N.Y., Garwood W. E. J.* Catalysis, 1978, v.52, 453-457.
13. *Argauer R. J., Landolt G.R.* U. S. Patent 3, 702, 886, 1972.
14. *Charkviani M. K.* In "Abstracts of Symposium-Natural Zeolites 93", Tbilisi, 1993, p.21.
15. *Схиртладзе Н. И.* В сб.: Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Тбилиси, Мецниереба, 1985, с.16.
16. *Лупина М. И., Алексеева Т.В., Калико М. А., Нефедов Б.К.* Нефтехимия, 1983, т. 23, 1, с.37-40.
17. *Сулимов А. Д.* Производство ароматических углеводов, М.: Химия, 1975, с. 150.
18. *Миначев Х. М., Кондратьев Д.А., Квячко А. Л., Бородкин А.Ю., Глонти Г.О., Дергачев А. А., Мишин И. В.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1984, 2, с.266-274.
19. *Collins D. J., Mulrooney K.J., Medina R.G., Davis B.H.* J.Catalysis, 1982, v.75, 291-301.
20. *Юценко В. В., Ванегас К. Ф., Романовский Б. В., Мегедь Н. Ф.* Кинетика и катализ, 1988, т. 29, 6, с. 1372-1376.
21. *Рамшвили Ц. М., Чарквани М. К.* Сообщения АН Грузии, 2000, 162, №3.
22. *Шмид Р., Сапунов В. Н.* Неформальная кинетика. М.: Мир, 1985, с.151.
23. *Weisz P.V.* In "Proc. 7th Int. Congr. Catalysis", Tokyo, 1980, Preprint of Plenary Lectures, PL-1.

ბ. მანუშრაძე, ე. ბავაშვილიძე, ნ. დოხტორიშვილი, ბ. პაპაძე

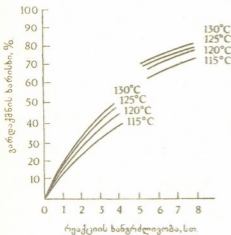
**ოქსიპროპილირებული კარდული ბისფენოლების და
დიოზოცინანატების საფუძველზე კოლირეთანების
წარმოების კინეტიკური კანონზომიერების შესწავლა**

პოლიურეთანების სინთეზი დიოზოცინანატების ურთიერთქმედებით კარდული ტიპის დიოლებთან, რომლებიც ფუნქციონალური ჯგუფის სახით შეიცავენ მეორეულ ჰიდროქსილის ჯგუფებს მიმდინარეობს მიგრაციული პოლიმერიზაციის რეაქციით შემდეგი სქემის მიხედვით:

სადაც R' – დიოზოცინანატის მოლეკულის ნარჩენია,



R – კარდული ჯგუფი



ნახ. 1. ქლორბენზოლში სხვადასხვა ტემპერატურაზე 3,3-ბის (4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ) ფტალიდის 2,4-ტოლუილენდიოზოცინანატთან ურთიერთქმედების კინეტიკური მრუდები. გამოსავალი კომპონენტების საწყისი კონცენტრაცია 1 მოლი/ლ.

მიერთება ხორციელდება მონომერის მოლეკულიდან მოძრავი წყალბადის ატომის მიგრაციით შზარდი მოლეკულის ჯაჭვში იზოცინანატის ჯგუფის აზოტის ატომთან. შზარდი ჯაჭვი, მიერთების ყველა აქტის შემდეგ რჩება როგორც სავსებით დამოუკიდებელი ნაწილი. პროცესი მიმდინარეობს საფეხურებად მოლეკულური მასის თანდათან ზრდით. აღნიშნული რეაქციის მიმდინარეობის ძირითადი კინეტიკური კანონზომიერებანი შესწავლილი იყო 2,4-ტოლუილენდიოზოცინანატის 3,3-ბის-(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ) ფტალიდთან ურთიერთქმედების მაგალითზე.

ჩატარებული ცდებით დადგენილი იყო, რომ დიოლები, რომლებიც ფუნქციონალური ჯგუფის სახით შეიცავენ მეორეულ ჰიდროქსილის ჯგუფებს 100°C-მდე რეაქციაში შედიან შედარებით ნელა, ამიტომ კვლევას ვაწარმოებდით 115-130°C-ის ფარგლებში. რეაქცია ტარდებოდა მორეაგირე ნივთიერე-

ბების ექვიმოლეკულური თანაფარდობისას, კომპონენტების საწყისი კონცენტრაცია იყო 1 მოლი/ლ. რეაქციის მსვლელობაზე კონტროლს ვაწარმოებდით დროის გარკვეულ მონაკვეთში, რეაქციაში შესული დიიზოციანატის რაოდენობის განსაზღვრით [1].

ნახ. 1-ზე მოტანილია სხვადასხვა ტემპერატურაზე 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის 3,3-ბის (4-მ-ოქსიპროპოქსიფენილ) ფტალიდთან ურთიერთქმედების კინეტიკური მრუდები.

2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის მოლეკულაში უფრო აქტიური 4 – მდგომარეობაში მყოფი იზოციანატის ჯგუფია [2]. აქედან გამომდინარე რეაქციის მიმდინარეობის პირველ საათში დიოლის ჰიდროქსილის ჯგუფი ურთიერთქმედებს სწორედ ამ იზოციანატის ჯგუფთან და გარდაქმნა 4 საათის განმავლობაში აღწევს 50%-ს, შემდეგ რეაქციის სიჩქარე არ მცირდება და 8 საათის შემდეგ აღწევს 81%-ს;

რეაქციის რიგის განსაზღვრისას დადგენილი იყო, რომ 115–130°C-ის ინტერვალში სიჩქარის კონსტანტა ღრმა გარდაქმნამდე ინარჩუნებს მუდმივ მნიშვნელობას და ემორჩილება 1,5 რიგის განტოლებას, რომელსაც შემდეგი სახე აქვს:

$$K_{1,5} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{2}{\sqrt{a-x}} - \frac{2}{\sqrt{a}} \right) \text{ლ}^{1/2} \text{მოლი}^{-1/2} \text{სეკ.}^{-1},$$

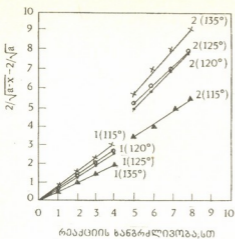
სადაც a – არის დიიზოციანატის რაოდენობა გრამებში რეაქციის 100%-იანი გარდაქმნისას; x – დიიზოციანატის რაოდენობა გრამებში მოცემული მომენტისათვის.

ნახ. 2-ზე მოტანილია $\frac{2}{\sqrt{a-x}} - \frac{2}{\sqrt{a}}$ -ის დამოკიდებულება პროცესის ხანგრძლივობაზე, როგორც 4-NCO-სათვის, ისე 2-NCO-სათვის. ნახაზიდან ჩანს, რომ ეს დამოკიდებულება სწორხაზობრივია, რაც ადასტურებს, რომ რეაქცია ემორჩილება 1,5 რიგის განტოლებას.

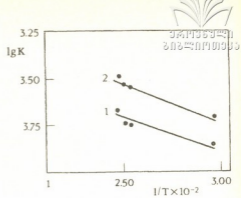
ნახ. 3-ზე მოცემულია სიჩქარის კონსტანტის ლოგარითმის დამოკიდებულება შებრუნებული აბსოლუტური ტემპერატურისაგან. მისი სწორხაზობრივი ხასიათი გვიჩვენებს, რომ სიჩქარის კონსტანტები იცვლება არენიუსის განტოლების მიხედვით. გამოთვლილი აქტივაციის ენერგია ტოლია 4-NCO-ათვის 6,50 კკალ/მოლი-ს, ხოლო 2-NCO-ათვის 7,55 კკალ/მოლი-ს.

ცხრ. 1 მოცემულია სხვადასხვა ტემპერატურაზე სიჩქარის კონსტანტის და გარდაქმნის ხარისხის მნიშვნელობები.

რეაქციის მიმდინარეობაზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენის შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ რეაქციის მსვლელობაზე არ ახდენს გავლენას დიოლურ კომპონენტში ჩანაცვლებაზე კარდული ჯგუფების სტრუქტურა. ამასთან დიდი მნიშვნელობა აქვს დიოლის მოლეკულაში ჰიდროქსილის ჯგუფის მდებარეობას. რეაქციის მიმდინარეობაზე დიდ გავლენას ახდენს აგრეთვე დიიზოციანატის სტრუქტურა. სახელდობრ, ალიფატურ დიიზოციანატებთან რეაქცია მიმდინარეობს უფრო ნელა, ვიდრე არომატულ დიიზოციანატებთან. ამ შემთხვევაშიდაც ორი არომატული ბირთვის შემცველი 4,4-დიფენილმეთანდიიზოციანატთან რეაქცია მიმდინარეობს უფრო ნელა, ვიდრე 2,4 – ტოლუილენდიიზოციანატთან.



ნახ. 2. $\frac{2}{\sqrt{a-x}} - \frac{2}{\sqrt{a}}$ -ის დამოკიდებულება რეაქციის ხანგრძლივობისაგან 3,3-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)-ფტალიდის და 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის ურთიერთქმედებისას ქლორბენზოლში.



ნახ. 3. lgK -ს დამოკიდებულება შებრუნებული აბსოლუტური ტემპერატურისაგან 3,3-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ)-ფტალიდის და 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატთან ურთიერთქმედებისას ქლორბენზოლში. გამოსავალი კომპონენტების საწყისი კონცენტრაცია - 1 მოლი/ლ; 1 - lgK -ს დამოკიდებულება შებრუნებულ აბსოლუტურ ტემპერატურასთან 4-NCO-ათვის; 2 - lgK -ს დამოკიდებულება შებრუნებულ აბსოლუტურ ტემპერატურასთან 2-NCO-ათვის.

ცხრილი 1

სიჭარბო ეფექტური კონსტანტების და გარდაქმნის ხარისხის მნიშვნელობა 3,3-ბის(4-β-ოქსიპროპოქსიფენილ) ფტალიდისა და 2,4-ტოლუილენდიიზოციანატის ურთიერთქმედების რეაქციისათვის

მაჩვენებელი	ტემპერატურა, °C			
	115	120	125	130
$K_1 \cdot 10^{-4}$ ლ ^{1/2} მოლი ^{1/2} სეკ. ⁻¹	1,33	1,79	1,83	2,07
გარდაქმნის ხარისხი, %	39,28	48,33	47,61	52,26
$K_2 \cdot 10^{-4}$ ლ ^{1/2} მოლი ^{1/2} სეკ. ⁻¹	1,90	2,78	2,91	3,22
გარდაქმნის ხარისხი, %	69,28	78,57	78,92	81,90

¹⁾ საწყისი კომპონენტების თანფარდობა 1:1, მოლი, სარეაქციო არე ქლორბენზოლი, კომპონენტების საწყისი კონცენტრაცია 1 მოლი/ლ.
 K_1 - 1,5 რივის სიჭარბის კონსტანტა 4-NCO-სათვის.
 K_2 - 1,5 რივის სიჭარბის კონსტანტა 2-NCO-სათვის.

სხვა ფაქტორების შესწავლის შედეგად დადგინდა პოლიურეთანის სინთეზის ოპტიმალური პირობები: რეაქციის ტემპერატურა 120°C, რეაქციის ხანგრძლივობა 10-15 წუთი.

რძლივობა 8 საათი, კომპონენტების საწყისი კონცენტრაცია 1 მოლი/ლ, თანა-
ფარდობა 1:1, მოლი.



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის

პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 27.07.1999

Н.А. МАЙСУРАДЗЕ, Э.Ш. ГАВАШЕЛИДЗЕ,
Н.С. ДОХТУРИШВИЛИ, Г.Ш. ПАПАВА

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ
ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВ НА ОСНОВЕ
ОКСИПРОПИЛИРОВАННЫХ КАРДОВЫХ БИСФЕНОЛОВ
И ДИИЗОЦИАНАТОВ**

Резюме

Изучены кинетические закономерности реакции взаимодействия ок-
сипропилированных кардовых бисфенолов и диизоцианатов. Опреде-
лены кинетические параметры процесса: константа скорости, порядок
реакции и энергия активации.

N. MAISURADZE, T. GAVASHELIDZE,
N. DOKHTURISHVILI, G. PAPAVA

**THE STUDY OF KINETIC RULES OF POLYURETANS
FORMATION ON THE BASIS OF THE OXYPROPYLATED
CARDO-TYPE BISPHENOLS AND DIISOCYANATS**

Summary

The kinetic rules of polyuretans formation on the basis of the oxypropy-
lated bisphenols and diisocyanates have been studied.

The kinetic parametrs of the process: maturity constant, order of reac-
tions and activation energy have been defined.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Анализ конденсационных полимеров, М., Химия, 1984, 99.
2. *К.Х. Саундерс, К.К. Фриш.* Химия полиуретанов, М.: Химия, 1968.



UDC 543:544:546.19553.1

G. MAKHARADZE, N. GOLIADZE, G. SUPATASHVILI,
G. SIDAMONIDZE, N. SKHIKVISHVILI

INFLUENCE OF MIGRATION FORMS OF ELEMENTS ON SORPTION PROCESSES PROCEEDING IN NATURAL WATERS

Abstract. The sorption of Cu(I), Ti(I,V), Mn(II), V(V) on the suspended particles, rock and ferrous hydroxide has been studied. The physical-chemical characteristics of water exert considerable influence on the sorption processes and, as a result on the distribution of microelements between phases.

It was shown that overcoming the sorption barrier by microelements in dissolved form depends on their migration forms. The titanium exists in natural waters in nonadsorbable form as $[\text{Ti}(\text{OH})_4\text{FA}]^{2-}$ or $\text{Ti}(\text{OH})_4^0$. The forms of absorbable copper Cu^{2+} , CuOH^+ , are not more than 10%. At the same time, manganese is presented mainly (70%) as easily adsorbable forms of Mn^{2+} , MnOH^+ , MnHCO_3^0 . Unlike other elements, vanadium is weakly sorbed in weak acid, neutral and weak basic media, which is connected with existence of neutral and anionic forms of vanadium in these conditions.

Key words: migration, elements, sorption, fulvic acid, natural waters.

In the surface waters sorption processes are one of the main geochemical barriers of microelement migration. Clay minerals, metal oxides, hydroxides and organic matter serve as sorbents [1-3].

Taking into account the turbidity and the sorption capacity of Georgian rivers it will be clear that, some of microelements (Cu, Ti) concentrations in natural waters are higher than theoretical ones. One of the reasons is complexation going on in natural waters.

Taking into consideration water composition for copper in natural ligands there appear: OH^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- and FA (fulvic acid) [4], hence material balance equivalence for copper will be

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}(\text{OH})_2^0] + [\text{CuHCO}_3^+] + [\text{CuSO}_4^0] + [\text{CuCO}_3^0] + [\text{CuFA}] =$$

$$= [\text{Cu}^{2+} \dots] + (1 + \beta[\text{OH}^-] + \beta[\text{OH}^-]^2 + \beta[\text{HCO}_3^-] + \beta[\text{SO}_4^{2-}] + \beta[\text{CO}_3^{2-}] + \beta[\text{FA}])$$

$$\beta_{\text{CuHCO}_3} = 5 \cdot 10; \quad \beta_{\text{CuSO}_4} = 2 \cdot 10; \quad \beta_{\text{CuCO}_3} = 2 \cdot 10;$$

$$\beta_{\text{CuOH}^+} = 3 \cdot 10; \quad \beta_{\text{Cu}(\text{OH})_2} = 2.5 \cdot 10; \quad \beta_{\text{FA}} = 3.12 \cdot 10$$

Ion and complex form percentage is equal:

$$[\text{Me}] = \frac{100}{1 + \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I \beta_{in} [\text{Li}]^n}, \quad [\text{MeLi}_n] = \frac{100 \beta_{in} [\text{Li}]^n}{1 + \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^I \beta_{in} [\text{Li}]^n}$$

Copper migration forms were calculated by the above-mentioned formulas and complexation constants. On the average in Georgian rivers the (Cu^{2+}) form amounts to 0.35%, $CuOH^+$ - 10.50%, $Cu(OH)_2^+$ - 40.14%, $CuHCO_3^+$ 0.47%, $CuCO_3^0$ and $CuSO_4^0 < 0.01\%$, $CuFA$ - 48.13%. Thus, easily adsorbable form is not more than 10%, which makes dissolved copper overcome sorption barriers.

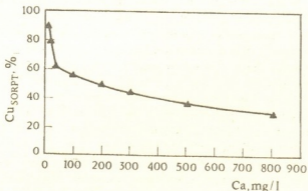
The same results are obtained in case of titanium. If it is calculated without organic ligands, whole titanium appears in the less adsorbable form of $Ti(OH)_4^0$ and if fulvic acids is taken into account, titanium will be presented in the form of the adsorbable anionic complex $[Ti(OH)_4FA]^{2-}$. This must be one of the reasons that the suspension matters the titanium easily moving (adsorbable) form is in average 0.24%. For comparison, in solid phases the manganese adsorbable form is more than 70%; this is caused by the fact that manganese is easily adsorbable in water. In natural waters the state of manganese can be expressed by equation:

$$C_{Mn} = [Mn^{2+}] + [MnOH^+] + [MnHCO_3^+] + [MnOHFA^-]$$

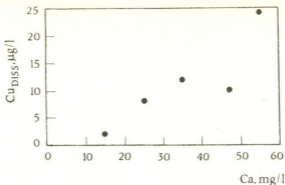
$$\beta_{MnOH} = 3 \cdot 10; \beta_{MnSO_4} = 2 \cdot 10; \beta_{MnHCO_3} = 1 \cdot 10; \beta_{MnFA} = 8 \cdot 10.$$

On the average, in Georgian surface fresh waters manganese in the ion $[Mn^{2+}]$ form amounts to 65%, $MnOH^+$ - 0.18%, $MnHCO_3^+$ - 10.27%, $MnOHFA^-$ - 24.54%. So, in fresh waters the easily adsorbable form of dissolved manganese is more than 70%. Zink is also in easily adsorbable form in natural waters: Zn^{2+} - 16.51%, $ZnOH^+$ - 33.02%, $ZnHCO_3^+$ - 41.52%, $Zn(OH)_2^0$ - 2.5%, $ZnSO_4^0$ - 1.50% and $ZnFA$ - 4.95%.

Sorption of microelements can be effected by water macrocomponents such as: Na^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and K^+ . For this goal sodium and calcium influence on copper adsorption was studied. It is established that sodium concentration in these margins, that is usual in Georgian rivers, does not exert considerable influence on copper sorption, which cannot be said about calcium, when concentration of Ca increases to 40 mg/l, copper sorption process decreases to 40-50% (pic.1). Increasing of calcium concentration in water activates desorption of copper from solid phase that is expressed in water in relationship between copper and calcium (pic.2).



Pic.1 Influence of calcium ions on copper concentration in river's water



Pic.2 Influence of calcium ions on copper sorption processes by suspensions matter.

An increase in whole mineralization process is rather important and results to formation of nonadsorbable or less adsorbable forms of metals (CuSO_4 , MnSO_4 , CuCO_3 , MnCO_3 , CuCl_2 , MnCl_2 and etc.). It can be perfectly seen on the example of manganese. In the average, in the river Chorochi, 30-40% of the adsorbed manganese on the sediments undergoes desorption at the mouth of the river. The same results are obtained with model suspensions (table 1).

Table 1

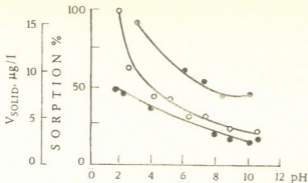
Influence of mineralization of rivers on desorption
of manganese from suspensions matter

Solid phase 200 mg. 60 mkg adsorbed Mn. 100ml. water, setting time 120 hours

Objects	Main fraction	carbocilic CO_3^{2-} %	desorber			
			rain water	river water	Black sea	Ocean water
Mna	alevrite	0.8	5.9	10.8	28.5	43.1
Rioni	alevrite-pelite	8.3	3.7	8.8	23.0	37.0
Mtkvari	alevrite-pelite	12.3	2.2	6.2	22.0	35.0
Indian Ocean	pelite	36.1	0.0	3.0	16.2	32.6

In natural waters water pH has main influence on proceeding sorption processes and also affects distribution of microelements between phases. It was calculated on manganese example that, when $\text{pH} < 4$ transmigration of ions from the solid phase to the liquid one takes place, and in the case of $\text{pH} \geq 8.7$ from liquid to solid phase. From theoretical calculation precipitation pH of $\text{Mn}(\text{OH})_2$ equals to 10.5. The decrease in precipitation pH can be explained by carrying out centre functions by primary crystallization.

From hydro-chemical point of view the influence of pH on sorption of vanadium is interesting. Model suspensions show that their maximum amount is adsorbed in acid medium ($\text{pH} = 2$), and in the case of water characterized area ($\text{pH} = 6-8$) just only 20% of the whole vanadium is adsorbed (fig.3). So, as compared with other metals, vanadium transmits from the liquid to solid phase and not vice versa. Using vanadium hydrolysis constants ($\text{pK}_1 = 13$,



Pic.3 Influence of pH on sorption of vanadium by suspensions matter (1-r. Ckheniskali, 2- r. Alazani) and distribution of vanadium between solid and liquid phases of Alazani river.

$pK_2=2.4$, $pK_3=3.3$, $pK_4=3.8$, $pK_5=8.0$, $pK_6=13$) the state diagram in dissolved solutions can be calculated. It was obtained that in acid medium ($pH=2$) vanadium appears as a cation: VO_3^{3+} - 40%, $VO(OH)^{2+}$ - 40%, $VO(OH)_2^+$ - 20%, at $pH=6$ the neutral form HVO_3 prevails - 100% and at $pH=8$ vanadium appears in anionic forms VO_3 (50%) and HVO_3 (50%). In acid and weak basic medium the change of solid phase is negative. Taking into account the vanadium state in dissolved solutions, sorption of vanadium on suspended matters will be maximum in acid and weak basic medium. So, at first sight in natural waters nonlogical regularity of sorption of microelements manifests itself both in microelements themselves and in the specific forms of their migration.

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Received 15.09.1998

ბ. მახარაძე, ნ. ბოლნიძე, ბ. სუპატაშვილი,
ბ. სილაგონიძე, ნ. ჩხიკვიშვილი

ელემენტთა მიგრაციის ფორმების გავლენა ბუნებრივ წყლებში
მიმდინარე სორბციულ პროცესებზე

რეზიუმე

შესწავლილია $Cu(I)$, $Ti(I, V)$, $Mn(II)$, $V(V)$ სორბცია ტივტივა ნატანსა, მთის ქანებსა და რკინის ჰიდროქსიდზე. დადგენილია, რომ სორბენტის რაობის მიუხედავად სორბციული ტევადობა აღსორბტივ: აღსორბენტის თანაფარდობის გაზრდისას კლებულობს. ნაჩვენებია, რომ სორბციულ პროცესებზე და აქედან გამომდინარე მიკროელემენტების ფაზათა შორის განაწილებაზე არსებით გავლენას ახდენს წყლის pH და მინერალიზაცია.

**ВЛИЯНИЕ ФОРМ МИГРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ НА
СОРЕЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

Резюме

Исследована сорбция Cu(II) , Ti(IV) , Mn(II) , V(V) на различные наносы, горные породы и гидроксид железа.

Установлено, что несмотря на тип сорбента объем сорбции при увеличении отношения адсорбат:адсорбент уменьшается. Показано, что pH воды и минерализация влияют на сорбционные процессы и, исходя из этого, на межфазное распределение микроэлементов.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Ivanova A. A., Kaplin V. T., Goncharova T.O.* Trudi vsesoiuznogo gidrokhimicheskogo siezda, M.: Gidrokhimizdat, 1976, v. 9, p. 44-53.
2. *Solomin G. A., Liubchenko E. E.* Soohszenia Adsorbciia ionov medi. Hidrochimicheskie materialy, 1968, v. 48, p.90-97.
3. *Liubchenko E. E., Kaplin V. T.* Hidrochimicheskie materialy, 1968, v. 48, p. 151-156.
4. *Supatashvili G. D., Makharadze G. A.* Formi nakhojdenia elementov v prirpdnikh vodakh i ikh zavisimost ot ionnikh potenciallov, In book: Analiz morskikh osadkov, M.: Nauka, p.52-61.



УДК 543.544

К. Д. АМИРХАНАШВИЛИ, Н. А. НАДИРАДЗЕ, Н. И. ДАЛБАШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО КРИСТАЛЛА ПАРА-[4'-ГЕКСАБЕНЗОИЛОКСИ)-(4''-4'''-БЕНЗОИЛНИТРИЛБЕНЗОИЛОКСИ)]-ФЕНИЛЕНА

Разделение сложных смесей органических веществ является актуальной задачей хроматографического анализа. Разделительная способность хроматографических колонок оценивается эффективностью и селективностью колонки. Применение капиллярных колонок вместо обычных насадочных повышает эффективность анализа в 100-1000 раз. Они успешно применяются для разделения сложных смесей углеводов, спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, пестицидов, липидов и т.д. [1,2].

Селективность капиллярных колонок по отношению к изомерным соединениям повышается при использовании жидкокристаллических стационарных фаз [3].

В настоящей работе изучены хроматографические свойства жидкого кристалла: пара-[4'-гексабензоилокси)-(4''-4'''-бензоилнитрилбензоилокси)]-фенилена - (BOBNBO)P. Температурный интервал фазовых превращений: K-100-S-200-N-300-I.

Жидкий кристалл наносился на стенки стеклянной капиллярной колонки (50м×0.25 мм) динамическим методом из его 10%-ного раствора в хлороформе [4]. Эксперимент проводился на хроматографе М-3700 (работающего в режиме онлайн (IBMPC/AT)), детектор пламенно-ионизационный, линейная скорость газа-носителя N₂ - 1 см/мин, температура колонки менялась от 100 до 200⁰С. На взятой фазе было изучено разделение модельной смеси н-парафинов C₅-C₂₀ и смеси деароматизированного концентрата н-парафинов C₉-C₁₈.

Найдено, что анализируемая смесь хорошо разделяется при 140-160⁰С. На разделение н-парафинов влияет количество пробы: при малых количествах достигается более четкое разделение компонентов смеси. Необходимо также отметить, что на изучаемой фазе лучше разделяются более высокомолекулярные компоненты смеси C₁₂-C₂₀, а пики некоторых легких компонентов перекрываются, и компоненты C₅-C₁₁ элюируются в виде пяти пиков (рис. 1а).

Длительность анализа н-парафинов не превышает 8-10 минут; получают довольно симметричные пики и высокая эффективность колонки. Данные эксперимента приведены в табл.1

Кроме модельной смеси н-парафинов C₅-C₂₀ было изучено разделение смеси деароматизированного концентрата н-парафинов C₉-C₁₈. Это позволило нам определить в смеси н-парафинов C₉-C₁₈ примеси изо-

парафиновых углеводородов. Хроматограмма разделения приведена на рис. 1-б. На изучаемой фазе также успешно были разделены смеси ароматических углеводородов [4].



Т а б л и ц а 1

Значения величин времени удерживания (t_R), асимметрии пиков отдельных соединений (K_a) и числа теоретических тарелок (N) для *n*-парафинов C_5 - C_{20} , полученных на жидкокристаллической фазе (BOBNBO)P.

Длина колонки L_k - 50 м×0,25мм.

Анализируемое вещество	Температура колонки T_k - К					
	413			433		
	t_R (C)	K_a	N	t_R (C)	K_a	N
пентан C_5	1	0.80	1956	1	0.88	2961
гексан C_6	5	0.81	1943	2	0.87	2873
гептан C_7	7	0.80	1870	4	0.86	1922
октан C_8	10	0.77	1897	6	0.75	1923
нонан C_9	30	0.78	1791	12	0.77	1812
декан C_{10}	55	0.71	1793	31	0.78	1902
ундекан C_{11}	66	0.70	1660	46	0.70	1722
додекан C_{12}	80	0.69	1596	54	0.70	1722
тридекан C_{13}	101	0.63	1590	61	0.71	1732
тетрадекан C_{14}	136	0.65	1555	81	0.70	1563
пентадекан C_{15}	158	0.65	1203	111	0.69	1389
гексадекан C_{16}	186	0.61	1124	131	0.69	1324
гептадекан C_{17}	227	0.59	1089	161	0.60	1325
октадекан C_{18}	250	0.46	1024	181	0.50	1122
нондекан C_{19}	302	0.43	1070	230	0.50	1122
эйкозан C_{20}	370	0.43	1007	346	0.50	1089

Хроматографический метод анализа позволяет определить изменение молярной теплоты растворения ΔH_s [5] для отдельных компонентов смеси. Величина ΔH_s показывает изменение энергии при переходе 1 моля вещества из газовой фазы в жидкую

$$\Delta H_s = -R(2,3S_V + T^2 dV_1/V_1 dt),$$

где ΔH_s - молярная теплота растворения; R- газовая постоянная - 8,314 Дж/моль; S_V - угловой коэффициент графической зависимости $\lg V_g^0$ от $1/T$; V_g^0 - удельный удерживаемый объем; V_1 - объем жидкой фазы в колонке; T-температура опыта.

Т а б л и ц а 2

Величины молярных теплот растворения (ΔH_s) некоторых веществ на разных стационарных фазах ($T_k=433K$, L_k - 50 м×0,25мм)

Сорбат	Молярная теплота растворения ΔH_s (Дж/моль)	
	Жидкая фаза	
	OV-1	(BOBNBO)P
Бензол	151,3	165,5
Толуол	90,6	130,9
Этилбензол	59,2	142,7
<i>n</i> -ксилол	34,7	87,2
<i>m</i> -ксилол	33,3	82,3
<i>o</i> -ксилол	35,7	92,4

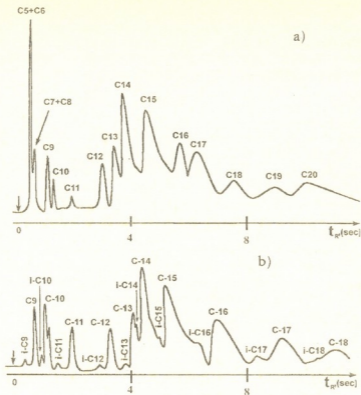


Рис.1 Хроматограммы разделения смесей: а) *n*-парафинов C_5 - C_{20} и б) деароматизированного концентрата смеси *n*-парафинов C_9 - C_{18} , полученные на жидкокристаллической неподвижной фазе (BOBNBO)P. Длина колонки L_k - $50 \times 0,25$ мм; температура колонки $T_k=433$ К.

Были определены теплоты растворения некоторых веществ на стационарных фазах: жидкий кристалл (BOBNBO)P и OV-1 (полидиметилсилоксан). Данные приведены в табл. 2. Как видно из таблицы, значения ΔH для изучаемых веществ на жидкокристаллической фазе больше, чем на изотропной жидкости. Это, по-видимому, вызвано тем, что проникновение в структуру мезофазы и растворение в ней требует больше энергии, чем растворение в изотропной жидкости.

В заключение можно отметить, что изучение хроматографических свойств жидкокристаллического вещества пара - [(4'-гексабензоилокси)-(4"-4"'-бензоилнитрилбензоилокси)]-фенилена показало возможность его применения для разделения *n*-парафинов C_5 - C_{20} , а также определения их изомеров в деароматизированном концентрате *n*-парафинов C_9 - C_{18} . Изученная фаза хорошо работает в смектической мезофазе (от 100 до 200^oC) и дает возможность успешно проводить хроматографический анализ некоторых сложных смесей.



თხევადკრისტალური ფაზის პარა-[(4'-ჰექსაბენზოილოქსი)-(4''-4'''-ბენზოილნიტრილ-
ბენზოილოქსი)]-ფენილენის
ჰრომატოგრაფიული თვისებების კვლევა

რეზიუმე

კაპილარული ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით შესწავლილ იქნა თხევადი კრისტალის პარა-[(4'-ჰექსაბენზოილოქსი)-(4''-4'''-ბენზოილნიტრილ-ბენზოილოქსი)]-ფენილენის უძრავ ფაზად გამოყენების შესაძლებლობები.

ნაჩვენები იქნა, რომ აღნიშნული ფაზა საშუალებას იძლევა დაიყოს ნაჭერი ნაწირწყალბადების C_5-C_{20} -ის როგორც მოდელოური ნარევი, ასევე ნ-პარაფინების დეარომატიზირებულ ნარევიში C_9-C_{18} აღმოჩენილ იქნას მათი იზომერები. შესწავლილ ფაზას კარგი დაყოფითი თვისებები გააჩნია სმექტიკურ მქოფაზაში არსებობის დროს.

ზოგიერთი ნივთიერების გახსნისას მოლარული სითბოების (ΔH_s)-ის განსაზღვრამ გვაჩვენა, რომ მათი მნიშვნელობები თხევად კრისტალურ ფაზაზე უფრო მაღალია, ვიდრე ჩვეულებრივ სტანდარტულ ფაზებზე. ეს ალბათ გამოწვეულია იმით, რომ თხევადი კრისტალის მქოფაზის სტრუქტურაში შეღწევას და გახსნას სჭირდება მეტი ენერგია, ვიდრე იზოტროპულ სითხეში გახსნას.

K. AMIRKHANASHVILI, N. NADIRADZE, N. DALBASHVILI

THE STUDY OF THE CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES
OF THE LIQUID CRYSTAL STATIONARY PHASE
PARA-[(4'-HEXABENZENE OXY)-(4''-4'''-
BENZENE NYTRILBENZENE OXY)]-PHENYLEN

Summary

The chromatographic properties of the liquid crystal [(4'-hexabenzeneoxy)-(4''-4'''-benzenenyltrilbenzoneoxy)]-phenylene have been studied by capillary chromatography. The above phase enables us to separate the model mixture of the saturated (C_5-C_{20}) n-hydrocarbons and determine the isomers of C_9-C_{18} n-hydrocarbons in their dearomatized mixture.

It was established that the above liquid crystal successfully works as a stationary phase in the smectic mesophase.

Calculation of molar heat of dissolution of the certain components shows that their values on the liquid crystal are higher compared with those on the standard phase. This may result from the fact, that more energy is required for the absorption and dissolution in the mesophase, than in the isotropic phase of the liquid crystal.



1. *В.И. Калмановский, А.В. Киселев.* ЖФХ, т. 35, 1961, с. 1386.
2. *К. Тесаржик, К. Комарек.* Капиллярные колонки в газовой хроматографии. М.: Мир, 1987, 220с;
3. *Т.Г. Андроникашвили, Л.Г. Арустамова, Н.Т. Султанов, К.Г. Маркарян.* Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии, Тбилиси: Мецниереба, 1982, 98 с.
4. *Т.Г. Андроникашвили, З.Г. Виткевич, Н.А. Надирадзе, Л.О. Кикнадзе.* Изв. АН Грузии, серия хим., т. 22, 1-4, 1996, с. 70.
5. *М.С. Вигдергауз.* Расчеты в газовой хроматографии, М.: Химия, 1978, с. 246.



Н. Г. ОКУДЖАВА, Ж.Г. КУТУЛАШВИЛИ, М. Ш. КОРИАУЛИ,
Т.С. МАНУЕЛИШВИЛИ

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ДИАТОМИТЕ КИСАТИБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Эффективность метода газо-жидкостной хроматографии во многом определяется не только природой неподвижной жидкости, но и типом твердого носителя, на который нанесена эта жидкость.

В настоящее время в качестве твердого носителя используются различные пористые материалы, среди которых широкое применение находят носители на основе диатомитов [1,2].

Диатомитовые носители можно рассматривать как силикагели с низкой удельной поверхностью, на которой расположены силанольные ($\equiv\text{Si-OH}$) и силоксановые ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) группы. Исходные диатомитовые материалы не могут быть использованы как твердые носители из-за их высокой адсорбционной активности. Для получения инертного материала они должны быть подвергнуты специальной обработке, резко снижающей содержание минеральных примесей и адсорбционно активных групп на поверхности твердого носителя [3,4].

Однако для твердых носителей, изготовленных на основе диатомита, даже после обработки характерно проявление в той или иной мере адсорбционной и каталитической активностей. Эффект адсорбции сказывается на форме пиков хроматограмм, вызывает их асимметричность. Каталитический эффект может привести даже к появлению дополнительных пиков на хроматограммах.

Это связано с наличием гидроксильных и окисных групп, в основном каталитически активных типа R_2O_3 .

Так, в целите 545, Хроматоне N, Хромосорбе W, количество R_2O_3 составляет 5% и выше [5,6].

Целью нашего исследования было изучение возможности использования диатомита отечественного месторождения в качестве твердого носителя.

В табл. 1 приведен химический состав исходного Кисатибского диатомита и наиболее часто применяемых в практике газовой хроматографии зарубежных диатомитов Хромосорб W и Хроматон N.

Из данных таблицы явствует, что грузинский диатомит содержит очень высокий процент SiO_2 и минимальное количество окислов типа R_2O_3 , что обеспечивает высокие хроматографические качества исходного материала.

Химический состав твердых носителей, % (вес)

Оксиды	Состав исходного Кисатибского диатомита	Состав Хромосорба W	Состав Хроматона N
SiO ₂	93	88,9	90
TiO ₂	-	0,2	0,2
Al ₂ O ₃	0,9	4	4
Fe ₂ O ₃	0,36	1,6	1,5
FeO	0,06	0,06	0,5
MgO	0,19	0,6	0,6
MnO	-	0,19	3
CaO	-	0,2	-
Na ₂ O	-	0,3	-

Хроматографические свойства нового твердого носителя были исследованы на универсальном хроматографе марки "АХД-8МД", оснащенный детектором по теплопроводности. Длина колонки 2 м, диаметр 3 мм, скорость газа-носителя 25 мл/мин. Исходный материал размельчался на гранулы 0,25-0,5 мм, затем прокаливался при 400°С в течение 3 часов для удаления влаги и минеральных примесей. Затем на твердый носитель наносилась жидкая фаза ПЭГ-4000 в количестве 5-10% от веса твердого носителя.

В качестве модельных смесей служили смеси алифатических спиртов (C₁-C₄) и предельных углеводородов (C₆-C₉).

В данной работе приведены сравнительные хроматографические характеристики твердого носителя, изготовленного на основе исходного Кисатибского диатомита, и результаты, полученные при проведении идентичных экспериментов на диатомитовых твердых носителях зарубежного производства Хромосорба W и Хроматона N.

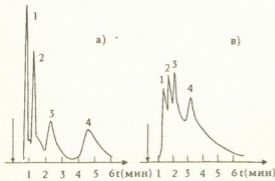


Рис.1. Хроматограммы разделения предельных углеводородов C₆-C₉ на диатомитовых твердых носителях: а) Кисатибский диатомит; б) Хромосорб W; ИЖФ-ЭП-4000; T_к=80°, V=25мл/мин; 1-гексан; 2- гептан; 3-октан; 4-нонан

В соответствующие таблицы сведены значения K_а-коэффициентов асимметрии (табл. 2), K_р - коэффициентов разделения бинарных смесей (табл. 3) и значения ВЭТТ для отдельных веществ.

На рис.1 и 2 приведены типичные хроматограммы разделения алифатических спиртов и предельных углеводородов на вышеуказанных твердых носителях.

Судя по хроматограммам и исходя из табличных данных, можно заключить, что предложенный нами твердый носитель на основе исходно-

го Кисатибского диатомита не уступает, а в некоторых случаях превосходит образцы зарубежных твердых носителей.

Однако, нужно отметить, что твердый носитель, полученный из Кисатибского диатомита вышеуказанным способом, обладает очень низкой механической прочностью, что затрудняет его загрузку в хроматографическую колонку, так как приводит в процессе его эксплуатации к пылеобразованию, что в значительной мере увеличивает гидравлическое сопротивление колонки.

Таблица 2

Коэффициент асимметрии (K_a) на различных твердых носителях

Стандартные вещества	Твердый носитель на основе Кисатибского диатомита	Хромосорб W	Хроматон N
гексан	1	1	1
гептан	1	1	1
октан	1	1	1
нонан	1,2	1,1	1,42
метанол	1	0,55	0,5
этанол	0,8	0,70	0,7
n-пропанол	0,66	0,48	0,49
n-бутанол	0,6	2,76	1,64

Таблица 3

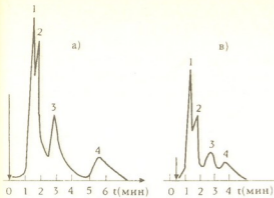
Коэффициенты разделения (K_p) отдельных бинарных смесей

Бинарные носители	Твердые носители Кисатибского диатомита	Хромосорб W	Хроматон N
гексан-гептан	1,4	0,33	0,44
гептан-октан	1,53	0,59	0,65
октан-нонан	1,66	1,43	1,6
метанол-этанол	0,5	0,34	0,51
этанол-пропанол	1,11	0,60	0,75
пропанол-бутанол	1,81	0,80	0,78

Таблица 4

Величины ВЭГТ (мм) для различных твердых носителей и стандартных веществ (содержание ПЭГ-4000 10% от веса твердого носителя)

Стандартные вещества	Твердый носитель Кисатибского диатомита	Хромосорб W	Хроматон N
гексан	6,9	23,63	25,01
гептан	5,1	27,02	28,01
октан	15,0	31,25	29,5
нонан	13,8	29,22	30,5
метанол	8,09	9,8	12,86
этанол	9,25	16,6	14,95
n-пропанол	18,9	24,65	29,96
n-бутанол	8,88	14,38	18,64



რის.2. Хроматограммы разделения алифатических спиртов C_1-C_4 на диатомитовых твердых носителях: а) Кисатибский диатомит; б) Хромосорб W; ИЖФ-ПЭГ-4000 10%; $T_K=60^{\circ}$; $V=25$ мл/мин; 1-метанол; 2- этанол; 3- пропанол; 4-бутанол

С целью повышения механической прочности нового твердого носителя мы провели предварительное прокаливание Кисатибского диатомита. Диатомит измельчался до порошкообразного состояния, затем смешивался с дистиллированной водой и прокаливался при температуре $900-1000^{\circ}C$ в течение 4-х часов.

Затем сплавленная глыба измельчалась на гранулы размером $0,25-0,5$ мм, на которые наносилась жидкая фаза ПЭГ-4000 в количестве 5-10% от веса твердого носителя.

Полученный таким образом твердый носитель отличается высокой механической прочностью, а по разделительным способностям не уступает первому образцу.

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахидшвили

Поступило 13.12.1999

ბ. ოკუჯავაძე, უ. კუტულაშვილი, მ. კორიანთი, თ. მანუალოვილი

ალიფატური სპირტების C_1-C_4 და ნაჯერი ნახშირწყალბადების C_6-C_9 ქრომატოგრაფიული დაყოფა კისატიბის საბადოს დიატომიტზე

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია კისატიბის დიატომის საფუძველზე მიღებული მყარი სარჩულის ქრომატოგრაფიული თვისებები, C_1-C_4 სპირტების და C_6-C_9 ნაჯერი ნახშირწყალბადების ნარევის დაყოფის მაგალითზე.

უძრავ ფაზად გამოყენებული იყო პოლიეთილენგლიკოლი - 4000, რომლის ოპტიმალური რაოდენობა მყარი სარჩულის მასის 10% შეადგენდა.

დადგენილია, რომ კისატიბის დიატომიტის მყარი სარჩული, თავისი ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებლებით ზოგიერთ შემთხვევაში აღემატება საზღვარგარეთის წარმოების დიატომიტურ მასალაზე შექმნილ მთელ რიგ მყარ სარჩულებს.

**ADSORPTION CHROMATOGRAPHIC SEPARATION
OF C₁-C₄ ALIPHATIC ALCOHOLS AND SATURATED
C₆-C₉ HYDROCARBONS ON DIATOMITE FROM KISATIBI**

Summary

Chromatographic characteristics of the solid support made of Kisatibi diatomite were studied using C₁-C₄ aliphatic alcohols and saturated C₆-C₉ hydrocarbons separation processes.

Polyethylenglycol-4000 was used as a stationary phase and optimum quantity made up 10% of solid support.

It was found that in some cases physico-chemical parameters of Kisatibi diatomite as the solid support are better than those of some foreign solid supports made of diatomic materials.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Березкин В.П., Пахомов В. П., Сакадынский К. И. Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975, с.9.
2. Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Сакадынский К.И., Крупеникова А. Ю., Магларидзе А. Н., Окуджава Н. Г. Способ получения твердого носителя для газовой хроматографии. Авт. свид. N780289 от 18.7.1980.
3. Kaiser M. A. Batich C. D. J. Chromatography, 1979, 175, 1, 174.
4. Гольберт К. Л., Вигдергауз М. С. Курс газовой хроматографии. М.: Химия, 1974, с. 332.
5. Коцев И. Справочник по газовой хроматографии. М.: Мир, 1976.
6. T. G. Andronikashvili, G. V. Tsitsishvili, T. K. Kvernadze, N. G. Okudzhava. J. of Chromatography, 1987, 406, 145-150.

შპს 541.645.539.199

ლ. ნაღარაიშვილი

მონომერების დიფუზიური თანაპოლიმერიზაციით მრავალაზხიანი უშტამაფოკუსირებელი მატრიცის მიღება

სელფოკი გარდატეხის მაჩვენებლის რადიალური გრადიენტის მქონე ოპტიკური ელემენტი, რომელშიც სხივი ვრცელდება სინუსოიდალურად და დამატებითი მოწყობილობის გარეშე აქვს მაფოკუსირებელი უნარი. იგი გამოიყენება ოპტიკური ინფორმაციის გადამცემ სისტემებში შემთანხმებელ ელემენტად. ცნობილია სელფოკის მიღების რამდენიმე ხერხი, რომელთაგან ყველაზე გავრცელებულია ორსაფეხურიანი თანაპოლიმერიზაციის (დიფუზიური თანაპოლიმერიზაცია) და ფოტოპოლიმერიზაციის (შრედაშრე თანაპოლიმერიზაცია) მეთოდები [1,2].

[1]-ის მიხედვით სივრცითი პოლიმერის წარმოქმნელი მონომერისაგან მზადდება სათანადო კონვერსიის (ჩვეულებრივ 20-40%) გელ-პოლიმერული მატრიცა (ცილინდრული ღერო, ფირფიტა), რომელიც შეაქვთ ნაკლები გარდატეხის მაჩვენებლიან თხევადი მონომერის არეში. მიმოცვლითი დიფუზიის შედეგად მიღწეული მატრიცისა და დიფუზანტის კონცენტრაციების სათანადო რადიალურ გრადიენტს აფიქსირებენ თანაპოლიმერიზაციის დასრულებით. შედგენილობის რადიალური გრადიენტი განაპირობებს სინათლის გარდატეხის მაჩვენებლის რადიალურ გრადიენტს. ამ გზით მიღებული სელფოკიდან არ შეიძლება ოპტიკური ბოჭკოს ფორმირება.

უფრო ტექნოლოგიურია ფოტოპოლიმერიზაციის მეთოდი [2]. საკუთარი ღერძის გარშემო მბრუნავ ცილინდრულ ჭურჭელს, რომელშიც ასხია ორი მონომერი, განსხვავებული გარდატეხის მაჩვენებლითა და თანაპოლიმერიზაციის კონსტანტით, აშუქებენ ულტრაიისფერი სხივებით. სინათლის შთანთქმის შედეგად წარმოიქმნება განათებულობის და, მამასადამე, თანაპოლიმერიზაციის სიჩქარის რადიალური გრადიენტი. ნაკლებად აქტიური მონომერი კონცენტრირდება ცილინდრის ღერძის მახლობლობაში. თანაპოლიმერიზაციის დამთავრების შემდეგ მონომერების არათანაბარი განაწილება ფიქსირდება შედგენილობის გრადიენტის და შესაბამისად გარდატეხის მაჩვენებლის გრადიენტის სახით. ამ მეთოდში გამოიყენება როგორც სივრცითი, ისე ხაზობრივი პოლიმერები და ამდენად გამოდგება ოპტიკური ბოჭკოების მისაღებადაც.

სელფოკის მიღების ჩვენს მიერ მოწოდებული მეთოდის [3-5] მიხედვით წრიული განივკვეთის მილში, რომელიც დგას წრიული განივკვეთის ჭიქის ფსკერზე მისი ღერძის გასწვრივ, ასხამენ უფრო მონომერს (მონომერების ნარევეს) მაღალი გარდატეხის მაჩვენებლით, ხოლო სივრცე ჭიქასა და მილს შორის იგივე სიმაღლემდე შეივსება ნაკლები გარდატეხის მაჩვენებლისა და იგივე/გათანაბრებული სიმკვრივის მონომერით (მონომერების ნარევეთ). შემდეგ მილი ამოაქვთ ფრთხილად. სისტემის დაყოვნებისას ხორციელდება მიმოცვლითი დიფუზია ცენტრალურ და პერიფერიულ მონომერებს შორის – მიიღწევა შედგენილო-



ბის რადიალური გრადიენტი და, მამასადამე, გარდატეხის მაჩვენებლის რადი-
ალური გრადიენტიც, რომელსაც აფიქსირებენ თერმო- ან ფოტოგრაფიული
შეცვლის მანძილით. ამ გზით მიიღება მკაცრად წერიული განიკვეთის გლუვი
სელფოკი, რომლისგანაც შეიძლება გრადიენტული ოპტიკური ბოჭკოს ფორ-
მირება.

თუ ჭიქას და მილს აქვთ ელიფსური განიკვეთი [5], მამინ მიღებული სელ-
ფოკი ნახევრადგამტარული ზოლისებური გამომსხივებლიდან მიმართულების
არასიმეტრიული დიაგრამის მქონე გამოსხივებას გარდაქმნის ღერძსიმეტრიუ-
ლი გამოსხივების მქონე წერტილოვან გამომსხივებლად. ასეთ სელფოკიდან შე-
იძლება გამოიწვლოს ერთმოდინი ბოჭკოვანი შუქგამტარი, რომელიც ინარ-
ჩუნებს გამოსხივების პოლარიზაციის სიბრტყეს.

[3-5]-ის მიხედვით მოწყობილობის პარამეტრები (ჭიქის და მილის რადიუ-
სები და მილის კედლის სისქე) შერჩეულია ისეთნაირად, რომ ცენტრალური და
პერიფერიული მონომერების ჩაჯდომისას მილის ამოღების შედეგად მონომე-
რის ცილინდრის რადიუსი და პერიფერიული მონომერის ცილინდრული რგო-
ლის სისქე იზრდება მილის კედლის ნახევარსისქით.

მონომერების თანაბარი ჩაჯდომისას მათი გაბარიტების ცვლილების ფორ-
მულირება უფრო ზოგადი სახით, რომელიც არ იქნება დამოკიდებული მონო-
მერის განიკვეთის (ანუ მილისა და ჭიქის განიკვეთის) პროფილზე, არსებითად
აფართოებს მეთოდის შესაძლებლობებს.

მილის ამოღების შედეგად მონომერების თანაბარი ჩაჯდომა აღიწერება ტო-
ლობით:

$$h_2(S_2+S_3) = (h_1-h_2)(S_2+S_4), \quad (1)$$

სადაც h_1 - მონომერების საწყისი სიმაღლეა ჭიქასა და მილში; h_2 - მონომერ-
ების სიმაღლეა ჭიქაში მილის ამოღების შემდეგ; S_2 და S_4 - შესაბამისად ცენტ-
რალური და პერიფერიული მონომერების ზედაპირის ფართობია; S_3 - ცენტ-
რალური მონომერის მომიჯნავე მილის კედლის ფსკერის რაღაც ფართია, რომ-
ლითაც იზრდება ცენტრალური მონომერის ზედაპირის ფართი მილის ამოლე-
ვის შემდეგ; S_3 - პერიფერიული მონომერის მომიჯნავე მილის კედლის ფსკერის
დანარჩენი ფართია, რომლითაც იზრდება პერიფერიული მონომერის
ზედაპირის ფართი მილის ამოღების შემდეგ.

შეიძლება ვაჩვენოთ, რომ თანაბარი ჩაჯდომისას ცენტრალური და პერი-
ფერიული მონომერების განიკვეთის ფართების ნამატი განისაზღვრება ფარ-
ლობით:

$$\frac{S_1}{S_4} = \frac{S_2}{S_3}. \quad (2)$$

განტოლება (2) გამოხატავს ტოლი სიმკვრივის ცენტრალური და პერიფე-
რიული სითხეების თანაბარი ჩაჯდომისას მათი გაბარიტების ცვლილებას და
მოიცავს განიკვეთის ნებისმიერი პროფილის (წრიული, ელიფსური და ა.შ.)
შემთხვევას.

განტოლება (1)-ის საფუძველზე შეიძლება ისეთი მრავალარხიანი ოპტიკუ-
რი მოწყობილობის დამზადებაც, როცა ერთ მატრიცაში ერთდროულად რამ-
დენიმე ერთნაირი ან სხვადასხვა კვეთისა და პროფილის, ერთნაირ ან ერთდ-
როულად სხვადასხვა ქიმიური შემადგენლობის სელფოკს შეიცავს.



ამ მიზნით ქიქაში მოთავსდება განივკვეთის შერჩეული (ერთნაირი ან სხვადასხვა) ფართისა და პროფილის საჭირო რაოდენობის მილები. მილები მოთავსდება ერთიდაიგივე სიმაღლემდე ერთიდაიგივე ან სხვადასხვა უჯერი, თხევადი მონომერით (მონომერების ნარევით), რომლებსაც ერთნაირი (გათანაბრებულ) სიმკვრივე აქვთ, ხოლო მილებსა და ქიქას შორის სივრცე შეივსება იგივე სიმაღლემდე იგივე სიმკვრივისა და მილემში ჩასხმულ მონომერზე/მონომერებზე უფრო ნაკლები გარდატეხის მაჩვენებლის მქონე თხევადი, უჯერი მონომერით/მონომერების ნარევით. შემდეგ ყველა მილს ერთდროულად ამოიღებენ. სისტემას აყოვნებენ, რომლის დროსაც მიმოცვლითი დიფუზიის შედეგად მიიღწევა შედგენილობის რადიალური გრადიენტი, რასაც დააფიქსირებენ თანაპოლიმერიზაციის ჩატარებით. გამოყენებული ქიქისა და მილების პარამეტრები ერთმანეთთან დაკავშირებულია შემდეგი სახეშეცვლილი (1) განტოლებით:

$$\frac{h_1}{h_1 - h_2} = \frac{S_1^{(1)} + S_4^{(1)}}{S_2^{(1)} + S_3^{(1)}} = \frac{S_1^{(2)} + S_4^{(2)}}{S_2^{(2)} + S_3^{(2)}} = \frac{S_1^{(3)} + S_4^{(3)}}{S_2^{(3)} + S_3^{(3)}} = \dots = \frac{S_1^{(n)} + S_4^{(n)}}{S_2^{(n)} + S_3^{(n)}} \quad (3)$$

- სადაც h_1 – მონომერების საწყისი სიმაღლეა ქიქასა და მილემში;
 h_2 – მონომერების სიმაღლე მილების ამოღების შემდეგ;
 $S_1^{(1)}, S_1^{(2)}, S_1^{(3)} \dots S_1^{(n)}$ – შესაბამისად პირველი, მეორე, მესამე ... მე- n -ე მილის ღრუს ფართობი;
 $S_2^{(1)}, S_2^{(2)}, S_2^{(3)} \dots S_2^{(n)}$ – შესაბამისად პირველი, მეორე, მესამე... მე- n -ე მილის კედლის ფსკერის ღრუს მომიჯნავე ფართობი;
 $S_3^{(1)}, S_3^{(2)}, S_3^{(3)} \dots S_3^{(n)}$ – შესაბამისად პირველი, მეორე, მესამე... მე- n -ე მილის კედლის ფსკერის დანარჩენი ფართობი;
 $S_4^{(1)}$ – ქიქასა და მილს შორის სივრცეში სითხის ზედაპირის ფართობი, როცა ქიქაში ჩაშვებულია ერთი მილი; ხოლო $S_4^{(2)}, S_4^{(3)} \dots S_4^{(n)}$ – ქიქასა და მილებს შორის სივრცეში სითხის ზედაპირის ფართობის ნაზრდია ქიქაში შესაბამისად მეორე, მესამე... მე- n -ე მილის ჩაშვებისას.
 ქიქის ღრუს ფართი ტოლია:

$$S = \sum_{i=1}^{i=n} S_1^{(i)} + \sum_{i=1}^{i=n} S_2^{(i)} + \sum_{i=1}^{i=n} S_3^{(i)} + \dots + \sum_{i=1}^{i=n} S_4^{(i)}$$

ცხრილი 1

შექმაფოკუსირებელი ელემენტების მილების მეთოდების შედარება

სელფოკის დამზადების მეთოდი	გამოყენებული პოლიმერი		ოპტიკური ბოჭკოს ფორმირება	მრავალარხიანი შექმაფოკუსირებელი მატრიცა
	ხაზობრივი	სივრცითი		
ორსაფეხურიანი თანაპოლიმერიზაცია (დიფუზიური თანაპოლიმერიზაცია) [1]	-	+	-	+
შრედაშრე თანაპოლიმერიზაცია (ფოტოპოლიმერიზაცია) [2]	+	+	+	-
მონომერების დიფუზიური თანაპოლიმერიზაცია	+	+	+	+



ჩვენს მიერ მოწოდებული მეთოდი მოიცავს ორივე ზევით აღწერილი მეთოდის [1,2] დადებით ნიშან-თვისებებს როგორც ტექნოლოგიური განხორციელების, ისე მიღებული შუქმაფოკუსირებელი მატრიცის მახასიათებლებთან თვალსაზრისით (ცხრ. 1)

განტოლებები (1) და (3) აღწერენ მონომერების თანაბარი ჩაჯდომის პირობებს და ამავე დროს საშუალებას იძლევიან ვმართოთ მონომერების გაბარიტების ცვლილების ხასიათი (h_2 , S_2 და S_3 მნიშვნელობები) და, მაშასადამე, შუქმაფოკუსირებელი ელემენტების გაბარიტებიც. მეთოდის განხორციელების კონკრეტული მაგალითები — გამოყენებადი მონომერების საილუსტრაციო ნუსხა, მათი მახასიათებლები და თანაპოლიმერიზაციის პირობები აღწერილია [6]-ში.

საქ. შეცნობრებათა აკადემიის კიბერნეტის ინსტიტუტი

შემოსულობა 01.11.1999

Л.И. НАДАРЕИШВИЛИ

**ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКАНАЛЬНОЙ
СВЕТОФОКУСИРУЮЩЕЙ МАТРИЦЫ ДИФУЗИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МОНОМЕРОВ**

Резюме

На базе жидких мономеров / смеси мономеров, имеющих равную плотность и образующих пространственные /линейные полимеризационные полимеры, сформулированы условия изготовления многоканального оптического элемента, в одной матрице которого одновременно получаются несколько градиентных световодов, которые могут иметь одинаковую/разную площадь сечения, профиль сечения и химический состав.

L. NADAREISHVILI

**PRODUCTION OF A MULTI-CHANNEL LIGHT FOCUSING
MATRIX BY DIFFUSION COPOLYMERIZATION
OF MONOMERS**

Summary

On the basis of liquid monomers/monomers mixture having equal density and forming tree-dimensional/linear polymers the contitons of production of a multichannel optical element are formulated in the matrix of which several gradient light guides are simultaneously obtained, that may have equal or diffirent cross-sections, profile sections and chemical composition.



1. I. Ohtsuka, J. Appl. Phys. Letters, 1973, v. 23, p. 247.
2. I. Ohtsuka, I. Nakamoto, J. Appl. Phys. Letters, 1976, v. 29, #9, p. 559.
3. Л.И. Надареишвили, И.А. Схиртлаძე, К.Г. Джапаридзе. Авт. свидетельство СССР №1808733, 1992, Способ приготовления светопродящего элемента.
4. ლ. ნადარეიშვილი, ი. სხირტლაძე, შ. გვათუა, კ. ჭაფარიძე. საქართველოს პატენტი №203, გ. ბ. 2, 1995. "შუქგამტარი ელემენტის დამზადების ხერხი".
5. ლ. ნადარეიშვილი, ი. სხირტლაძე, შ. გვათუა, კ. ჭაფარიძე საქართველოს პატენტი №1350A1, გ. ბ. 6(32), 1998. მოწყობილობა სელფოკის დასამზადებლად.
6. ლ. ნადარეიშვილი და სხვ. დადებითი გადაწყვეტილება 25.04.2000. პატენტი P2261. გ. ბ. 10.25.2000 №20. "შუქგამტარი ელემენტის დამზადების ხერხი".



УДК 541:549.677.4

С.Л. УРОТАДЗЕ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ, М. Н. БУРДЖАНАДЗЕ,
Т. К. КВЕРНАДЗЕ, Н. А. ОСИПОВА, М.Г. АДОЛАШВИЛИ

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ ЛОМОНТИТОВЫХ ПОРОД РАЙОНА Г. ТБИЛИСИ (ГРУЗИЯ)

Ломонтит относится к природным цеолитам, выявленным еще в XIX веке. Впервые этот цеолит был обнаружен Хайем (1801 г.). Название ломонтит минерал получил в 1808 г. в честь известного коллекционера горных пород Ломона.

По своим структурным характеристикам ломонтит внесен в группу цеолитов, которым свойственно наличие одинарного 4-членного кольца S4R [1,2]. Этот минерал широко распространен в мире, хотя его структура определена недавно, почти одновременно двумя группами исследователей в 1967 г. [3,4].

Для него характерна идеализированная формула элементарной ячейки $(Ca_4)(Al_8Si_{16}O_{48}) \cdot 16H_2O$, доля свободного объема - 34%, размеры входных окон основных каналов - $4,6 \times 6,3 \text{ \AA}$, ионо-обменная емкость - 4,25 мг-экв/г, термостабильность низкая [5].

О применении этого минерала в практике нет почти никаких данных. Нам известна только одна американская фирма "Jack Spratt Industries", производящая ломонтит, в основном, с целью его использования в сельском хозяйстве [6].

В Грузии этот тип цеолита широко распространен, встречается почти по всей территории республики, причем его содержание в горных породах достигает 90-95%. Мощность слоев с этим минералом составляет несколько метров [7]. Существуют различные методы исследования цеолитовых пород: рентгеновский, химический, термический, электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия, ядерно-магнитный резонанс и т.д. [8].

Из них очень полезную информацию дает термический метод; форма кривых ДТА является индивидуальной для ряда цеолитов.

Наша работа посвящена использованию данного метода для характеристики ломонтитсодержащих пород Грузии. Объектом исследования служили образцы ломонтитсодержащих пород, отобранных вблизи окрестностей Тбилиси - "Ботанический" и "Мтацминда"; химический состав этих ломонтитсодержащих пород приведен ниже (табл.1).

В табл. 1 для сравнения приведен также химический состав ломонтитсодержащих пород Азербайджана [9].

* Образец взят в тбилисском ботаническом саду.

** Образец - гора Мтацминда (Тбилиси).



Образцы	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	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
"Мтацминда" (окр. Тбилиси)	62,75	0,31	14,45	2,32	0,51	0,04	1,32	5,67	3,73	0,42	0,32	8,22
Ломонитсодержащая порода (Азербайджан)	52,31	0,55	18,58	5,49	0,70	-	1,85	9,24	1,50	1,91	-	10,34
-----	53,98	0,30	19,94	3,72	-	-	1,54	7,90	1,68	2,68	-	11,49

Эксперимент был выполнен на дериватографе венгерской фирмы "Паулик, Паулик, Эрдей". Максимальная температура нагрева образцов 1000⁰С, скорость 10⁰С/мин. Чувствительность гальванометра: ДТА. ДТГ - 1/5, ТГ - 200, т - 1220. Эталонном служила термонеутральная окись алюминия - Al₂O₃, навеска образца - 400-420 мг.

Результаты эксперимента приведены в табл.2 и на рис. 1,2. Как видно, оба образца практически идентичны. Из рис. 1,2 следует, что для кривой ДТА характерно наличие четырех эндоэффектов в диапазоне температур (50-190⁰С), (190-320⁰С), (320-490⁰С) и (490-580⁰С) с ярко выраженными максимумами температур 120⁰С, 250⁰С, 440⁰С, 520⁰С для образца "Ботанический". Анализ кривых ДТА, ДТГ и ТГ указывает на то, что процесс дегидратации имеет место в широком интервале температур (50-600⁰С), а потеря воды происходит ступенчато, в виде отдельных стадий. Основная потеря влаги имеет место в первых трех эндоэффектах. Четвертый эндоэффект выражен чрезвычайно слабо; здесь практически процесс выделения воды закончен. Кроме того, для обоих образцов на кривых ДТА в виде следов зафиксированы два высокотемпературных эндоэффекта - 720 и 880⁰С. Общая потеря массы для обоих образцов практически идентична (табл. 2).

Таблица 2

Данные термического анализа ломонитсодержащих пород Грузии

Образцы ломонита окр. Тбилиси	Общая потеря веса, %	ДТА		Температурный интервал дегидратации, °С	Максимальная скорость дегидратации, °С
		тип реакции	T °С		
"Мтацминда"	9,5	эндо	100,250 450,560 (720,860 в виде следов)	50-600	100,250 450,560
"Ботанический"	10,7	эндо	120,250 440,520 (720,880 в виде следов)	50-580	120,250 440,520

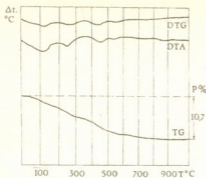


Рис.1. Термограмма природного ломонтита (образец "Ботанический")

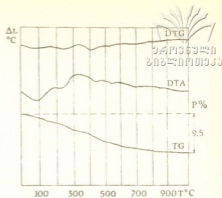


Рис.2. Термограмма природного ломонтита (образец "Мтацминда").

Полученные нами данные полностью совпадают с результатами, приведенными Готгарди [1] для образца ломонтита из Индии (месторождение Насик).

Анализ кривых ДТА этого образца (скорость нагрева $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) указывает на то, что потеря влаги происходит в три этапа с максимумами температур 100, 240 и 400°C .

С целью определения термостабильности и способности к регенерации образцы ломонтитов были нагреты до температур, соответствующих конечной точке эндоэффектов, а также прокалены до 1000°C и помещены в эксикатор для полного насыщения влагой при $p/p_s=0,4$. Результаты полного термического анализа вышеуказанных проб приведены в табл. 3 и показаны на рис.2

Таблица 3

Влияние температуры нагрева ломонтита на их регидратационную способность

Температура нагрева образцов, $^{\circ}\text{C}$	Регидратационная способность, % (масс)
Исходный	10,7
190	9,6
320	9,6
490	3,9
540	2,9
780	0,2
1000	0

Из этих данных следует, что образцы, нагретые при температуре 190 и 320°C (конечные участки первого и второго эндоэффекта), идентичны исходным образцам, т. е. вышеуказанные температуры не вызывают структурные изменения в ломонтите. При нагреве до конечной точки третьего эндоэффекта на кривой ДТА не фиксируются первые три эндоэффекта, а потеря влаги резко сокращена до 3,9%, что свидетельствует о серьезных структурных изменениях минерала. Последующее более высокое нагревание, по-видимому, полностью разрушает цеолит, о чем явствуют изменение кривой ДТА, отсутствие эндоэффекта и минималь-



ნოე წდელენე ვლაგი. ნა ობრაცე, ნაგრეტომ პრი 1000⁰ C, წდელენე ვლაგი რავნო ნულუ.

იზ პოლუჩენენი რეზულტატის წდელენე, ცხო ტერმოსტაბილნოსტე ლომონტიტის ნე პრეწდენე 400⁰ C.

ინსტიტუტი ფიზიკური და ორგანიკური ქიმიის
იმ. პ. გ. მელიქიშვილის ან გრუზინი

პოსტუპილი 11.10.1999

ს. უროტაძე, დ. შიპაშვილი, მ. ბურჯანაძე, თ. კვერნაძე,
ნ. ოსიპოვა, მ. ადოლაშვილი

**ა. თბილისის მიწათმოქმედების ზოგიერთი ლომონტიტმომცველი
ქანების თერმული თვისებები**

რ ე ზ ი უ მ ე

საქართველოს ლომონტიტმომცველი ქანების დასახასიათებლად გამოყენებული იყო თერმული ანალიზის მეთოდი.

DTA, DTG და TG მრუდების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ დეჰიდრატაციის პროცესს ადგილი აქვს ტემპერატურის ფართო ინტერვალში (50-600⁰ C). ტენის გამოყოფა ხდება პირველ სამ ენდოეფექტის დიაპაზონში.

მიღებული შედეგებით ირკვევა, რომ ლომონტიტის თერმომდგრადობა არ აღემატება 400⁰ C.

S. UROTADZE, D. CHIPASHVILI, M. BURJANADZE,
T. KVERNADZE, N. OSIPOVA, M. ADOLASHVILI

**THERMAL PROPERTIES OF SOME
LAUMONTITE-CONTAINING ROCKS OF TBILISI (GEORGIA)**


S u m m a r y

To characterize laumontite-rich rocks of some deposits of Georgia the thermal analysis has been used. The DTA, DTG and TG curves showed that the dehydration process occurs in the wide temperature range (50-600⁰ C). Moisture losses take place by separate stages and the main loss of moisture occurs in the range of the first three endoeffects.

The obtained results suggest that the laumontite thermostability does not exceed 400⁰ C.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. G. Gottardi, E. Galli, Natural Zeolites (Editors A. El. Goresy W. Von Engelhardt), 1985. Springer Verlagberlin Heidelberg, 409.

- 
2. Д. Брек. Цеолитные молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 78.
 3. H. Bartl, K. Fisher. Neues Sahrb Miner Monatsh, 1967, 33-42.
 4. С. Т. Амиров, В. В. Илюшин, Н. В. Белов. ДАН СССР, 1974, 242-243.
 5. B. A. Mup-ton. Proc. Natl Acad Sci. USA, 1990, 96, 3463-3470.
 6. Proceeding of the Sofia Zeolite Meeting 95, June 18-25, 1995 (Editet by G. Kizov, L. Filisova, O. Petrov), Pensoft Sofia-Moscow, 300.
 7. Н. И. Схиртладзе. Осадочные цеолиты Грузии, Тбилиси: ТГУ, 1991, 143.
 8. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова. Природные цеолиты, М.: Химия, 1986, 223, 9.
 9. Я. М. Елчиев. Азербайджанский химический журнал, 1998, 3, 104-106.



С. Л. УРОТАДЗЕ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ, М. Н. БУРДЖАНАДЗЕ,
Н. А. ОСИПОВА, Т. К. КВЕРНАДЗЕ, М. Г. АДОЛАШВИЛИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИКАЦИИ ЛОМОНТИТОВ НА ИХ ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Рядом исследований показано, что модификация природных цеолитов, в частности, клиноптилолитсодержащих туфов, способствует изменению их как динамической, так и равновесной адсорбционной емкости [1,2].

Особенно это характерно для так называемых водородных форм, суть получения которых заключается в удалении катионов из каркаса цеолитов без разрушения алюмосиликатной решетки. Существуют два метода получения водородных форм: 1) обработка исходных природных цеолитов минеральными кислотами (соляная кислота) определенной концентрации; 2) обработка исходных природных цеолитов растворами хлористого аммония (в результате которой образуется аммониевая форма) с последующим нагреванием для удаления аммиака. Последний метод является "мягким", так как он не вызывает резкого разрушения цеолитного каркаса.

В наших экспериментах были использованы оба метода для приготовления водородных форм ломонтита. Концентрации хлористоводородной кислоты и хлористого аммония изменялись в пределах 0,025-3н. Исходной формой служил ломонтитсодержащий туф из окрестностей Тбилиси (Грузия) "Ботанический".

Эксперименты были выполнены на дериватографе венгерской фирмы "Паулик, Паулик, Эрдей", максимальная температура нагрева образцов 1000⁰С, скорость 10⁰С/мин. Чувствительность гальванометра: ДТА. ДТГ - 1/5, ТГ - 200, Т - 1220. Эталоном служила термонеутральная окись алюминия - Al₂O₃. Навеска 400-420 мг.

Результаты исследования сведены в табл.1 и представлены на рис. 1 и 2 в виде кривых ДТА.

Как следует из приведенных данных, образцы, обработанные соляной кислотой в пределах 0,025-0,1 н, не претерпевали особых изменений. Кривая ДТА по сравнению с исходным ломонтитом отличается тем, что пик, характерный для четвертого эндозффекта, фиксируется в области высокой температуры - 570⁰С. Не фиксируются высокотемпературные эндозффекты, характерные для исходного образца. Общая потеря массы несколько занижена и составляет 8,7-8,9%.

Повышение концентрации кислоты до 0,25 н вызывает уменьшение потери общей массы до 8,2%; перемещение пика характерно для первого эндозффекта в области более низкой температуры ~90⁰С. Дальнейшее

* Образец из тбилисского ботанического сада.

Влияние обработки ломонитосодержащих пород соляной кислотой и хлористым аммонием различной концентрации на характер термографических кривых

Концентрация HCl, использованной для модификации цеолита, н	ТТА		ДТА		Концентрация NH ₄ Cl, использованного для модификации цеолита, н	ТТА		ДТА
	общая потеря массы, %	°C	тип реакции	°C		общая потеря массы, %	°C	
1. Исходный образец	10,7	120,250 440,520	эндо	120,250 440,520 (720,880 в виде следа)	исходный образец	10,7	120,250 440,520	эндо 120,250 440,520 (720,880 в виде следа)
2. 0,025	8,9	100,250 430	эндо	100,250 430,570	0,025	8,7	90,250 430	эндо 90,250 450,570
3. 0,05	8,9	100,250 430	эндо	100,250 430,570	0,05	8,7	90,250 430	эндо 90,250 450,570
4. 0,1	8,7	100,250 430	эндо	100,250 430,570	0,1	8,7	90,250 450	эндо 90,250 450,570
5. 0,25	8,2	90,250 430	эндо	90,250 570	0,05	8,7	90,250 430	эндо 90,250 450,570
6. 1,0	4,0	90	эндо	90,430 570	1	8,7	90,250 430	эндо 90,250 450,570
7. 3,0	3,9	90	эндо	90,570 310	3	8,7	90,250 430	эндо 90,250 450,570

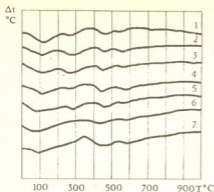


Рис. 1. Кривые ДТА исходного ("Ботанический") и обработанных HCl ломонтитов. 1 - Исходный, 2 - 0,025 н, 3 - 0,05 н, 4 - 0,1 н, 5 - 0,25н, 6 - 1н, 7 - 3н

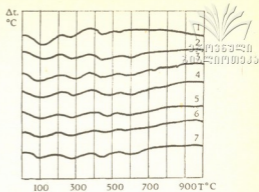


Рис.2. Кривые ДТА исходного ("Ботанический") и обработанных NH₄Cl ломонтитов. 1 - Исходный, 2 - 0,025 н, 3 - 0,05 н, 4 - 0,1 н, 5 - 0,25н, 6 - 1н, 7 - 3н.

повышение концентрации соляной кислоты вызывает значительное изменение (разрушение) структуры, характерной для ломонтита, что приводит к резкому уменьшению потери общей массы и изменению характера термограммы. На кривой ДТА образца, обработанного 1 н соляной кислотой, второй эндоэффект не проявляется, а интенсивность третьего эндоэффекта в значительной степени ослаблена.

Использование 3н соляной кислоты вызывает исчезновение третьего эндоэффекта, а при температуре 310⁰С возникает экзопик. В этой области на кривых ДТГ и ТГ потеря общей массы не имеет места, что, по-видимому, свидетельствует о разрушении структуры ломонтита.

Из полученных данных можно сделать заключение, что обработка ломонтита хлористоводородной кислотой концентрации 1н и выше вызывает значительное изменение цеолитной структуры.

Результаты экспериментов по использованию хлористого аммония для обработки ломонтита (табл.1, рис.2) показали, что изменение концентрации раствора не оказывает значительного влияния на характер кривых ДТА, не фиксируются пики, свойственные аммонiu, хотя имеет место некоторое изменение структуры цеолита. Последнее проявляется как в уменьшении потери общей массы, так и в перемещении первого пика эндоэффекта в область более низкой температуры (~100⁰С), а также пика четвертого эндоэффекта при температуре 470⁰С. Высокотемпературный эндоэффект имеет место лишь на образцах, обработанных 0,025 и 0,05н растворами хлористого аммония. Кроме того, не обнаружен экзоэффект, который появляется в случае обработки образцов хлористоводородной кислотой, что свидетельствует о том, что хлористый аммоний не вызывает разрушения структуры, характерной для ломонтита. Подтверждением этого является то, что для обработанных образцов общая потеря массы одинакова и составляет примерно ~8,7%.

В заключение следует отметить, что потеря влаги во всех случаях

происходит в широком интервале температур и при этом поэтапно ^{К₂Si} концентрация хлористоводородной кислоты выше 1н вызывает разрушение цеолитного каркаса ломонтита, что не происходит при обработке ^{სტრუქტურის} минерала даже 3н раствором Na₄Cl.

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

Поступило 11.10.1999

ს. უროტაძე, დ. შიპაშვილი, მ. ბურჯანაძე, ნ. ოსიპოვა,
თ. კვერნაძე, მ. ადოლაშვილი

ლომონტიტების მოდიფიკაციის გავლენა მათ თერმულ თვისებაზე

რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოს ლომონტიტების წყალბადური ფორმების თერმული თვისებები, რომლებიც მიღებული იყო საწყისი ნიმუშების დამუშავებით, როგორც მარილმჟავას, ასევე ამონიუმის ქლორიდის სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარებით.

მიღებული შედეგები გვიჩვენებს, რომ ტენის დაკარგვა შეიმჩნევა ტემპერატურის ფართო ზღვრებში. 16 მეტი კონცენტრაციის მარილმჟავას გამოყენება იწვევს ლომონტიტის ცეოლითური კარკასის რღვევას, მაშინ როცა ეს სურათი არ შეიმჩნევა ლომონტიტის ამონიუმის ქლორიდის 3ნ ხსნარით დამუშავებისას.

S. UROTATZE, D. CHIPASHVILI, M. BURJANADZE,
N. OSIPOVA, T. KVERNADZE, M. ADOLASHVILI

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF THE MODIFICATION OF LAUMONTITES ON THEIR THERMAL PROPERTIES

Summary

The thermal properties of hydrogen forms of Georgian laumontites obtained by the treatment of initial specimens in hydrochloric acid as well as in ammonium chloride solutions of different concentration have been studied.

The obtained results show that moisture losses are observed in the wide temperature range. An increase of the hydrochloric acid concentration up to 1N results in zeolite structure failure, while this is not the case when laumontite is treated in the ammonium chloride solution.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Ю. П. Грабовский, Е. А. Меркулов, А. М. Цибулевский. В кн.: Природные цеолиты, Тбилиси: Мецниереба, 1979, 186-189.
2. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Г. И. Киров, Л. Д. Филизова. Природные цеолиты, М.: Химия, 1985, 223.

მ. ჯანაშვილი, ი. შარიაშვილი

**ლიგანდის გიოკოლიმეტან ურთიერთქმედების შესწავლა
 მაღალი გარეგნული პირობების ¹H ბმრ მეთოდით**

მაღალი გარეგნული პირობების ¹H ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის (ბმრ) მე-
 თოდის საშუალებით შესწავლილია ფარმაკოლოგიური პრეპარატის (ლიგან-
 დის) ადამიანის შრატის ალბუმინთან ურთიერთქმედება. ლიგანდის სახით გა-
 ნიხილება ანტიმეტაბოლური მოქმედების მქონე პრეპარატი „ქლორჰიდრატი
 - 2', 3', 2'', 3'' - ტეტრამეტოქსი - 4,4,8,8 - ტეტრამეთილ - 2,3,6,7 - დიბენზო
 - 9 - ოქსაბიციკლო (3,3,1) ნონან - 1 - მეთილამინო - 5 ოლ"-ი. ნაჩვენებია,
 რომ ზ.ა. ლიგანდი შრატის ალბუმინს უერთდება სუსტი მოლეკულური კავში-
 რებით, რომელთაც ჰიდროფობი ხასიათი აქვთ. შესწავლილია ამ ურთიერ-
 თქმედების დამოკიდებულება ტემპერატურაზე. ნაჩვენებია, რომ კავშირი ბმრ
 ტემპერატურის ზრდასთან ერთად სუსტდება და 60°C-ზე მთლიანად წყდება.

ფიზიოლოგიურად აქტიური მოლეკულების (ლიგანდი) ბიომაკრომოლეკუ-
 ლებთან ურთიერთქმედების მექანიზმის ცოდნას, როგორც ცნობილია, დიდი
 მნიშვნელობა აქვს როგორც მეურნეობის ეფექტურობისათვის, ასევე ახალი
 სამკურნალო პრეპარატების შექმნისათვის და არსებულის უფრო რაციონა-
 ლურად გამოყენებისათვის [1]. ამ პრობლემის შესწავლის ერთ-ერთ ეფექტურ
 მეთოდს წარმოადგენს ბმრ, რომელიც, როგორც ცნობილია, უნებუნებელია ცოც-
 ხალი უჯრედისათვის და იძლევა აღნიშნული ურთიერთქმედების შესახებ ფარ-
 თო ინფორმაციას [2].

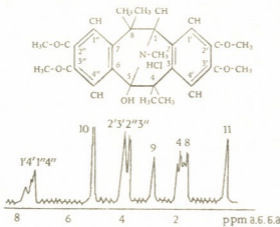
საკვლევი ობიექტი წარმოადგენს პოტენციურ ანტიმეტაბოლიტს, რომელიც
 შეიძლება გამოყენებულ იქნეს სიმსივნის საწინააღმდეგო საშუალებად. მისი ორ-
 განიზომი მოხვედრის შემთხვევაში ის უნდა დაუკავშირდეს შრატის ალბუმინს,
 რომელიც ტრანსპორტის ფუნქციას ასრულებს. როგორც ცნობილია უკავშირ-
 დება რა სხვადასხვა ფიზიოლოგიურად აქტიურ მოლეკულებს, შრატის ალბუ-
 მინი სისხლის საშუალებით გადაიტანს მათ დანიშნულების ადგილას [3].

ჩვენი მიზანია დავადგინოთ უკავშირდება თუ არა საკვლევი ობიექტი შრა-
 ტის ალბუმინს და გამოვცვალოთ ამ კავშირის ხასიათი.

გამოყენებული ნიმუშები და მეთოდი. საკვლევი ლიგანდი - C₂₅H₃₄O₆Cl
 წარმოადგენს წყალში ხსნად თეთრ ფხვნილს. მოლეკულური წონით M=497.5;
 სინთეზირებულია საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ფიზიკური და ორ-
 განიერი ქიმიის ინსტიტუტში [4]. გამოყენებული გვაქვს ადამიანის შრატის ალ-
 ბუმინი - კომერციული პრეპარატი. გამხსნელად ვხმარობთ მძიმე წყალს D₂O
 იზოტოპური სისუფთავის 99.98%. ეტალონად იხმარებოდა ტეტრამეთილსი-
 ლანი. სპექტრებს ვიღებდით მაღალი გარეგნული პირობის ბირთვული მაგნიტური რე-
 ზონანსის GEOL C-60 HL სპექტრომეტრის საშუალებით 60 მგ სინშირზე.
 ტემპერატურას ვცვლიდით 3°C-დან 60°C-მდე.

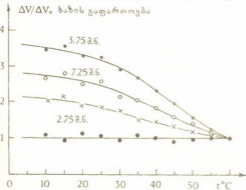
მიღებული შედეგები და დასკვნები. როგორც ადრე ჩვენს მიერ იქნა შეს-
 წავლილი, აღნიშნული ლიგანდის ¹H ბმრ სპექტრი წარმოადგენილია ოთხი მულ-

ტიპლეტის სახით, სადაც თითოეული მათგანი ასახავს წყალბადის შემცველ კრეტულ ჯგუფებს მის ქიმიურ ფორმულაში. კერძოდ, 7.25 მ.გ.-ზე სიგნალს იწვევს 1', 4', 1'', 4''-ის CH წყალბადები. 3.75 მ.გ.-ზე - 2', 3', 2'', 3''-ის CH ჯგუფები. 2.75 მ.გ.-ზე - CH₃ წყალბადჯგუფები მე-9 პოზიციაში და ბოლოს 1.75 მ.გ.-ზე - C-CH₃ ჯგუფები მე-4 პოზიციაში [5] (ნახ. 1). შრატის ალბუმინთან ურთიერთქმედების შედეგად კონკრეტული რეზონანსული ხაზები გაფართოვდა. გარდა ამისა, ადგილი ჰქონდა CH₃ ჯგუფის (2.75 მ.გ.) რეზონანსული ხაზის ქიმიურ წანაცვლებას ძლიერი მაგნიტური ველისაგენ. სპექტრალური ანალიზი გვიჩვენებს, რომ ყველაზე მეტად ფართოვდებიან CH₃-CO-ს არომატული რგოლების რეზონანსული ხაზები.

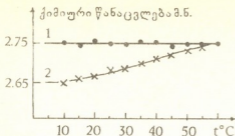


ნახ. 1. ქლოროჰიდრატი - 2', 3', 2'', 3'' - ტეტრამეტოქსი - 4, 4, 8, 8 - ტეტრამეთილ - 2, 3, 6, 7 - დიბენზო - 9 - ოქსაბიციკლო (3, 3, 1) ნონან - 1 - მეთილაზინო - 5 ოლ'-ის ¹H ბმრ სპექტრი

ტემპერატურული გამოკვლევა. იმის დასადგენად თუ როგორ მოქმედებს ტემპერატურის ცვლილება 1-პრეპარატის და 2-პრეპარატი-ცილის კომპლექსის ბმრ სპექტრებზე, ტემპერატურას ვზრდიდით 3°C-დან 60°C-მდე. ტემპერატურის ეს ინტერვალი ქვემოდან შემოსაზღვრულია ხსნარის გაყინვით, ზემოდან კი - ცილის დენატურაციით. 0.2 M-ის პრეპარატის წყალხსნარის სპექტრი თითქმის არ იცვლებოდა ტემპერატურის ამ ინტერვალში, რაც იმაზე მიგვანიშნებს, რომ პრეპარატი გათბობისას არ იცვლება. როცა 0.2-M პრეპარატის წყალხსნარს დავუმატეთ 4% შრატის ალბუმინი, როგორც ზემოთ იყო აღ-



ნახ. 2. ლიგანდის ცალკეული უბნების ხაზის სიგანის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე: 1 - ალბუმინის გარეშე; 2, 3, 4 - როცა ხსნარში შეყვანილია 4% ალბუმინი



ნახ. 3. მე-9 პოზიციაში CH_3 ჯგუფის რეზონანსული ხაზის ქიმიური წანაცვლების დამოკიდებულება ტემპერატურაზე: 1 - ცილის გარეშე, მხოლოდ პრეპარატი; 2 - როცა ხსნარში გახსნილია 4% შრატის ალბუმინი

სპექტრი (ნახ. 2). ანალოგიური სურათი გვქონდა CH_3 ჯგუფის ქიმიური წანაცვლებისათვის. ტემპერატურის ზრდისას 3°C -დან 60°C -მდე პრეპარატი-ცილა კომპლექსის სპექტრში CH_3 პიკი დაუბრუნდა თავის პირვანდელ მდებარეობას - 2.65 მ.წ.-დან გადაადგილდა 2.75 მ.წ.-ზე. ამრიგად ტემპერატურის ცვლილებისას 30 - 60°C ინტერვალში ხდება პრეპარატი-ცილა კომპლექსის რღვევა, რაც სპექტრზე გაფართოებული ხაზების შევიწროვებით და ქიმიური წანაცვლებით აღიწერება (ნახ. 3).

მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ საკვლევი პრეპარატი შრატის ალბუმინს უერთდება სუსტი მოლეკულური კავშირით (ვან დერ ვალსის ბმბ), რომელიც ზორციელდება ერთის მხრივ ალბუმინის შემადგენლობაში არსებული არომატული ამინომჟავების ნაშთების და მეორეს მხრივ ლიგანდის არომატული რგოლების ჰიდროფობული ურთიერთქმედებით. ბენზოლის რგოლები განლაგდებიან ერთმანეთის ახლოს პარალელურად და მათი წრიული დენებით გამოწვეული ლოკალური ველები იწვევენ რეზონანსული სიგნალის გადაწევას ძლიერი ველისაყენ. ტემპერატურის ზრდისას მოლეკულური კავშირი სუსტდება და მთლიანად წყდება 60°C -ზე.

ნიშნული, ბენზოლის რგოლებთან არსებული CH_3 ჯგუფების თავისუფლებას ხარისხები საგრძნობლად შეცვლიდა რამაც გამოიწვია ხაზების გაფართოება. ტემპერატურის ცვლილებისას 3°C -დან 60°C -მდე გაფართოებული ხაზები თანდათან ვიწროვდებოდა და ბოლოს ხაზის სიგანე აღწევდა თავისუფალი პრეპარატის ხაზის სიგანეს. სხვა სიტყვებით რომ ვთქვათ, კომპლექსის შექმნაში მონაწილე ჯგუფები ტემპერატურის ზრდისას თავისუფლდება, წყდება შრატის ალბუმინის მოლეკულის მიკავშირების ცენტრებს და ხსნარში გვხვდება თავისუფალი სახით, რასაც აღწერს

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ე. ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი

შემოსულია 23.03.1999

М.В. ДЖАНДЖАЛИЯ, Ю.Г. ШАРИМАНОВ
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ЛИГАНД-ВИОМАКРОМОЛЕКУЛА МЕТОДОМ ^1H ЯМР
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Резюме

Методом ЯМР ^1H высокого разрешения изучено взаимодействие фармакологического препарата (лиганд) с сывороточным альбумином. В качестве лиганда рассмотрен препарат антиметаболического действия

"гидрохлорид - 2',3',2",3" - тетраметокси - 4,4,8,8 - тетраметил - 2,3,6,7-дibenzo - 9 - оксабицикло (3,3,1) nonan - 1-метиламино - 5 - ол". Показано, что данный препарат с сывороточным альбумином образует молекулярный комплекс со слабыми молекулярными связями гидрофобного характера. Исследована температурная зависимость комплекса 30-60°C и показано, что с повышением температуры связанная фракция препарата значительно уменьшается.

M. JANJALIA, Y. SHARIMANOV

**HIGH RESOLUTION PROTON NUCLEAR MAGNETIC
RESONANCE STUDY OF THE ASSOCIATION OF ANTIMETABO-
LITE LIGAND WITH SERUM ALBUMIN**

Summary

Interaction between antimetabolite "hydrochloride-2',2',2",3"-tetramethoxy-4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzo-9-oxabicyclo (3,3,1) nonan-1-methylamino-5 ol" and human serum albumin was studied by ¹H NMR method. It is shown that the given material forms a molecular complex with weak molecular bonds of hydrophobic character. It is demonstrated that the fraction of ligand bound decreases with increasing temperature 30-60°C.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. *Пирузян Л.А., Ландау М.А.* Вопросы медицинской биофизики, М.: Наука, 1988, с. 25, 38.
2. *Кантор Ч., Шиммель Р.* Биофизическая химия. М.: Мир, 1984, с. 495.
3. *Ленинджер А.* Биохимия, М.: Мир, 1976, с. 975.
4. *Лагидзе Р.М., Куправа Ш.Д., Самсония Г.Г., Двалишвили А.И., Кledi-
aшвили Р.Ш.* Сообщ. АН ГССР, 1984, 116, 2, 309-312.
5. *Джанджалия М.В., Шариманов Ю.Г., Мревлишвили Г.М.* Сообщ. АН
ГССР, 1986, 3, 525-528.



ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 669.14018.8.15.-194.56.57

Т. А. ПУРЦХВАНИДЗЕ

ДВУХФАЗНАЯ КОРРОЗИОННОСТОЙКАЯ ХРОМОМАРГАНЦЕВАЯ СТАЛЬ ДЛЯ УПОРНЫХ МАТРИЦ СШИВАЮЩИХ АППАРАТОВ

Хирургические швивающие аппараты состоят из магазина со скобками, устройства для выталкивания скобок, матрицы со специальными лунками для загиба скобок и приспособления для фиксации швивающих органов в аппарате.

Материал для матриц швивающих аппаратов должен быть технологичным, твердым (≥ 58 HRC), высокопрочным, износостойким, нетоксичным и коррозионностойким в моющих и стерилизующих средах. Детали швивающих аппаратов, в основном, изготавливаются из сталей 20X13, 30X13, 40X13, 95X13 и др., которые имеют недостаточные износостойкость, твердость и коррозионную стойкость в средах мойки и стерилизации хирургических инструментов.

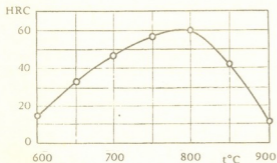


Рис. 1. Изменение твердости стали 08X25Г15С в зависимости от температуры отжига (выдержка 2 часа)

Двухфазная аустенито-ферритная хромомарганцевая сталь 08X25Г15С после нагрева в интервале температур 550-800⁰С твердеет в связи с образованием химического соединения FeCr (σ -фаза); при этом твердость стали повышается вплоть до 62 HRC, что значительно выше твердости сталей, используемых в медицинской технике (рис. 1; табл. 1.).

Исследования коррозионной стойкости стали 08X25Г15С в медицинских средах показали, что в консервированной крови и моющем растворе "Биолот" сталь проявляет высокую стойкость (после 20 циклов потеря веса равна всего 0,0001 г/см²), а в физиологическом растворе и тканевой жидкости потеря веса за 100 ч составляла $K=0,0025$ г/м². После 20 циклов испытаний по режиму: дезинфекция в кипящей воде, мойка в растворе "Биолот" при 50⁰С и стерилизация в сушильном шкафу при 180⁰С, потеря веса не превышала 0,001 г/м², что на три порядка ниже, чем у стали 40X13.

Термическая обработка и твердость сталей

Марка стали	Термическая обработка	Твердость, HRC
08X25Г15С	Отжиг 800 ⁰ С, 2 ч Охлаждение на воздухе	60-62
20X13	Закалка с 980-1050 ⁰ С на воздухе Отпуск 500-580 ⁰ , 1-3 ч на воздухе	30-35
30X13	Закалка с 1000-1050 ⁰ С на воздухе Отпуск 300-370 ⁰ , 1-3 ч на воздухе	47-50
40X13	Закалка с 1000-1050 ⁰ С на воздухе Отпуск 300-370 ⁰ , 1-3 ч на воздухе	50-52

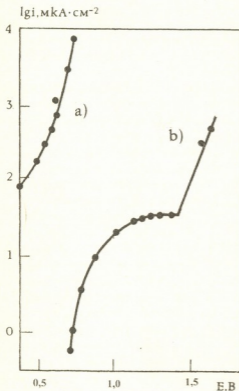


Рис.2. Анодные потенциодинамические кривые сталей в мощном растворе "Биолот": а) - 40X13; б) - 08X25Г15С

Электрохимические исследования, проведенные в растворе "Биолот" и в физиологическом растворе, в которых сталь 40X13 интенсивно растворяется, свидетельствуют, что у стали 08X25Г15С наблюдается область пассивности в пределах 1-1,5 в, а потенциал коррозии, установленный за 90 мин составляет $E_{кор} = 1,1$ в, что говорит о стойкости стали в этой среде (рис.2). Кроме того, сталь 08X25Г15С не склонна к междукристаллитной коррозии.

Для определения токсичности стали было исследовано влияние образцов стали на образование воспалительной гранулематозной капсулы в подкожной соединительной ткани, а также влияние на общее состояние подопытных животных (мышей и крыс) при имплантации им стали в брюшную полость. Установлено, что сталь 08X25Г15С не оказывает местнораздражающего действия на различные ткани, не подавляет тканевых реакций и не оказывает токсического действия в условиях длительной имплантации.

Таким образом, сталь 08X25Г15С по своим свойствам (твердость, коррозионная стойкость) значительно превосходит свойства других марок сталей и отвечает всем требованиям, предъявляемым к материалу матриц шивающих аппаратов. Из этой стали была изготовлена партия

упорных матриц шивающих аппаратов двух размеров: 1x8x100мм и 2x10x40мм.

Поверхность спая упорных матриц с аппаратом, осуществленная припоем ПОС-90, хорошо облуживалась, и место пайки было надежным. Так как температура упрочнения стали 08X25Г15С (550-800⁰С) соответствует температуре плавления твердых припоев, нет опасности снижения твердости стали в паянных узлах.

При испытании аппарата на прошивание отклонений от норм не наблюдалось.

Промышленная опробация продемонстрировала ряд ценных преимуществ упорных матриц шивающего аппарата из стали 08X25Г15С по сравнению с таковыми из стали 40X13: повышенную коррозионную стойкость, повышенную износостойкость, высокую твердость, значительное упрощение технологического процесса производства, исключение коробления и дефектов поверхности при термической обработке, сохранение в процессе эксплуатации формы и размеров лунок матрицы.

Институт металлургии им. Ф.Н. Тавадзе АН Грузии

Поступило 05.07.1999

თ. ფურცხვანიძე

ორფაზიანი კოროზიამდებრი ქრომმანგანუმიანი ფოლადი შემკვრავი აპარატების საბჯენი მატრიცებისათვის

რ ე ზ ი უ მ ე

ექსპერიმენტალურად დადგენილია, რომ ორფაზიან აუსტენიტურ-ფერიტულ კოროზიამდებ 08X25Г15С ფოლადს 40X13 ფოლადთან შედარებით გააჩნია გაცილებით მაღალი ცვეთამდებობა; სისალე და კოროზიამდებობა სამედიცინო ინსტრუმენტების რეცხვისა და სტერილიზაციის ხსნარებში, ამიტომ იგი წარმატებით გამოიყენება ქირურგიული შემკვრავი აპარატების საბჯენი მატრიცების მასალად.

T. PURTSKHVANIDZE

DUAL-PHASE CORROSION-RESISTANT CHROMOMANGANIC STEEL FOR HARD MATRIX SEWING APPARATUS

Summary

It is established experimentally that dual-phase austenite-ferrite corrosion-resistant steel 08X25Г15С in comparison with steel 40X13 has higher wear resistance, hardness and corrosion resistance during washing and sterilization of medical instruments. That is why it is successfully used as a hard matrix material for surgical sewing apparatus.



УДК 669.14.018.8.15'26'74-194

Т. А. ПУРЦХВАНИДЗЕ, В. А. ПИРЦХАЛАЙШВИЛИ,
Д. Д. ЧИПАШВИЛИ**АУСТЕНИТО-ФЕРРИТНАЯ ОБЛАСТЬ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ
Fe-Cr-Mn И КОРРОЗИИОННОСТОЙКАЯ ДВУХФАЗНАЯ
ХРОМОМАНГАНЦЕВАЯ СТАЛЬ**

Легирование железа хромом вызывает не постепенный, а скачкообразный рост коррозионной стойкости [1]. Введение в сталь более 12% хрома резко повышает ее коррозионную устойчивость в атмосфере и в ряде других агрессивных сред, так как во время этого электродный потенциал изменяется от -0,6 до +0,2 в. Стали, содержащие менее 12% хрома, практически в той же степени подвержены коррозии, что и железо. Изменения коррозионной стойкости наступают при 12,5; 25,0; 37,5;... ат. % легирующего элемента, т. е. при кратном $n/8$ соотношении атомов (n - целые числа 1,2,3,..., соответствующие порогам стойкости). Следовательно, стали, содержащие более 12-14% хрома, обладая положительным электродным потенциалом, ведут себя как благородные металлы. Легирование этих сталей никелем способно сделать их аустенитными, обеспечить повышение механических свойств и улучшить технологичность. Однофазные аустенитные стали с 18% хрома и с 8-10% никеля широко применяются как коррозионностойкие материалы во многих слабоагрессивных средах [2].

В системе Fe-Cr-Mn [3], в отличие от системы Fe-Cr-Ni, аустенитный твердый раствор не может иметь концентрацию хрома более 12%; в технических сплавах [4] можно достичь только первого порога стойкости ($n=1$). Для успешного использования сталей в сильно агрессивных средах необходимо, по крайней мере, чтобы концентрация хрома в них соответствовала условиям второго порога стойкости ($n=2$). Однако в этой системе невозможно получить такой сплав с однофазной аустенитной структурой, без введения в состав стали большого количества дефицитного никеля. Поэтому в системе Fe-Cr-Mn высокой коррозионной стойкостью могут обладать лишь однофазные ферритные и двухфазные аустенито-ферритные стали.

Однофазным ферритным сталям присущи серьезные недостатки: они не технологичны, склонны к росту зерна при высоких температурах, в сварных соединениях имеют низкие значения ударной вязкости, прочности и пластичности. Поэтому применение этих сталей в качестве материала для изготовления штамповочной аппаратуры сложной формы и больших объемов весьма затруднительно. Что касается двухфазных аустенито-ферритных сталей, то они достаточно технологичны и обладают удовлетворительной ударной вязкостью, пластичностью и прочностью как в основном металле, так и в сварном соединении.

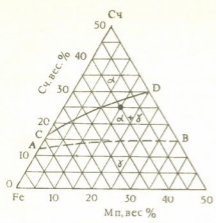


Рис.1 Изотермический разрез при 1000⁰С диаграммы состояния тройной системы Fe-Cr-Mn (кружок соответствует местоположению стали 08X25Г15С).

Изотермический разрез при 1000⁰С диаграммы состояния тройной системы Fe-Cr-Mn свидетельствует о том, что в двухфазных аустенито-ферритных хромомарганцевых сталях содержание хрома в аустенитной фазе не может быть выше (но и не ниже) предельной концентрации, определяемой границей растворимости его в γ - твердом растворе, а концентрация хрома в ферритной фазе должна быть выше, чем его номинальное содержание в сплаве и, соответственно, определяется границей между двухфазной $\alpha+\gamma$ и однофазной α -областями (рис.1).

Коррозионная стойкость двухфазной хромомарганцевой стали, содержащей 25% хрома, зависит от

соотношения α - и γ -фаз и концентрации в них хрома; в ферритной фазе его содержание превышает второй порог стойкости, а в аустенитной - едва соответствует первому порогу стойкости. Следовательно, в сильно агрессивных средах структурно-избирательный механизм коррозии может являться ведущим. Поэтому количество ферритной фазы в структуре стали должно преобладать над количеством аустенитной фазы, и необходимо, чтобы последняя представляла собой разрозненные включения. В этом случае, при соприкосновении с агрессивной средой, интенсивному растворению подвергается менее стойкая, с малой концентрацией хрома, аустенитная фаза. Т. о. в результате вытравления аустенита на поверхности металла остается только одна сплошная ферритная фаза, обеспечивающая высокую коррозионную стойкость стали в сильно агрессивных средах.

Достижение удовлетворительных технологических свойств двухфазной хромомарганцевой стали в сочетании с высокой коррозионной стойкостью в сильно агрессивных средах гарантировано эмпирически установленным соотношением аустенитной и ферритной фаз:

$$0,25 < \gamma; \alpha < 0,5$$

Этому соотношению фаз на диаграмме состояния тройной системы Fe-Cr-Mn (рис.1) соответствует состав с 25% хрома и 15% марганца, в котором концентрация хрома в ферритной фазе достигает 28%, превосходя его номинальное значение в стали и второй порог стойкости ($n = 2$).

Экспериментально установленный структурно-избирательный механизм коррозии в сильно агрессивных средах, а также ограничительные



условия, налагаемые на соотношение феррита и аустенита, допускают снижение концентрации хрома до 23%, т. е. ниже второй пороговой стойкости ($n < 2$), без утраты двухфазной хромомарганцевой стали высокой коррозионной стойкости.

Наличие в составе промышленных плавок, проведенных в 40-тонных дуговых электропечах на Челябинском металлургическом заводе, углерода и кремния, придает разработанной стали марку 08X25Г15С.

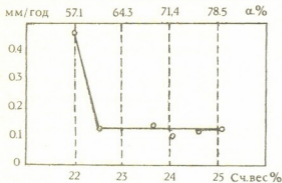


Рис.2. Влияние содержания хрома на коррозионную стойкость стали в сернистом натрии (конечная стадия упарки: концентрация раствора $C_3=65-70\%$; температура $t_3=180-190^\circ\text{C}$).

и справедливость ограничительных условий эмпирического соотношения α - и γ -фаз. Наблюдаемый при содержании хрома ниже 22.5% резкий рост коррозии обусловлен тем, что морфологически γ -фаза перестает быть разрозненной и, увеличиваясь в количестве, в конечном итоге, охватывает зерна феррита сплошной сеткой. Следовательно, перестает соблюдаться неравенство $\gamma:\alpha < 0,5$.

На конечной, самой агрессивной стадии пятиступенчатого упарочного каскада производства сернистого натрия характер изменения коррозионной стойкости двухфазных хромомарганцевых сталей в зависимости от содержания в них хрома (табл.1, рис. 2.) полностью подтверждает ведущую роль структурно-избирательного механизма коррозии и

Таблица 1

Скорость коррозии двухфазных хромомарганцевых сталей в зависимости от содержания в них хрома

№ сплава	Содержание элементов, %				Скорость коррозии, мм/год	α -фаза, %
	C	Cr	Mn	Si		
1	0,05-0,08	22,02	15,74	0,7-1,0	0,44-0,50	57
2	"	22,53	15,49	"	0,12-0,14	61
3	"	23,73	14,02	"	0,14-0,15	69
4	"	24,08	15,85	"	0,10-0,11	71
5	"	24,64	14,79	"	0,11-0,13	76
6	"	25,09	14,19	"	0,12-0,14	79

Значения скорости коррозии в сильно агрессивных средах на первой и конечной стадиях упарки сернистого натрия свидетельствуют о высокой стойкости и стабильности стали 08X25Г15С и о ее превосходстве над целым рядом сталей, широко используемых в химическом производстве (табл.2, рис.3).

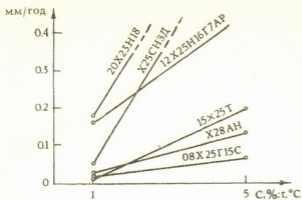


Рис. 3. Изменения скорости коррозии наиболее стойких марок сталей в зависимости от концентрации и температуры на различных стадиях упарки раствора сернистого натрия (начальная стадия упарки: $C_1=45-47\%$; $t_1=162-172^{\circ}\text{C}$; конечная стадия: $C_5=65-70\%$, $t_5=180-190^{\circ}\text{C}$).

Коррозионная стойкость в алюминатно-щелочных растворах, зависит на то, что в этой агрессивной среде сталь 08Х25Г15С на целых два порядка превосходит высоколегированные хромоникелевые стали (табл.3.) [6].

Кроме того, скорость коррозии стали 08Х25Г15С в различных фруктовых и овощных соках находится в пределах 0,00001-0,00006 мм/год, что практически указывает на ее абсолютную стойкость.

Таблица 2

Скорости коррозии наиболее стойких марок сталей на первой и пятой позициях упарки сернистого натрия

п/п №	Скорость стали	Скорость коррозии, мм/год	
		первая позиция: $C_1=45-57\% \text{Na}_2\text{S}$ $t_1=162-172^{\circ}\text{C}$	пятая позиция: $C_5=65-70\% \text{Na}_2\text{S}$ $t_5=180-190^{\circ}\text{C}$
1	08Х25Г15С	0,018-0,022	0,05-0,08
2	X28АН	0,02-0,03	0,13
3	15Х25Т	0,005-0,017	0,12-0,27
4	12Х25Н16Г7АР	0,12-0,19	0,3-0,6
5	X25СН3Д	0,05	0,7
6	20Х23Н18	0,16-0,19	0,7-0,9

Таблица 3

Скорость коррозии сталей в алюминатно-щелочных растворах

Марка стали	Продолжительность испытаний, ч	Скорость коррозии, мм/год
12Х18Н10Г	380	0,442-0,490
"	1280	0,717-0,970
08Х22Н6Г	380	0,022-0,165
"	1280	0,297-0,312
12Х25Н16Г7АР	380	0,301-0,324
"	1280	0,202-0,357
08Х25Г15С	380	0,000-0,000
"	1280	0,000-0,003

Широкий спектр сред, в которых двухфазная хромомарганцевая сталь 08Х25Г15С проявляет высокую коррозионную стойкость, дешевизна и



технологичность, возможность изготовления из нее труб и тонкого листа, свариваемость и т. д., делают ее чрезвычайно перспективным материалом в химической и пищевой промышленности, транспортном и машиностроении, а также в медицинской и бытовой технике.

Институт металлургии им. Ф.Н. Тавадзе АН Грузии

Поступило 05.07.1999

თ. ფურცხვანიძე, ვ. ფირცხალაიშვილი, დ. შიპაშვილი

სამბაზი Fe-Cr-Mn სისტემის აუსტენიტურ-ფერიტული უბანი და კოროზიამდები ორფაზიანი ქრომმანგანუმიანი ფოლადი

რეზიუმე

ნაჩვენებია ძლიერ აგრესიულ არეებში მდგრადი ორფაზიანი აუსტენიტურ-ფერიტული ქრომმანგანუმიანი ფოლადების შექმნის შესაძლებლობა. ქრომმანგანუმიანი ფოლადის ტექნოლოგიურობისა და მაღალი კოროზიამდებობის შეთავსება გარანტირებულია მის სტრუქტურაში აუსტენიტისა და ფერიტის რაოდენობების ემპირიულად დადგენილი შეფარდებით: $0,25 < \gamma : \alpha < 0,5$.

ამ შეფარდების საფუძველზე და აგრეთვე Fe-Cr-Mn სისტემის ორფაზიანი $\alpha + \gamma$ უბნის აგებულობის თავისებურების გათვალისწინებით განისაზღვრა შემუშავებული ფოლადის მარკა - 08X25Г15C.

დადგენილია, რომ ძლიერ აგრესიულ არეებში 08X25Г15C ფოლადს გააჩნია სტრუქტურულ-შერჩევითი კოროზიის მექანიზმი.

შესწავლილია 08X25Г15C ფოლადის კოროზიის სიქარები მთელ რიგ აგრესიულ არეებში და ნაჩვენებია ამ ფოლადის უპირატესობა მაღალლევირებული ქრომნიკელიანი ფოლადებთან შედარებით.

T. PURTSKVANIDZE, V. PIRTSKHALAISHVILI, D. CHIPASHVILI

AUSTENITE-FERRITE FIELD OF TRIPLE SISTEM Fe-Cr-Mn AND CORROSION -RESISTANT DUAL-PHASE CHROMOMANGANIC STEEL

Summary

A possibility of creation of two-phase austenite-ferrite chromomanganic steels resistant in highly aggressive environment is shown. Combination of technological effectiveness and high corrosion resistance is guaranteed by means of empirically established correlation between the amount of austenite and ferrite in the structure of chromomanganic steel: $0,25 < \gamma : \alpha < 0,5$.

On the basis of inequality and structural peculiarity of two-phase $\alpha + \gamma$ sphere of the Fe-Cr-Mn system, the steel structure is grounded, which is reflected in its brand 08X25Г15C.

It is stated that in highly aggressive environment the main factor of corrosion mechanism in steel 08X25Г15С is structurally selective.

Speed of steel 08X25Г15С corrosion is studied in different aggressive environments and superiority of this steel over highly alloyed chromonickel steel is shown.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Химушин Ф. Ф. Нержавеющие стали. М.: Metallurgy, 1967.
2. Коломбье Л., Гохман И. Нержавеющие и жаропрочные стали. Metallurgizdat, 1958.
3. Пирихалайшвили В. А. В кн.: Структура и физико-механические свойства немагнитных сталей. М.: Наука, 1986, с. 24.
4. Григорьев А. Т. Сплавы железа с хромом и марганцем. Изд. АН СССР, 1952.
5. Burgess C. O., Forging W. D. Constitution of Iron-Chromium-Manganese Alloys. Trans. AIMME, v. 131, 1938, p. 237.
6. Пурихванидзе Т. А. Изв. АН Груз. ССР, сер. химич., 1976, т. 2, 3, с.263.



ეკოლოგია

ლ. ჩხიკვაძე

საქართველოს ნიადაგების მაცნე ნივთიერებაებით დაბინძურების გავლენა ეკოლოგიურ ვითარებაზე

აღმოსავლეთ საქართველოს, კერძოდ, თელავის რაიონში შესწავლილი და დადგენილია მუქი ყავისფერი, მდელის ყავისფერი და ყავისფერი ტიპის ნიადაგებში მავნე ნივთიერებების დამაბინძურებელი წყაროების გავლენა სხვადასხვა სივრცობრივ ინტერვალში. ნიადაგში დიდი რაოდენობით დაგროვილი მავნე ნივთიერებები უარყოფით შედეგებს იწვევს ბუნებისა და ადამიანის ჯანმრთელობის დაცვის სფეროში.

თანამედროვე ეკოლოგიური მდგომარეობისა და მისი დაბინძურების თვალსაზრისით შესწავლილია აღნიშნული რაიონის, სოფლების და სამრეწველო ობიექტების ტერიტორიათა ნიადაგების ეკოლოგიური მდგომარეობა თანამედროვე მეცნიერულ დონეზე. ჩატარებულია დაკვირვება ჰიდრომეტეოროლოგიურ მოვლენებზე, განსაზღვრულია ნიადაგის ტენიანობა, ტემპერატურა, ნალექები, ფიზიკური და ქიმიური თვისებები, მექანიკური შედეგნილობა, მოცულობითი და ხვედრითი წონა, ჰუმუსი, არის რეაქცია, ნიადაგებში მძიმე მეტალების შემცველობა.

დაბინძურების ხარისხის დადგენის მიზნით შესწავლილია შემდეგი ელემენტები: ტყვია, სპილენძი, თუთია და მანგანუმი. ნიადაგის რეგულარული კონტროლი ამ თვალსაზრისით გადაუდებელ ამოცანას შეადგენს სოფლის მეურნეობის ინტენსიფიკაციისათვის [1-3].

აღნიშნული მეცნიერული კვლევა დამყარებულია შემდეგი ამოცანების გადაწყვეტაზე:

1. კვლევის ობიექტების ნიადაგში მავნე ნივთიერებების მიგრაციის დადგენა;
2. ნიადაგის ჭრილში (პროფილში) საცეები ელემენტების (NPK) განაწილების შესწავლა;
3. სავეგეტაციო პერიოდში ნიადაგის ჰუმუსოვან ფენაში საცეები და მძიმე მეტალების მიგრაციის შესწავლა;
4. ეკოლოგიური კვლევის სფეროს ნიადაგების დაბინძურებაში მინერალური სასუქების, შხამქიმიკატების, მძიმე მეტალებისა და ცეების პროდუქტების როლის განსაზღვრა;
5. გარე სამყაროზე სისტემატური ანთროპოგენური ზემოქმედების როლისა შეფასება;

დადგენილია გარე სამყაროს დამაბინძურებელი ნივთიერებების პრაქტიკული და თეორიული კანონზომიერება (ატმოსფერო – ბუნებრივი წყლები – ნიადაგი). ნიადაგში დამაბინძურებელი ნივთიერებების მონაწილეობით მიმდინარე ქიმიური პროცესების შესწავლა მეტად აქტუალურია. დაბინძურებაში იგულისხმება ნიადაგში ქიმიური ნივთიერებების დაგროვება დიდი რაოდენობით.

სოფლის მეურნეობა ეძებს ახალი მინერალური ნივთიერებების გამოყენების ახალ გზებსა და ფორმებს, ადგენს ნიადაგში მათი შეტანის ოპტიმალურ ვადებს, განსაზღვრავს დოზებს. ეკოლოგიური საკითხების განხილვისას მნიშვნელობა აქვს სოფლის მეურნეობაში აზოტის გამოყენებას, რომელსაც შეუძლია ნეგატიური გავლენა მოახდინოს ადამიანზე და ცხოველთა სამყაროზე. აზოტის გამოყენების სრული იგნორირება მიწათმოქმედებაში დაუშვებელია, რადგან მცენარე მის გარეშე ვერ განვითარდება. კვლევის შედეგების მიხედვით შესწავლილი მუქი ყავისფერი, მდუღოს ყავისფერი და ყავისფერი ტიპის ნიადაგური ქრილი გვიჩვენებს მისი ფიზიკურ-ქიმიური მაჩვენებლების რაოდენობას (ცხრ. 1).

ცხრილი 1

საცდელ ნიადაგში არსებული საერთო აზოტის, ფოსფორის, კალიუმისა და ერთნახევარი ანაგულულების შემცველობა, მგ/კვ (თელავის რაიონი, 1996-1997 წ.წ.)

საცდელი ობიექტები, ნიადაგის ტიპი	პორიზონტის სიღრმე, სმ	N მგ/კვ	P ₂ O ₅ მგ/კვ	K ₂ O მგ/კვ	CaCO ₃ მგ/კვ	SiO ₂ მგ/კვ	Fe ₂ O ₃ მგ/კვ	pH
ს. იაკლითო ყავისფერი ლენის ქარხანა	0-10	0.20	0.25	1.60	9.58	62.80	6.95	7.22
	20-30	0.17	0.21	1.35	10.02	63.52	7.88	7.25
	50-60	0.15	0.16	1.23	13.18	62.11	7.98	7.18
	70-80	0.14	0.15	1.22	15.26	61.12	8.35	7.25
	90-100	0.09	0.16	1.32	17.36	58.16	8.65	7.40
ს. კისისხევი ყავისფერი ლენის ქარხანა	0-15	0.19	0.26	1.78	9.38	62.12	7.02	7.35
	15-30	0.18	0.23	1.48	10.58	59.01	6.30	7.25
	30-50	0.18	0.21	1.39	11.48	60.51	6.55	7.22
	50-70	0.14	0.14	1.38	13.38	55.38	6.38	7.26
	70-100	0.11	0.13	1.19	17.66	52.15	6.28	7.23

მცენარის ზრდა-განვითარებისათვის აუცილებელი ელემენტია ფოსფორი, ისევე როგორც აზოტი. ერთსა და იმავე ეკოლოგიურ პირობებში ბოსტნეულბაღიეული კულტურები ფოსფორის სხვადასხვა ინტენსივობით ითვისებენ. ფოსფორისა და აზოტის ერთმანეთთან შეხვედრისას კვების პროდუქტებში აზოტის მინერალური ფორმები დიდი რაოდენობით გროვდება და მათმა კონცენტრაციამ შეიძლება უარყოფითი შედეგი გამოიღოს. ნიადაგში პერიოდულად აღინიშნება ფოსფორის რაოდენობის გადიდება, რამაც შეიძლება გამოიწვიოს მცენარის სავეგეტაციო პერიოდის შემცირება და კულტურათა ფოთლების ჭკნობა. ფოსფორის დიდი რაოდენობით დაგროვება იწვევს მის შემოკლებას და ძნელად ხსნად მარილებად გარდაქმნას, მის ურთიერთქმედებას კალციუმთან, რკინასთან, რაც წარმოშობს ძნელად ხსნად ფოსფატებს. ფოსფორს ახასიათებს კუმულაციის უნარი, რის გამოც დროთა განმავლობაში შეიძლება გარდაიქმნას კანკალირებულ ნივთიერებად. აღნიშნული ელემენტების დიდი რაოდენობით დაგროვება იწვევს მისი მშთანთქავი ფორმების გადიდებას, რაც ნაპირობებს ნიადაგის ზოგადი ფიზიკური, წყლოვანი და აიროვანი თვისებების ცვალებადობას და ზოგიერთი მაჩვენებლის ეკოლოგიური თვალსაზრისით გაუარესებას.

ჰუმუსი ნიადაგის ნაყოფიერების მთავარი ფაქტორია. ნიადაგის ფიზიკური თვისებების ჩამოყალიბებაში ჰუმუსის ეკოლოგიური როლი დიდია. იგი ხელს უწყობს მტკიცე სტრუქტურის წარმოქმნას და აუმჯობესებს მის ფიზიკურ თვისებებს. ჰუმუსი ნიადაგისა და მცენარისათვის მრავალი საკვები ელემენტის წყაროს წარმოადგენს, იგი აკავებს ნიადაგის პროფილში მრავალი კათიონის მიგ-



რაციის, რაც, თავის მხრივ, მეტად მნიშვნელოვანი მომენტი არსებული გრუნ-
ტის წყლების დაბინძურებისაგან დასაცავად. ჰუმუსი შთანთქავს ნიადაგში
ვედრილ ტოქსიკურ ნივთიერებებს და ამით ხელს უშლის მათ მოხვედრას გრუნ-
ტის წყლებსა და მცენარეებში. ჰუმუსი, როგორც საკვებ ნივთიერებათა წყარო
და ნიადაგის თვისებებზე მოქმედი მძლავრი ეკოლოგიური ფაქტორი, დიდ ყუ-
რადლებას მოითხოვს მისი დადებითი ბალანსის შესაქმნელად. ნიადაგში ჰუმუსის
შემცირების შემთხვევაში კი ხდება ტოქსიკური ელემენტების მიგრაცია ნია-
დაგის პროფილში (ცხრ. 2).

ცხრილი 2

მძიმე მეტალების რაოდენობა საცდელი ნაჯეფების ნიადაგებში,
მგ/კგ (1994-1997 წ.წ.)

საცდელი ობიექტები	პირიზინტის სიღრმე, სმ	Pb	Ni	Mg	Cu
ივალთო №1 ყავისფერი ვენახი	0-20	32.0	3.1	92.0	62.0
	20-40	26.0	2.5	49.1	43.0
ივალთო №2 ყავისფერი ლენის ქარხანა	0-20	30.0	4.7	163.0	45.2
	20-40	25.3	3.4	152.2	62.5
ველელო №1 მდელოს ყავისფერი ვენახი	0-20	32.3	4.1	130.3	41.8
	20-40	42.8	2.1	115.7	18.5
ველელო №2 მდელოს ყავისფერი ბოსტნეული, ბაჩყა- ლი, კეღი	0-20	25.4	3.4	130.6	50.0
	20-40	18.7	2.3	160.0	32.2
კისისხეი №1 ყავისფერი ვენახი, ხეხილის ბაღი	0-20	28.8	5.2	188.6	42.8
	20-40	24.6	4.0	83.3	26.1
კისისხეი №2 ყავისფერი ლენის ქარხანა	0-20	32.8	4.0	130.0	40.3
	20-40	30.6	3.3	98.3	28.9
ყავისფერი ადამიანთა კომბინატი	0-20	31.5	5.2	178.8	33.2
	20-40	20.8	3.6	135.5	80.0
ყავისფერი ხორცკომბინატი	0-20	26.1	4.0	178.5	40.3
	20-40	22.8	8.5	135.2	32.5

საცდელი ობიექტების მუქ ყავისფერი, მდელოს ყავისფერი და ყავისფერი ტი-
პის ნიადაგებში შესწავლილია მძიმე მეტალების რაოდენობა, რომელსაც აქვს
დაბინძურების სხვადასხვა წყარო. მძიმე მეტალებით ნიადაგების დაბინძურე-
ბის ხარისხის დასადგენად 0-20-40 სმ-მდე სიღრმეში განსაზღვრულია შემდეგი
მეტალები: ტყვია, თუთია, სპილენძი და მანგანუმი. მასალის მიხედვით, ობიექ-
ტების (ადგილობრივი მრეწველობის, საკონსერვო ქარხნებისა და სხვა ტერი-
ტორიების) ნიადაგებში 20 სმ სიღრმეში მძიმე მეტალების შემცველობა მაღა-
ლია სოფლის მეურნეობის სავარგულებთან შედარებით. ნიადაგებში მძიმე მე-
ტალების დაგროვებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ნიადაგის არის რეაქციის,
რომელიც ცვლის მათ მოქმედებას ბუნებაში. მცენარეში მძიმე მეტალების დაგ-
როვება დიდადაა დამოკიდებული ნიადაგის ტიპზე. ნიადაგიდან მცენარეში მოხ-
ვედრილი მძიმე მეტალები უწყვეტელი ჯაჭვის სახით – ტოქსიკური მოქმედების

შედგებით – გადადის ცხოველებში და ბოლოს – ადამიანის ორგანიზმში.
მიღებული მასალებიდან ირკვევა, რომ ნიადაგის პროფილში მძიმე მეტალოიდების შემცველობა უფრო მეტია ზედა ფენებში, თუმცა არის შემთხვევები, როდესაც მოძრავი ფორმები ჰარბობს ქვედა ფენებშიც. აღნიშნული მუქი ყავისფერი, მდელოს ყავისფერი და ყავისფერი ტიპის ნიადაგებში მძიმე მეტალების, როგორც საერთო, ისე მოძრავი ფორმების დიდი რაოდენობით შემცველობა ეკოლოგიურად სუფთა და არასუფთა რაიონების დიფერენცირების მნიშვნელოვანი მაჩვენებელია.

დიდი ყურადღება უნდა მიექცეს ბუნების დაცვის საკითხების შესწავლას ნიადაგების მავნე ნივთიერებებით დაბინძურებასთან დაკავშირებით. საქართველოს ნიადაგებში მავნე ნივთიერებების, კერძოდ კი მეტალების შემცველობის შესახებ გამოკვლევები არც ისე მრავალრიცხოვანია. ამიტომ ყოველი ახალი კვლევა-ძიება ამ მიმართულებით საყურადღებო და მნიშვნელოვან საქმედ უნდა ჩაითვალოს.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
ჰიდრომეტეოროლოგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 12.07.1999

Л. ЧХИКВАДЗЕ

ВЛИЯНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ГРУЗИИ ВРЕДНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ НА ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ ОБСТАНОВКУ

Резюме

Изучены типы почв Грузии (коричневые, темно-коричневые и др.), их состав и роль гумуса в почве.

Установлено, что в верхних слоях почв содержание вредных веществ выше, чем в нижних.

L. CHKHIKVADZE

INFLUENCE OF SOIL POLLUTION WITH HARMFUL SUBSTANCES ON ECOLOGICAL ENVIRONMENT

Summary

Types of soils (brown, dark-brown, etc), their composition, the role of humus in soil have been studied. It is established that the content of harmful substances is higher in the upper soil layers. In the environmental control much attention should be given to soil pollution with harmful substances.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. მინდელი, კ. საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტის სამეცნიერო შრომები, 1991, გვ. 100-104.
2. ტალახაძე გ., ანჭაფარიძე ი., საქართველოს ნიადაგის ატლასი. თბილისი: საბჭოთა საქართველო, 1984.
3. ურუშაძე თ., კირვალაძე რ., ნიადაგდაცვითი საფუძვლები. თბილისი: 1986, გვ. 55.

შპს 549.67 (09)

ა. ჭოჩიაშვილი, რ. ცისკარიშვილი, ა. ჟივინი, ა. ლოლიძე

საქართველოს სასოფლო-სამეურნეო კულტურების და ტყის ჯიშების მავნე მფეხების წინააღმდეგ სასაქონლო ფერომონების გამოყენების შესახებ

მცენარეთა მავნე ორგანიზმებისაგან დაცვის ღონისძიებებს ადამიანი უხსოვარი დროიდან ეძებს. ამ ხანგრძლივ პერიოდში მცენარეთა დაცვამ, მეცნიერულ დარგად ჩამოყალიბებამდე, მრავალი ეტაპი განვლო, პრიმიტიული ბრძოლის მეთოდებიდან სინთეზური პესტიციდების მიღების ტექნოლოგიის სრულყოფამდე. პრაქტიკით დადასტურებულია, რომ პესტიციდებისა და სხვა ქიმიური საშუალებების (მინერალური სასუქების, მცენარეთა ზრდის რეგულატორების და სხვა) ინტენსიურად გამოყენებამ, მაღალ ეფექტურობასთან ერთად გამოავლინა მათი უარყოფითი მხარეებიც, რაც გარემოს ეკოლოგიური უსაფრთხოების დაუცველობაშიც გამოიხატა. აღნიშნულმა ფაქტმა მკვლევარები აიძულა რადიკალურად გარდაეკმნათ მცენარეთა დაცვის პრინციპები. დროულად მოექმნათ ადამიანისა და ბუნებისათვის ნაკლებად სახიფათო საშუალებები და მათი გამოყენების პროგრესული მეთოდები. დღეისათვის ასეთად ითვლება მცენარეთა დაცვის ეკოლოგიურად უვნებელ სტრატეგიაზე გადასვლა და ინტეგრირებული დაცვის შემადგენელი ელემენტებით კომპლექსური სისტემების დამუშავება. ამჟამად უპირატესობა ბრძოლის ქიმიურ-ბიოლოგიურ პრინციპებზე დაფუძნებულ მეთოდებს ენიჭება. განსაკუთრებით პერსპექტიულად და უსაფრთხოდ წარმოგვიდგება ე.წ. „სემიოქიმიური“ ნერთები: სასქესო ფერომონები, ქემოსტერიოლზატორები, ჰორმონალური პრეპარატები, კაირომონები და სხვა [1]. ისინი ბიოლოგიურ სისტემებში უზრუნველყოფენ შიდა სახეობათა შორის ურთიერთობის რეგულაციას. ეს ნივთიერებები ბიოცენოზის ცალკეულ კომპონენტებზე ზემოქმედებენ შერჩევითობითა და სპეციფიურობით; გამოიჩევიან მაღალი აქტივობითა და ეფექტურობით, რაც მთავარია უზრუნველყოფილია ეკოლოგია; ხელს უწყობენ სასარგებლო ფაუნის (ენტომოფაგები, აკარიფაგები) შენარჩუნებას; ექსპერიმენტულად დამტკიცებულია მათი გამოყენების პერსპექტიულობა მავნებლებთან ბრძოლის ბიოლოგიურ საშუალებებთან ერთად, როგორც პესტიციდების ალტერნატივა, რას ხელს შეუწყობს გარემოს ეკოლოგიური და სანჰიგიენური უსაფრთხოების შენარჩუნებას.

ქვემოთ განვიხილავთ საქართველოში ამ მიზნით ფერომონების გამოყენების მცდელობას და მისგან მიღებულ შედეგებს. აქვე განვმარტავთ ტერმინ „ფერომონი“ შინაარს და მის დანიშნულებას.

სამეცნიერო ლიტერატურაში ფერომონს რამოდენიმე განმარტება აქვს, მაგრამ ამჟამად მიღებულია კარლსონის და ლუსერის (Karlsonh p., Luseher M. Nature 183, 55, (1959) მიერ შემოთავაზებული განმარტება – „ფერომონები ცოცხალი ორგანიზმების მიერ გამოშვებული ნივთიერებებია, რომლებიც გამოიყოფიან გარემოში სპეციალური ჯირკვლებიდან და იწვევენ სპეციფიურ



საპასუხო რეაქციას (მახასიათებელ ქცევას განვითარების პროცესში) ერთი და იგივე სახეობის ბიოლოგიურ ერთეულში“. მ. ბარბიეს [2] მიხედვით სახელწოდება ფერომონი შედგება ორი ბერძნული ძირის - ვადატანა და ალფენება წყვილით. უნდა აღინიშნოს, რომ მეცნიერული ტერმინი „ფერომონი“ „ატრაქტანტი“ სინონიმია, მაგრამ შინაარსით მთლიანად არ გამოხატავს მის მნიშვნელობას, რადგანაც სიტყვა ატრაქტანტი არღვევს ნაერთის მოქმედების ხასიათს (მიმზიდველი), ხოლო ფერომონი ახასიათებს ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთის წარმოშობის წყაროს მიუხედავად ამისა, ლიტერატურაში ფერომონის ნაცვლად ხშირად მოიხსენიებენ ტერმინ „ატრაქტანტს“, რაც მართებულად არ უნდა ჩაითვალოს [3].

აღსანიშნავია, რომ ფერომონებს ხერხემლიანი ცხოველებიც გამოყოფენ. ეს საკითხი დიდხანია შესწავლილია. ფეხსახსრებიანების ფერომონების შესწავლას კი შედარებით მოკლე ისტორია აქვს და ლიტერატურაც ამ საკითხზე მწირია, მითუმეტეს ქართულ ენაზე.

ფეხსახსრიანთა მიერ გამოყოფილი ნივთიერებების შესწავლამ გაცილებით ბევრად გაუსწრო ცხოველთა ფერომონების შესწავლას და, როგორც მ. ბერჩის კლასიკურ ნაშრომშია („ფერომონები“) აღნიშნული, დღეისათვის ექსპერიმენტულ მონაცემთა ინფორმაცია ერთი ორად გაიზარდა. შეიძლება თამამად ითქვას, რომ ამჟამად საკმაოდ მდიდარი მონაცემთა ინფორმაცია არსებობს [4].

დადგენილია, რომ ფერომონებს ფუნქციური მოქმედების ფართო სპექტრი აქვთ და მათი დაჯგუფება შემდეგნაირად შეიძლება: 1. სასქესო ფერომონები; 2. განგაშის ფერომონები; 3. აგრეგაციული ფერომონები; 4. კვალისა და საკვების მიმგნები ფერომონები; 5. სოციალური გამოცნობისა და რეგულაციის ფერომონები და სხვ. [5].

ყველაზე უკეთ შესწავლილია მწერების სასქესო ფერომონები. ამ თვალსაზრისით საქართველოშიც მიმდინარეობს მასშტაბური კვლევები, რომელთა სისტემური შესწავლა კიდევ არ არის დამთავრებული [6].

საქართველოში სასქესო ფერომონები შემოტანილ იქნა ყოფილი საკავშირო მცენარეთა კარანტინის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტიდან (მოსკოვი, ბიოვო), საქართველოს მცენარეთა დაცვის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტის უფროსი მეცნიერ-თანამშრომლის ა. ყიფიანის მიერ 1968 წელს. სპეციფიურობის შესწავლა და ლაბორატორიული თუ საველე გამოცდები დაიწყო 1969 წლიდან. ხოლო კვლევითი სამუშაოები პრაქტიკული გამოყენების ტექნოლოგიის და მეთოდის სრულყოფის მხრივ დღესაც გრძელდება. თავდაპირველად საცდელი ფერომონული კომპლექტები (მწერმჭერი მახეები, ფერომონული დისპენსერები, ენტომოლოგიური უშრობი წებო) დამზადებული იყო აშშ-ს ფირმა „ზოეკონის“ მიერ. ხელშეკრულების თანახმად, ფერომონული პრეპარატების ეფექტურობის დასადგენად კომპლექტები უსასყიდლოდ გადმოგვეცემოდა. გამოცდას ზონალური ხასიათი ჰქონდა და 3-5 წელი გრძელდებოდა.

დასაწყისში ფერომონების პრეპარატული ფორმებისათვის საცდელ ბიოლოგიურ ობიექტებს წარმოადგენდნენ: ხეხილის ნაყოფჭამიები - ვაშლის ნაყოფჭამია, ქლიავის ნაყოფჭამია; ვაზზე - ყურძნის ქია. ამერკულ ფერომონებს ბიოობიექტის შესაბამისად შემდეგი სახელწოდებები ჰქონდათ: „კოდლერონი“, „ორფამონი“, „ფუნემონი“, „გრაფამონი“. შემდგომ საგრძნობლად გაიზარდა, როგორც ფერომონის პრეპარატული ფორმების ასორტიმენტი, ისე საცდელი ობიექტების სია.

ტყის ჯიშების მანეჟერ ქერცლფრთიანებიდან ფართო დიაპაზონით გამოყენებული იქნა არაფარდი პარკხევეის ფერომონი „დისპარლური“, რომელმაც მალევე ეფექტურობა გამოავლინა, განსაკუთრებით მასობრივად გამრავლებულ რიოდში. ამიტომ უკანასკნელი ათი წლის მანძილზე იგი კიდევ ორჯერ გამოიყენეს. ფერომონების პრეპარატული ფორმების ასორტიმენტის ზრდის პარალელურად გაფართოვდა მოხმარების ბიოობიექტების რაოდენობაც. კერძოდ, ექსპერიმენტების პერიოდში შეირჩა შემდეგი ბიოობიექტები: ქერცლფრთიანთა რაზმის მანეჟერ წარმომადგენლებიდან 15 სახეობა, მათგან ხეხილის ფოთლიხვევიები – 3 სახეობა; ვახის ფოთლიხვევიები – 3 სახეობა; ალერები – 3 სახეობა; ტალღურები ანუ პარკხევეები – 2 სახეობა; აგრეთვე კვირტის ჭია ანუ ბუჯნა. აღნიშნული სახეობები წარმოადგენენ მეხილეობის, მევენახეობის, ტყის ჯიშებისა და მარცვლოვანი კულტურების (მინდორში და ბელღეშში) სამიმ მავნებლებს.

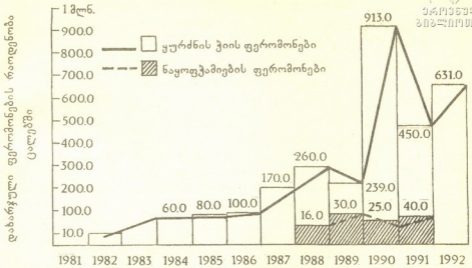
მთავარი ექსპერიმენტული სამუშაო ფერომონების ყოველმხრივი შესწავლისათვის ჩატარებულია მცენარეთა დაცვის ინსტიტუტის ატრაქტანტებისა და ქემოსტერილიზატორების ლაბორატორიაში თანამედროვე ტექნიკის საფუძველზე. გამოყენებული იყო აგრეთვე მწერების ლუმინესცენტური ფხვნილებით მარკირების მოწყობილობა, რაც უზრუნველყოფდა სარწმუნო შედეგების მიღებას. მათი შემოწმება ხორციელდებოდა სტატისტიკური მეთოდების გამოყენებით.

ფერომონების ეფექტურობის ფართო საწარმოო სავსე შესწავლა, მათი ზონალური და სახელმწიფო გამოცდა – შემოწმება ჩატარებულია სხვადასხვა ექსპერიმენტულ მეურნეობებში: აგარაული უნივერსიტეტის, გორის სასოფლო-სამეურნეო ტექნიკუმის, ნატახტარის მეხილეობა-მეზოსტნეობის ექსპერიმენტულ-საჩვენებელ მეურნეობაში (მცხეთის რაიონი), მარტყოფის მეურნეობაში, საქართველოს მცენარეთა დაცვის ინსტიტუტის ექსპერიმენტულ ბაზაზე და მეხილეობის და მევენახეობის თითქმის ყველა საწარმოო რაიონში, როგორც აღმოსავლეთ, ისე დასავლეთ საქართველოში (სამაჩაბლოს ყველა რაიონი, სამხრეთ საქართველო მთლიანად; ზესტაფონის რაიონი, ბლდადის რაიონი, აფხაზეთის ზოგიერთი რაიონი – ეშერა, გალი, გულრიფში, გაგრა და ა.შ.).

ტყის მავნებლების წინააღმდეგ (არაფარდი პარკხევეია, მონაზონი ფერომონები შესწავლილია – წყნეთის, კასპის, მცხეთის, ბორჯომის (წაღვერი) სატყეო მეურნეობაში.

მანეჟ მწერების სასქესო ფერომონების მრავალწლიანი შესწავლის საფუძველზე შემუშავებულია მეთოდური და პრაქტიკული ხასიათის რეკომენდაციები, რომლებიც გადაეცა წარმოებას მაღალეფექტური პრეპარატული ფორმების დასაწერად. ნიმუშის სახით ქვემოთ მოცემულია ზოგიერთი მავნებლის მიმართ 12 წლის განმავლობაში (1981–1992 წწ) დანერგილი ფერომონების გამოყენების დინამიკა (ნახ. 1).

საქართველოში სასქესო ფერომონების მაღალი ეფექტურობით და პერსპექტიულობით მოგვიანებით დაინტერესდნენ სხვა ინსტიტუტებიც. კერძოდ: საქართველოს მეზღვე-მევენახეობის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტის მცენარეთა დაცვის განყოფილება, სამთო-მეტყვეობის ინსტიტუტი და საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, სადაც ფართო სამეცნიერო მუშაობა გაიშალა ფერომონების სრულყოფისა და პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით.



ნახ. 1. საქვესო ფერომონების დანერგვის დინამიკა საწარმოო ბალ-ვენახებში (აღმოსავლეთ საქართველო - 1981-1992 წწ).

პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში 1988 წლიდან მიმდინარეობს სამუშაოები საქართველოს სოფლის მეურნეობის ძირითადი მავნე მწერების ფერომონების სინთეზის, პრეპარატიული ფორმების შემუშავებისა და შესაძლებლობების დადგენის დარგში. პირველყოვლისა დაიხვეწა ყურძნის ქიის ფერომონის მიღების მრავალსტადიანი სქემა, შემუშავდა მისი დამზადების ტექნოლოგიური რეგლამენტი და სულ კახეთის ზონის მევენახეობის მეურნეობებს მიეწოდა ყურძნის ქიის სქესმკერის 600.000-მდე კომპლექტი. ამასთან ერთად დამუშავდა აღმოსავლეთის ქლიავის და ვაშლის ნაყოფკამიების სინთეზის უნივერსალური სქემა, რომელიც შესაძლებლობას იძლევა ეკონომიკურად ეფექტურად მიღებულ იქნას ესა თუ ის ფერომონი. ასევე დამუშავდა ტყის მავნებლის არაფარდა პარკმხვევიას ფერომონის სინთეზის სქემა და საქართველოს პრეზიდენტის განკარგულებით 1996 წელს დამზადდა და გადაეცა სატყეო მეურნეობებს 80 ათასი ცალი კომპლექტი, რითაც შეიზღუდა ამ მავნებლის გავრცელების კერები. მიმდინარეობს სამუშაოები ამერიკული თეთრი პეპელას ფერომონის სინთეზის მიმართულებითაც.

რესპუბლიკის სოფლის მეურნეობაში სტრუქტურულ ცვლილებებთან დაკავშირებით ჭერჭერობით შეიზღუდა ფერომონული პრეპარატების რეალური გამოყენება, თუმცა იგი წარმოადგენს მკენარეთა დაცვის ინტეგრირებულ სისტემაში მონიტორინგის ძირითად საშუალებას. სოფლის მეურნეობაში მდგომარეობის გაუმჯობესებასა და წარმოების კულტურის ამაღლებასთან ერთად, კვლავ განახლდება ფერომონული პრეპარატების გამოყენებაც.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის

პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 11.10.1999

**О ПРИМЕНЕНИИ ПОЛОВЫХ ФЕРОМОНОВ ПРОТИВ
ВРЕДНЫХ НАСЕКОМЫХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ
КУЛЬТУР И ЛЕСОВ ГРУЗИИ**

Резюме

Интенсивное применение пестицидов и других химических средств (минудобрения, регуляторы роста и др.) вместе с высокой эффективностью выявило негативное влияние на экологическую безопасность. Это вынудило их исследователей своевременно изыскать более безопасные средства и перестроить принципы защиты растений. Сейчас стратегия защиты растений определяется разработкой комплексных систем интегрированной защиты. Предпочтение отдается методам, основанным на химико-биологических принципах. В этом отношении перспективно применение т.н. "семиохимических" соединений, в частности феромонов, которые определяют взаимоотношения полов внутри вида. Более чем 30-летняя практика применения половых феромонов показала, что они действуют избирательно, с высокой активностью, при этом не нарушая экологических требований и способствуя сохранению полезной энтомофауны.

В Грузии исследовательские работы по применению феромонов начаты с 1968 года. Основные работы проводятся в институтах защиты растений, горного лесоводства, садоводства, виноградарства и виноделия. Работы в области синтеза феромонов, создания оригинальных технологических схем и новых препаративных форм были начаты в Институте физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили АН Грузии в 1988 году. Разработаны схемы синтеза феромонов основных вредителей сельского хозяйства и лесоводства республики, налажен выпуск опытных партий и приобретен опыт широкомасштабного применения половых феромонов как для сигнализации, так и для борьбы с вредителями методами самцового вакуума и дезориентации.

В настоящее время ограничено применение половых феромонов, хотя они являются основным средством мониторинга в системе интегрированной защиты растений. Вместе с повышением культуры производства ожидается рост применения половых феромонов.

K. KOCHIASHVILI, R. TSISKARISHVILI, A. KIPIANI, A. DOLIDZE
**ON APPLICATION OF SEXUAL FERROMONES AGAINST
HARMFUL INSECTS OF AGRICULTURAL CROPS
AND FORESTS OF GEORGIA**

Summary

The intensive application of pesticides and other chemical means (mineral fertilization, growth regulators and others) together with high efficiency

revealed their negative influence upon the ecological safety. This made the researchers discover more safe means and rebuild the principles of plant care in good time. Nowadays the strategy of plant care is determined by elaborating complex systems of integrated care.

Preference is given to the methods based on chemical and biological principles. In this respect the application of "semiochemical" combinations and particularly the ferromones, which determine the relation of the sexes inside the species is promising.

More than thirty year practice of application of sexual ferromones indicated that they act selectively, with high activity, without breaking ecological requests and thus promoting the maintenance of useful entomofauna.

In Georgia the research work on application of the ferromones was started in 1968. The principal works have been carried out at the institutes of plant care, mountainous forestry, viticulture, horticulture and winemaking. The works in the sphere of synthesis of ferromones, creation of original technological schemes and new preparative forms were started in 1988 at the Melikishvili Research Institute of Physical and Organic Chemistry of AS Georgia.

The schemes of synthesis of main blights of agriculture and forestry have been elaborated, the output of the experimental batches has been arranged, the experience of extensive scale application of sexual ferromones has been acquired for signalization as well as for struggle against the methods of male vacuum and disorientation.

Nowadays the application of sexual ferromones is restricted, though is considered to be the principal means of monitoring in the system of integrated plant care.

Together with increasing the culture of production a wider application of sexual ferromones is expected.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Джекобсон М.* Половые феромоны насекомых, М.: Мир, 1976, 391с.
2. *Барбье М.* Введение в химическую экологию, М.: 1978, 229 с.
3. *Остроумов С.А.* Введение в биохимическую экологию, М.: МГУ, 1986, 176.
4. *Скиркиявичус А.В.* Феромонная коммуникация насекомых, Вильнюс; Моклас, 1986, 292 с.
5. *Емельянов В.А., Мыттус Э.Р.* Половые феромоны насекомых, Клгава: ЛСХА, 1987, 40.
6. *ა. ყიფიანი, ე. მაკავარიანი.* ფერომონები და ბუნების დაცვა, თბილისი: საბჭოთა საქართველო, 1988, 107 გვ.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.944.945

Л. Г. КИНЦУРАШВИЛИ, Г. В. ЧХИКВАДЗЕ, В. Ю. ВАЧНАДЗЕ

АЛКАЛОИДЫ *LEUCOJUM AESTIVUM* L., ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО В ГРУЗИИ

Leucojum aestivum L., - белоцветник летний - многолетнее травянистое растение из сем. *Amaryllidaceae* (Амариллисовые). Произрастает на Западной Украине: в Прикарпатье, Карпатах и Закарпатье [1].

Виды белоцветника известны как алкалоидоносные, содержащие фармакологически активный алкалоид галантамин [2].

В Грузии белоцветник культивируется в коллекционном питомнике КЗОО города Кобулеги.

Для исследования растение было собрано в фазе плодоношения.

Очищенные от кожуры, высушенные и размолотые луковичы белоцветника летнего смачивали 12%-ным раствором аммиака и после полчасового настаивания заливали хлороформом. Проводилось четырехкратное извлечение. Из объединенных вытяжек растворитель отгоняли в вакууме и алкалоиды экстрагировали 10%-ным раствором серной кислоты. Кислые растворы при охлаждении подщелачивали 25%-ным раствором аммиака до pH9, и алкалоиды экстрагировали этиловым эфиром, а затем хлороформом. Эфирные и хлороформные извлечения обезвоживали безводным сульфатом натрия и растворитель отгоняли досуха. Общий выход суммы алкалоидов составил 0,3%. Эфирные и хлороформные суммы алкалоидов растворяли в ацетоне, при этом выпало кристаллическое основание, т. пл. которого составляла 265-266⁰. Проба смешения полученного вещества с ликорином депрессии не дала, R_f в системах: I) эфир-метанол-аммиак (90:5:0,5); II) эфир-ацетон-аммиак (80:20:0,5) соответствовало 0,16 и 0,25. Выделенное нами соединение отнесено к известному алкалоиду ликорину [4].

Ацетоновый маточник сгущали и добавляли при охлаждении концентрированную бромистоводородную кислоту. После упаривания ацетона, последующей очистки и рекстракции эфиром получили кристаллический гидробромид с т.пл. 246-248⁰С. Проба смешения полученного вещества с галантамином не дала депрессии, R_f в системах I и II соответственно 0,27 и 0,7. Выделенное нами соединение отнесено к известному алкалоиду галантамину [4].

Аналогично получили сумму алкалоидов (0,2%) из надземной части белоцветника летнего. Для количественной оценки выделенную сумму хроматографировали в тонком слое силикагеля марки КСК в системах I и II.

В системе I в сумме алкалоидов из луковиц белоцветника летнего обнаружили 5 пятен со значениями R_f 0,054; 0,27; 0,84; 0,9; 0,95; в сумме алкалоидов из надземных частей - также 6 пятен с величинами R_f 0,11; 0,17; 0,7; 0,85; 0,92.

В системе II в сумме алкалоидов из луковиц белоцветника летнего обнаружили 6 веществ с величинами R_f 0,045; 0,25; 0,7; 0,77; 0,82; 0,88; из надземных частей - 5 пятен с величинами R_f 0,045; 0,22; 0,5; 0,7; 0,75.

Приведенные данные показывают, что по количественному составу алкалоиды надземной и подземной частей растения практически не различаются. Причем полученное вещество, которое дает на хроматограммах пятна с R_f 0,84 (система I) и 0,77 (система II), находится на уровне подлинного образца алкалоида тацетина [4].

Институт фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе АН Грузии

Поступило 25.05.1999

ლ. კინტურაშვილი, ბ. ჩხიკვაძე, ვ. ვაჩნაძე

საბარტველოში მოზარდი *Leucojum aestivum* L.-ის ალკალოიდები

რეზიუმე

დადგენილია, რომ ქობულეთის საკოლექციო ნაყრძალში კულტივირებული ცხენისციხის - *Leucojum aestivum* L. მიწისზედა ნაწილები ნაყოფიანობის ფაზაში შეიცავს ალკალოიდებს ჯამს 0,2%-ს, ხოლო მიწისქვეშა კი - 0,3%. ჯამის დაყოფით გამოყოფილია ლიკორინი და გალანტამინი, იდენტიფიცირებულია - ტაცეტინი.

L. KINTSURASHVILI, G. CHKHIKVADZE, V. VACHNADZE

ALKALOIDS OF *LEUCOJUM AESTIVUM* L. GROWING IN GEORGIA

Summary

It was determined that *Leucojum aestivum*, growing in the collection nursery garden, in Kobuleti, picked in the phase of fruiting, contains the amount of alkaloids in the overground part - 0,2% and in the ungerground part - 0,3%. While separating these materials likorin and galantamin were isolated and tacetin was identified.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Флора СССР. М.-Л.: АН СССР, 1935, т. 4, с. 481.
2. Соколов В. С. Алкалоидоносные растения СССР. М.-Л.: Наука, 1952, с. 113.
3. Машковский М. Д. Лекарственные средства. М.: Медицина, 1988. ч. 1, с. 183.
4. Калишиков И. Д., Савичева М. В. Фармация. 1970, 1, 19, с.26.

УДК 532.74 + 548. 56

Э. С. ГЕЛАГУТАШВИЛИ, А. И. БЕЛОКОБЫЛЬСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ГЦ СОДЕРЖАНИЯ ДНК НА КОНСТАНТЫ СВЯЗЫВАНИЯ Cu(II) - ДНК

Известно, что концентрация меди в крови и в тканях подчиняется гомеостатическому контролю. Медь участвует в регуляции генов, в качестве кофактора связывания протеинов с ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) и может вызывать повреждение специфических последовательностей ДНК в присутствии пероксидаз [1, 2]. Взаимодействию Cu(II) с ДНК посвящено значительное число работ [1-3], но в литературе нет экспериментальных данных о влиянии ГЦ (гуанин-цитозин) содержания ДНК на константы связывания Cu(II) -ДНК. Исследованию этого процесса с помощью методов атомно-эмиссионного и атомно-адсорбционного анализа в условиях химического равновесия посвящена настоящая работа.

Материалы и методы. В работе были использованы коммерческие препараты ДНК тимуса теленка (фирма "Serva") *E.coli*, *Clostridium perfringens* фирмы "Sigma"); кроме того, были использованы ДНК фага Т4, ДНК крупного рогатого скота, ДНК, выделенная из ядер клеток печени мышей линии СЗНА, из доброкачественной опухоли молочной железы

человека, из синезеленой водоросли *Spirulina platensis*. Равновесный диализ осуществлялся через целлофановые мембраны. Измерение содержания меди в диализных кюветках проводилось атомно-эмиссионным и атомно-абсорбционным методами при длине волны $\lambda=324,75$ нм.

Результаты и их обсуждение. На рис.1 представлены изотермы адсорбции ионов Cu с ДНК различного происхождения (тимуса теленка, селезенки крупного рогатого

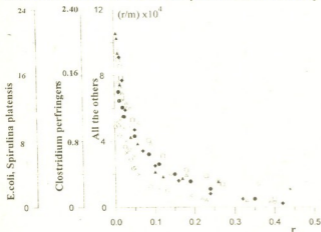
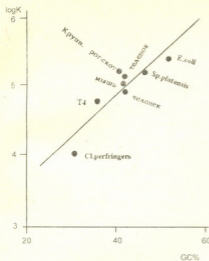


Рис. 1 Изотермы адсорбции ионов Cu(II) с ДНК в координатах Скотчарда (доброкачественная опухоль человека (∇), тимуса теленка (▲), селезенка крупн. рог. скота (◆), Т4 (X), *Cl. perfringens* (○), *Sp. platensis* (●), *E. coli* (□), мышей линии СЗНА (◈); r-отношение числа молей, связанных ионов меди к числу молей фосфора ДНК, m - число свободных ионов меди (в моль/л).



скота, доброкачественная опухоль молочной железы человека, T4, E.coli, Sp. platensis, Cl. perfringens, человек

шей линии СЗНА в 0,02 М NaCl и $t=20^{\circ}\text{C}$, в координатах Скэтчарда g/m и g - число связанных ионов меди на фосфор ДНК, m - концентрация свободных ионов (в моль/л). В наших предыдущих работах [4,5] подробно рассмотрена математическая обработка подобных изотерм. Поэтому, в данной работе для изучения влияния ГЦ содержания ДНК на энергетику взаимодействия Cu(II) - ДНК ограничимся лишь сравнением стехиометрических констант (K_1) (точка пересечения графика с осью ординат [4,5]). Указанные данные приведены на рис.2. Как видно из рис.2, с увеличением Г-Ц содержания повышается pK_1 ($\text{Log}K_1$), а у ДНК с близкими значениями содержания ГЦ pK_1 почти не различаются.

Рис. 2 Зависимость констант связывания от ГЦ состава ДНК для комплекса Cu(II) -ДНК:
 $\text{Log}K_1 = 2,523 + 0,058 (\text{ГЦ}\%)$

Эмпирическая зависимость $\text{Log}K_1$ от ГЦ состава для нативной структуры ДНК на примере Cu(II) - ДНК определяется уравнением

$$\text{Log}K_1 = 2,523 + 0,058 (\text{ГЦ}\%) \quad (1)$$

Сделанный на основании исследований констант связывания Cu(II) с ДНК вывод о том, что pK зависит от ее ГЦ содержания согласуется с литературными данными, согласно которым, при добавлении Cu(II) к ГЦ богатой ДНК наблюдается более сильная дестабилизация по сравнению с АТ (аденин - тимин) богатой ДНК [6]. КД (круговой дихроизм) спектры ДНК с добавлением одинаковых концентрации различных ионов переходных металлов свидетельствуют о ГЦ специфических конформационных изменениях [7]. На основе спектроскопических данных, включая ЯМР, известно, что в поли (Г-Ц) предпочтительным местом связывания является N7 гуанина [3,6]. Стоит отметить, что с изменением ГЦ содержания меняется и степень гидратации [8].

Эмпирически также установлено, что зависимость плавучей плотности большинства природных ДНК от ГЦ содержания подчиняется уравнению [9]:

$$\rho = 1,66 + 0,098\chi_{\text{ГЦ}} \quad (2)$$

Как видно, уравнение (1), полученное нами, аналогично приводимому уравнению (2). Сходство формы кривых (см. рис. 1) свидетельствует о том, что для Cu(II) не меняется характер взаимодействия, несмотря на то, что ионы двухвалентной меди более прочно связаны с "ГЦ, богатой" ДНК.

Таким образом, повышение ГЦ содержания приводит к сдвигу равно-

ე. ღელაღუტაშვილი, ა. ბელოკობილსკი

ღნმ-ის ფშპკნთა ფემცველოგის გავლენა Cu(II) იონების ღნმ-თან
შეკავშირების კონსტანტაზე

რ ე ზ ი უ მ ე

განსაზღვრული იქნა სტექიომეტრული შეკავშირების კონსტანტები ორვალენტანი სპილენძის იონების სხვადასხვა წარმოშობის ღნმ-თან ქიმიური წონასწორობის პირობებში. ნაჩვენებია, რომ გც წყვილების შემცველობის გავრდით ღნმ-ში იზრდება სტექიომეტრიული შეკავშირების კონსტანტა Cu(II)-ღნმ კომპლექსისათვის და ეს დამოკიდებულება ემპირიულად გამოიხატება შემდეგი განტოლებით: $\text{Log}K_1 = 2,523 + 0,058 (\text{GC}\%)$.

E. GELAGUTASHVILI, A. BELOKOBYSKY.

INFLUENCE OF THE GC CONTENT OF DNA ON THE BINDING
CONSTANTS Cu(II)-DNA

Summary

The binding constants of Cu(II) ions to DNA of various GC base pairs of DNA were determined from their binding isotherms. Investigation of the interaction of the Cu(II) ions with DNA of various origin shows significant differences in the binding constants. In this case, the empirical binding equation (the dependency of K_1 logarithm on the GC base pairs content of DNA) can be expressed as: $\text{Log}K_1 = 2,523 + 0,058 (\text{GC}, \%)$.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Furst P., Hamer D. PNAS, 1989, 86, 5267.
2. Sagripanti J. Goering P., Lamanna A. Toxicol. and Appl. Pharmac, 1991, 110, 477.
3. Rosetto F., Nieboer E. J. of Inorg. Biochem., 1994, 54, 167.
4. Gelagutashvili E., Sigua K., Sapojnikova N. J. of Inorg. Biochem, 1998, 70, 207.
5. ღელაღუტაშვილი ე., ბელოკობილსკი ა., სიგუა, ტარყაშვილი ც. საქ. მეცნ. აკადემიის „მაცნე“, ქიმიის სერია, 1999, 25, 1-2, 85.
6. Sissoeff I., Grisvald J., Guille E. Progr. Biophys. and Mol. Biol., 1976, 31, 165.
7. Hanlon S., Chan A., Berman S. Biochem. Biophys. Acta, 1978, 519, 526.
8. Семенов М. А., Большух Т. В., Гасан А. И., Малеев В. Я. Биофизика, 1997, 42, 591.
9. Szybalski W. In. Procedures in Nucleid Acid Research, ed. Cantoni and Davies, New York, Harper and Row, 1971, 2, 311.



SIGNIFICANT DATES

PROFESSOR SHALVA TSINTSADZE

100 years have passed since the birth of a famous Georgian scientist-chemist Shalva Tsintsadze. His works devoted to agricultural chemistry and analytical chemistry, most of which became classical, are known all over the world.

In 1923, after graduating from Tbilisi State University, Sh. Tsintsadze was kept as the chair and continued his work under the guidance of Prof. P.G. Melikishvili and then was sent to Moskow K. Timiryasev Academy of Agriculture, where he, guided by Academician D.N. Pryanishnikov, continued scientific work in the laboratory of agronomic chemistry and plant physiology. At the same time he was engaged in the active research work in N.D. Zelinsky laboratory of biological and organic chemistry of Moskow University.

In 1927-1930 Sh. Tsintsadze worked in Berlin and Breslau Universities. In 1929 he defended the thesis for a doctor's degree "New calorimetric methods of revealing phosphoric and arsenic acids".

In 1930-1933 he worked as a research worker in Prof. M.A. Demolon's laboratory of agronomy and biology of the National Institute of agricultural Researches in Paris (Versailles). In 1932 he defended the thesis "New nitrate solutions with the stable concentration of hydrogen ions pH".

In 1933-1934 Sh. Tsintsadze was engaged in scientific work in England at Rothamsted Experimental Station (Harpenden-Herst) and in the laboratory of statistics at the college of London University.

In 1934-1935 he worked at USA research centers: Rogers University, John Hopkins University, California University.

In 1935 Sh. Tsintsadze came back to his native country. In Tbilisi he began to work as a dean of the Department of Chemistry and as a professor at the Chair of Analytical Chemistry, while in P.G. Melikishvili Institute of Chemistry - as a head of the Analytical Chemistry Department.

In 1936, on the initiative of Sh. Tsintsadze, in the Institute of Agriculture of Georgia a chair of agronomic chemistry was founded, whose first head became Sh. Tsintsadze.

In 1936, on recommendation of Academicians N.D. Zelinsky and D.N. Pryanishnikov, Prezidium of the Academy of Sciences of the USSR decided to confer a Doctor's Degree of the USSR upon Sh. Tsintsadze.

Sh. Tsintsadze could not expand research work in Georgia. In 1937 he was imprisoned and declared a people's enemy. On 14 September, 1937 he was shot.

In 1957 Sh.R. Tsintsadze was fully rehabilitated.

His work in the field of plant nutrition particularly in nutrient mixtures called "Tsintsadze mixtures" are widely known. The molybdenum mixture reagent called "Tsintsadze reagent" is being produced by a number of chemical plants in Russia, Germany and other countries.

Numerous articles and monographs were devoted to Sh. Tsintsadze. In 1986 his "Selected Works" were published. His works are being cited in many scientific publications all over the world. But the most prominent trace in the world chemical science was left by his reagent for revealing phosphorus.



შესრულდა გამოჩენილი ქართველი მეცნიერის ქიმიკოსის შალვა რაქედენის ძე ცინცაძის დაბადებიდან 100 წელი.

ფართოდ არის ცნობილი მისი შრომები აგროქიმიკაში და ანალიზურ ქიმიკაში, რომელთა შორის ბევრი უკვე გახდა კლასიკური.

1923 წ. თბილისის უნივერსიტეტის დამთავრების შემდეგ ის დატოვებულ იქნა კათედრაზე და გააგრძელა სამეცნიერო მუშაობა პროფ. პეტრე მელიქიშვილის ხელმძღვანელობით, ხოლო შემდეგ გაგზავნილ იქნა მოსკოვში კლ. ტიშირიაშვილის სახელობის სასოფლო-სამეურნეო აკადემიაში, სადაც აკად. დ. პრიანიშნიკოვის ხელმძღვანელობით გააგრძელა მეცნიერული მუშაობა აგრონომიული ქიმიისა და მცენარეთა ფიზიოლოგიის ლაბორატორიაში. პარალელურად აქტიურ კვლევით მუშაობას აწარმოებს აკად. ნ. ზელინსკისთან მოსკოვის უნივერსიტეტის ბიოლოგიური და ორგანული ქიმიის ლაბორატორიაში.

1927-1930 წ.წ. მუშაობს ბერლინისა და ბრესლავლის უნივერსიტეტებში. 1929 წ. ბრესლავლის უნივერსიტეტში იცავს სადოქტორო დისერტაციას თემაზე: "ფოსფორისა და დარიშხანას მკვას კოლორიმეტრული განსაზღვრის ახალი მეთოდი".

1930 -1933 წ.წ. მუშაობს მეცნიერ თანამშრომლად პროფ. ა. დემოლონთან - პარიზის სასოფლო-სამეურნეო კვლევათა ნაციონალური ინსტიტუტის აგრონომიისა და ბიოლოგიის ლაბორატორიაში (ვერსალი).

1932წ. პარიზის უნივერსიტეტში იცავს სადოქტორო დისერტაციას თემაზე: "ახალი ნიტრატული ხსნარები წყალბად-იონების (pH) უცვლელი კონცენტრაციით".

1933-1934 წ.წ. მუშაობს ინგლისში, როტამსტედის ექსპერიმენტალურ სადგურში (პირპენდენ-პერსტში) და პარალელურად ლონდონის უნივერსიტეტის კოლეჯის სტატისტიკურ ლაბორატორიაში.

1934-1935 წ.წ. მუშაობს აშშ სამეცნიერო ცენტრებში: როტჯერსის უნივერსიტეტში, ჯონ ჰოპკინსის უნივერსიტეტში, კალიფორნიის უნივერსიტეტში.

1935 წ. ბრუნდებდა სამშობლოში. თბილისში იწყებს მუშაობას ქიმიური ფაქულტეტის დეკანად და ანალიზური ქიმიის კათედრის პროფესორად. პ. მელიქიშვილის სახელობის ქიმიის ინსტიტუტში არის ანალიზური ქიმიის განყოფილების გამგე.

1936 წ. შ. ცინცაძის ინიციატივით საქართველოს სასოფლო-სამეურნეო ინსტიტუტში ჩამოყალიბდა აგრონომიული ქიმიის კათედრა, რომლის პირველ გამგედ თვითონვე ინიშნება.

1936 წ. აკადემიკოსების ნ. ზელინსკისა და დ. პრიანიშნიკოვის წარდგინების საფუძველზე სსრკ მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმმა მიიღო დადგენილება შ. ცინცაძისათვის სსრკ დოქტორის ხარისხის მინიჭების შესახებ.

შ. ცინცაძეს არ დასცალდა სამეცნიერო მუშაობის გამოლა საქართველოში. 1937 წელს ის დააპატიმრეს, გამოაცხადეს ხალხის მტრად და 14 სექტემბერს დახვრიტეს.

1957 წ. მოხდა შალვა ცინცაძის რეაბილიტაცია.

ფართოდანა ცნობილი მისი შრომები მცენარეთა კვების დარგში, კერძოდ "ცინცაძის ნაშაყები". მოლიბდენის ლურჯას რეაქტივი "ცინცაძის რეაქტივის" სახელწოდებით მზადდება რუსეთის, გერმანიისა და სხვა ქვეყნების ქიმიური ქარხნების მიერ.

შ. ცინცაძის შესახებ დაწერილია ბევრი სტატია და მონოგრაფია. 1986 წ. რუსულ ენაზე გამოვიდა მისი "შრომების რჩეული". სხვადასხვა ჟურნალებში სწარმოებს მისი შრომების ციტირება, მაგრამ ყველაზე მყაფიო კვალი მსოფლიოს ქიმიურ მეცნიერებაში მან დატოვა ფოსფორის განსაზღვრის თავისი რეაქტივით.

18/11 2001

Индекс 76203



2001-22

10

4572/2
0