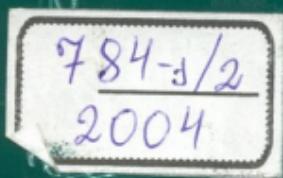


CHEMICAL SERIES

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



журнал

химия  
SERIA  
ХИМИЧЕСКАЯ

2004 №1-2

том  
VOL

30

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის გაცემის  
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ՀՈՅՈՈ ԵԶԵՈԾ  
CHEMICAL SERIES  
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

၁၃၆

Vol. 30 № 1-2

Tom

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

წელიწადში 4 ნომერი  
4 number yearly  
4 номера в год

mango.o

"3035016785"

TBILISI

"METSNIEREBĀ"

ТБИЛИСИ

"МЕНИЕРЕБА"

2004



## სარედაქციო კოლეგია

თ. ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ. აგლაძე, ი. ბარათაშვილი, ფ. ბრუცხელი  
(სწავლული მდივანი), გ. გველესიანი, ვ. ერისთავი, ი. რუსელი (პოლანდები),  
გ. სიდამონიძე, ე. ქემერითელიძე, გ. ცინაბაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ცინაბაძე,  
ლ. ხანანაშვილი, კ. ჭავჭავაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ. ჭავჭავაძე

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г. Андronikashvili (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. Ружило (*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. Rózylo (*Poland*), Sh. Sidamonidze, L. Khananashvili, G. Tsitsishvili, G. Tsintsadze  
(**Associate Editor**), V. Eristavi

Executive Secretary V. Shubladze

### რედაქციის მისამართი:

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

[www.acnet.ge/macne/chemistry](http://www.acnet.ge/macne/chemistry)

e-mail: macnechem@gw.acnet.ge

Сдано в набор 20.01.2004. Подписано в печать 10.06.2004

Формат 70×100 ¼. Бумага №1. Печать офсетная.

Макет подготовлен на компьютере.

13,5 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 55.

---

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმო-საგამომცემლო გაურკართვების  
"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

ଓଡ଼ିଆରୁ

 3. ბახტაძე ნ. ხარაბაძე დ. ქართველიშვილი, კ. მოსიძე რ. ჯანგლავა. აირგამშეცხადო დოლობასტონების მოსამართულებლად იქსილურალუმრეალუმრანი შემთხვევაში ჰანიტების ზოგიერთი კანონზომიერებითი <span style="float: right;">105</span>
3. ლავარელი, შ. მახათაძე ლ. ბაგანაძე მანგანუმის (II) ონების ელექტროდენგვა ნეიტრალურ და შევა განკვროში შბრუნავ Pt დისკის ელექტროლიზე რ. თუშერასმელი, მ. ფასჩიძე ც ბასილაძე გ ბირუმელი, გ შახაძე გ მაკრაძე ჟერმარატომის ბურზის გაელუნა ენტრიზის შეფა-და მოლიკულარმარის გადაცემის ჭერზე ლილატური თოდილების და თოლიკინატების რადიალურის ა. რიცულიშვილი, ქ. წავაძე ქ. ქაძე HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> და KOH-ის გაელუნის შესწავლი Cr(VI) და Cr(III) ოტომურ-აბსორბციულ სიგნალზე <span style="float: right;">119</span>
<b>ტექნოლოგია</b>
კ. რცხილაძე ჩ. რამიძე გ. გრიგორიძე ლ. ჩიგაძე ლუზუმის (ჩაქა) სულფიდური მაღნიდან მეტალოსტრიმული აღდგენის მეთოდით ლილატური დარიშხანის მიღწება <span style="float: right;">121</span>
თ. გამუნია, ქ. გოგურიძეშვილი, ი. გლილაშვილი, ნ. სინტლაძე გ ბირირ. სამგრადის სახალის ნაერთში მყრიჯლუმენტების შედევნილობის ცვლილება ჟაბურილის სიღრმის მიხედვით <span style="float: right;">126</span>
ნ. ხელიანი, გ შევგულიძე, ი. გლილაშვილი, რ. ახმაძე გ უზარული. დუპრესატორების გაელუნა დიზელის საწვავის დაბალტემპერატურულ თვეუბრები <span style="float: right;">133</span>
ნ. გაგანიანი, რ. კატლაშვილი, ც გამისონია, მ. ხელიშვილი, გ ყიფანიანი. ტენის გალვანიზრი ლეგენდა მოლიბდურით ცენტალულუნიდურ ლორმილურში ფ გრძელიშვილი, ფ. აფხაზიავა, ელექტროჟემიტორულ მიღებული ნივლის ფენების რეტრიმიტაციის პრაცესის შესწავლა A <sup>III</sup> B <sup>V</sup> სახის პუტეროჟემიტურუსურ სტრუქტურულში ექსპრესიმენტის მთემატიკური დაგენერაციების მეთოდით <span style="float: right;">147</span>
ნ. ჯანგლავა, მ. ქარდავა, თ. ანდრიონიშვილი. ორწლიან მინდერის ცდებში ორგანო- ცენტრული სასუქების გამოყენებით საბოლოებები ხახების მოყვანა დასაულეო საქართველოს დაბალნაყოფირ ნიადაგებში <span style="float: right;">157</span>
<b>გეცინერების ისტორიიდან</b> ქ. გრიგორიძე, შ. სამხენია, ლ. ტელუში, რ. ჩაგუნავა. ტერმინი “არაყ” ჭყლებისაუდ წერილობით წყაროებში <span style="float: right;">159</span>
<b>მოკლე გარიცხვი</b>
ლ. კონტრაშვილი, კ ვაჩინაძე Galanthus Woronowii A. Los. - ვორონოვის თემატიკური გალანთა მინიმის რაოდენიმებითი ანალიზის შემთხვევაში ტრიტონომეტრული შეკოდი <span style="float: right;">164</span>
კ გაფრანდაშვილი, ლ. ბარათურია, ც სულაშვილ ნ. წყალობაძე ცირკონიუმის რეაქციის სტაბილიზაცია <span style="float: right;">167</span>
ლ. იასულიანი, ც ნაციოდაშვილი, მ. ბურგანიძე, თ შარიშვილი, ნ. გლაშვილი, ნ. გალაბეგაშვილი, ნ. გორგაძე ევგენოვის კატალიზაციი რემერისაციი ქ. ქამიძეშვილი, რ. იასულიშვილი, ც ჩეუბიანიშვილი, ა. დოლიძე მ. გამლებიანი. მეტობებული წარმოშობის პესტიციის შესახებ <span style="float: right;">172</span>
ი. გაბუნია, ქ. გოგურიძეშვილი, ი. გლილაშვილი, ნ. სინტლაძე გ თოფურია. სამგრადის ნაერთში მყრიჯლუმენტების შედევნილობის ცვლილება დროის მიხედვით <span style="float: right;">176</span>
კ რცხილაძე ქ. გრიგორიძე, ლ. ჩიგაძე ა ავალიანი. ტუფის მრავალფრადი გამოყენება მაღალი სისუფთავის ლილატური დარიშხანის წარმოებისა <span style="float: right;">179</span>

## СОДЕРЖАНИЕ

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*О. В. Манджагадзе, Ф. И. Броучек, Н. М. Телия, К. В. Джапаридзе.* О химизме

взаимодействия ионов серебра(І), золота(ІІ) и ртути(ІІІ) с производными роданина 9

*И. Н. Карицадзе, С. Г. Игнаташвили, Г. В. Шанидзе, Н. М. Кварквелия.* Разработка новых дозиметрических систем для экспресс-анализа озона 14

*Г. В. Цинцадзе, М. Г. Цкитишвили, Н. Б. Жоржолани, И. А. Бешкенадзе.* Комплексные соединения металлов ІІ группы с ниаламидом 18

*А. Е. Швелашвили, А. В. Кохманишвили, М. Г. Квициани, Н. Б. Жоржолани, И. А. Бешкенадзе, К. В. Амирханашвили, М. Г. Цкитишвили.* Исследование координационных соединений металлов с биолигандами 24

*Р. Д. Гигаури, Н. Г. Парешишвили, Н. З. Робакидзе, Л. К. Сихарулидзе.* Способ получения арсената свинца (ІІ) на базе отходов рафинирования белого мышьяка 26

*Р. Г. Тушуранишвили, Н. М. Чиквадзе, М. И. Мамардашвили, Н. А. Асланишвили.* Извлечение ионов меди(ІІ) из водных растворов солей ионообменным методом 32

*М. А. Автани. К вопросу о применении конденсированных фосфатов трехвалентных и поливалентных металлов* 38

### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*С. А. Гекдани, Ц. М. Сумбадзе, И. И. Микадзе, И. Г. Прудзев, А. В. Долидзе.* Роль циклических нуклеотидов при экстремальном состоянии 40

*М. Г. Кацитадзе, Л. И. Накаидзе, Т. Е. Чоговадзе.* Реакции гидросилирирования трициклодекадиена гидридограноалоксисиланами 45

*З. В. Пачуния, Дж. А. Кереселидзе.* Изучение процесса гидрирования фумаровой кислоты 49

*Г. Г. Титвинидзе, Т. И. Татиашвили, Н. О. Мужбанишвили, О. В. Мужбанишвили.* Гидридное присоединение метилгидридосилоксанов к стиролу и а-метилстиролу 56

*А. Н. Шубитидзе, Т. О. Размадзе, Дж. Л. Кереселидзе, Г. Г. Чиракадзе.* Исследование реакционной способности нафто(1,2-г)индола 60

*Ш. Д. Угрехелидзе, А. М. Джапаридзе, Б. С. Церетели, Л. Д. Бочоридзе, В. К. Долидзе.* Исследование влияния ионов меди на биотические и абиотические превращения этилен-бис-дигиоксаматных фунгицидных препаратов 65

*М. Г. Кежерашвили, Л. П. Асатиани, Т. Г. Муселиани, Б. А. Буцхрикидзе, И. А. Хуришава.* Полиорганосилазасилокси-гетероарилены, содержащие дифенилоксидные и бензимидазольные фрагменты. Синтез и свойства 71

*Н. А. Каитарадзе, И. У. Ноникашвили, Т. Г. Самсония, Р. В. Чедия, А. В. Долидзе.* О синтезе юглона 76

*Г. Г. Самсония, Д. Г. Чавчанидзе, М. А. Рамишвили, А. В. Кириакидзе.* Кислотный гидролиз 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenзо-9-оксабицикло(3.3.1)нонан-1-этиламино-5-ола 81

### ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Т. Ш. Чечишвили, А. В. Саруханишвили.* Термодинамическая оценка возможности получения боратов марганца в системе  $H_2BO_3\text{-MnO}$  82

*Т. Ш. Чечишвили.* Структурный параметр для оценки стеклообразующей способности боратных систем 87

*Ц. Гудулаури.* Изучение кинетики сорбции меди на клиноптизолите 93

*Э. С. Гегелашвили, М. В. Джанджалия.* Взаимодействие ионов Сг (ІІІ) с ДНК 100

*В. Ш. Бахтадзе, Н. Д. Харабадзе, Д. Г. Картвелishvili, В. П. Мосидзе, Р. В. Джанджава.* Некоторые закономерности синтеза окисидноалюмо-кальциевого носителя для приготовления катализаторов газоочистки 101



<p><i>Г. А. Цагарели, Ш. М. Махатадзе, Л. И. Бацанадзе. Электроокисление ионов марганца(II) в нейтральной и кислой средах на вращающемся Pt электроде</i></p> <p><i>Р. Г. Тушурдзеви, М. В. Панчидзе, Ц. М. Басиладзе, Г. И. Хиденели, Г. В. Шанидзе, Г. П. Мачарадзе. Влияние природы гетероатома на величину вклада внутри- и межмолекулярных путей передачи энергии при радиолизе алифатических иодидов и тиоцианатов</i></p> <p><i>А. Н. Рчеулишивили, К. Дж. Цакадзе, К. Д. Каадзе. Исследование влияния <math>\text{HNO}_3</math>, <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>, <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math>, <math>\text{H}_2\text{O}_2</math> и <math>\text{KOH}</math> на сигнал атомной абсорбции <math>\text{Cr(VI)}</math> и <math>\text{Cr(III)}</math> в пламени пропан+бутан - воздух</i></p>	<p>108</p> <p>110</p> <p>115</p>
<b>ТЕХНОЛОГИЯ</b>	
<p><i>В. Г. Рихладзе, Р. С. Размадзе, М. В. Кереселидзе, Л. А. Чхиквадзе. Получение металлического мышьяка методом металлотермического восстановления сульфидной руды духумского месторождения</i></p> <p><i>Т. И. Габуния, К. Г. Годердзинишивили, И. Л. Эдилашвили, Н. Н. Схиртладзе, Г. Ш. Хитри. Изучение микрэлементов в нефтях Самгорского месторождения по глубине скважин</i></p> <p><i>Н. Т. Хецирани, Г. Г. Шавгулидзе, И. Л. Эдилашвили, Р. Н. Ахобадзе, Е. А. Унгарути. Влияние депрессорных присадок на низкотемпературные свойства дизельных топлив</i></p> <p><i>Н. А. Гасвани, Р. Кокилашвили, Ц. Д. Габисония, М. Ш. Хуцишивили, Г. Н. Киттани. Гальваническое легирование железа молибденом в оксигалогенидных расплавах</i></p> <p><i>Э. Г. Грдзелишивили, Ф. Н. Апхазава. Изучение процесса оптимизации гальванического никелирования на гетерозитаксиальных структурах типа <math>\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}</math> методом математического планирования эксперимента</i></p>	<p>125</p> <p>129</p> <p>133</p> <p>141</p> <p>143</p>
<b>ЭКОЛОГИЯ</b>	
<p><i>Н. А. Джанджава, М. А. Кардava, Т. Г. Андроникашвили. Двухлетний полевой опыт выращивания репчатого лука на малоплодородных почвах Западной Грузии, с использованием органо-цеолитовых удобрений</i></p>	<p>150</p>
<b>ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ</b>	
<p><i>К. Р. Кереселидзе, Ш. А. Самсония, Д. С. Тугуши, Р. В. Чадунава. К использованию термина "араки" в старых грузинских письменных источниках</i></p>	<p>161</p>
<b>КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ</b>	
<p><i>Л. Г. Кинурашвили, В. Ю. Вачадзе. Хромато-спектрофотометрический метод количественного анализа галантамина в <i>Galanthus Woronowii A. Los.</i></i></p> <p><i>В. И. Гаприндашвили, Л. В. Багатурия, Ц. Г. Сулакадзе, Л. А. Цкалабадзе. Стабилизация двуокиси циркония</i></p> <p><i>Д. К. Иоселиани, Ц. И. Наскидашвили, М. И. Бурджанадзе, Т. В. Шарашенидзе, Н. К. Гелашвили, Н. Г. Калабегашвили, Н. Г. Гиоргадзе. Катализическая изомеризация эвгенола</i></p> <p><i>К. И. Коцашвили, Р. П. Цискаришвили, Ц. А. Чхубинишвили, А. В. Долидзе, М. Г. Гвелесими. О пестицидах микробного происхождения</i></p> <p><i>Т. И. Габуния, К. Г. Годердзинишивили, И. Л. Эдилашвили, Н. Н. Схиртладзе, Э. Н. Тотурия. Изучение количественного состава микрэлементов в нефтях Самгори во времени</i></p> <p><i>В. Г. Рихладзе, М. В. Кереселидзе, Л. А. Чхиквадзе, А. Т. Аввалиани. Многоразовое использование свинца особой чистоты в производстве металлического мышьяка</i></p>	<p>163</p> <p>166</p> <p>170</p> <p>174</p> <p>177</p> <p>180</p>

## C O N T E N T S

### INORGANIC AND ANALITIC CHEMISTRY

<i>O. Manjgaladze, F. Brouchek, N. Telia, K. Japaridze.</i> About the Chimizm of Interaction of Rodanin Derivatives with Silver(I), Gold(III), and Mercury(II) Iones	12
<i>I. Kartsivadze, S. Ignatashvili, G. Shanidze, N. Kvirkvelia.</i> The Elaboration of New Dozimetric Systems for Express-Analysis of Ozone Concentration	17
<i>G. Tsintsadze, M. Tskitishvili, N. Zhorzhiani, I. Beshkenadze.</i> Complex Compounds of II Group Metals with Nialamid	21
<i>A. Shveleshvili, A. Kozmanishvili, M. Kvitsiani, N. Zhorzhiani, I. Beshkenadze, K. Amirkhanashvili, M. Tskitishvili.</i> Study of Coordination Compounds of Metals with Bio-Ligands	25
<i>R. Gigauri, N. Pareshishvili, N. Robakidze, L. Sikharulidze.</i> A Method of Production of Lead (II) Arsenate on the Basis of Wastes of White Arsenic Refining	30
<i>R. Tushurashvili, N. Chikvaidze, M. Mamardashvili, N. Aslanishvili.</i> The Ion-Exchange Method of Copper (II) Ions Extraction from Salt Aqueous Solutions	35
<i>M. Avaliani.</i> On Application of Condensed Phosphates of Three- and Polyvalent Metals	39

### ORGANIC CHEMISTRY

<i>S. Gvidani, Ts. Sumbadze, I. Mikadze, I. Pruidze, A. Dolidze.</i> The Role of Cyclic Nucleotides in the Extreme Situation	43
<i>M. Katsitadze, L. Nakaidze, T. Chogovadze.</i> Hydrosilylation of Tricyclodekadien with Hydridorganoalkoxasilanes	47
<i>Z. Pachulia, J. Kereselidze.</i> Study of the Process of Hydrogenation of a Fumaric Acid	52
<i>G. Titvinidze, T. Tatrishvili, N. Mukbaniani, O. Mukbaniani.</i> Hydride Addition of Methylhydridesiloxanes to Styrene and a-Methylstyrene	53
<i>A. Shubitidze, T. Razmadze, J. Kereselidze, G. Chirakadze.</i> Investigation of Reactivity of Naphtho[1,2-g]indole	60
<i>Sh. Ugrekhelidze, A. Japaridze, B. Tsereteli, L. Bochoridze, V. Dolidze.</i> Investigation the Effect of Copper Ions on Biotic and Abiotic Transformations of Ethylen-Bis-Dithiocarbamic Fungicidal Preparations	65
<i>M. Kezherashvili, L. Asatiani, B. Butskhrikidze, I. Khurtsilava, T. Museliani.</i> Synthesis and Properties of Polyorganosilazasiloxo-Heteroarylenes Containing Difeniloxide and Benzimideazole Fragments	71
<i>N. Kavtaradze, N. Nonikashvili, T. Samsonia, R. Chedia, A. Dolidze.</i> About Juglone Synthesis	77
<i>G. Samsonia, D. Chavchanidze, M. Ramishvili, A. Kiriakidi.</i> The Acid Hydrolis of 4,4,8,8-Tetramethyl-2,3,6,7-Dibenzo-9-Oxabicyclo(3,3,1)nonane-1-Ethylamine-5-Ol	81

### PHYSICAL CHEMISTRY

<i>T. Tcheishvili, A. Sarukhanishvili.</i> Thermodynamic Evaluation of Manganese Borates Formatio Possibility in $H_3BO_3$ -MnO Systems	86
<i>T. Tcheishvili.</i> Structural Parameter of Glass-Forming Capacity Estimation in Borate Systems	91



Ts. Gudushauri. The Study of Kinetics of Copper Sbortion on Clinoptilolit	96
E.Gelagutashvili, M. Djandjalia. Interaction of Cr(III) Ions with DNA	97
V. Bakhtadze, N. Kharabadze, D. Kartvelishvili, V. Mosidze, R. Janjgava. Some	98
Regularity of Preparing Alumocalcium-Oxide Carriers for Gas-washer Catalysts	105
G. Tsagareli, Sh. Makhatadze, L. Batsanadze. Manganese(II) Ions Electrooxidation on the Rotating Pt Disc Electrode in Neutral and Acid Environment	109
R. Tushurashvili, M. Panchvidze, Ts. Basiladze, G. Khidesheli, G. Shanidze, G. Macharadze. The Effect of Heteroatom Nature on Intra- and Intermolecular Ways of Energy Transfer during the Radiolysis of Aliphatic Iodides and Thiocianates	114
A. Rcheulishvili, Q. Tsaqadze, Q. Qaadze. Investigation of the Impact of $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_3\text{PO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}_2$ and KOH on Signal of Atomic Absorption of Cr (VI) and Cr (III) in the Propane+Butane - Air Flame	120
<b>TECHNOLOGY</b>	
V. Rtskhiladze, R. Razmadze, M. Kereselidze, L. Chkhikvadze. Preparation of Metallic Arsenic by Metallothermic Reduction of Sulphide Ores of Lukhumi	125
T. Gabunia, K. Goderdzishvili, I. Edilashvili, N. Skhirtladze, G. Khitiry. Study of the Microelement Content of Samgori Oils from Different Wells	129
N. Khetsuriani, G. Shavgulidze, I. Edilashvili, R. Akhobadze, E. Usharauli. Effect of Depressor Additives on Low-Temperature Properties of Diesel Fuels	131
N. Gasviani, R. Kokilashvili, Ts. Gabisonia, M. Khutsishvili, G. Kipiani. Galvanic Alloyage of Iron by Molybdenum in Oxyhalogen Melts	141
E. Grdzelishvili, P. Apkhazava. Studies of Optimization Process of Electrochemically obtained Nickel Layers on the $\text{Al}^{III}\text{B}^V$ Type Semiconductors' Surface by Mathematical Planning of the Experiment	148
<b>ECOLOGY</b>	
N. Janjgava, N. Kardava, T. Andronikashvili. Two-Years Field Experience of Onion Growing in Low-Fertility Soils of West Georgia using Organo-Zeolite Fertilizers	157
<b>FROM THE HISTORY OF SCIENCE</b>	
K. Kereselidze, Sh. Samsonia, D. Tugushi, R. Chagunava. Word "Araki" in the Ancient Georgian Manuscripts	161
<b>BRIEF REPORTS</b>	
L. Kintsurashvili, V. Vachnadze. Chromatrospectrophotometrical Method of Quantitative Analysis of Galantamine in <i>Galanthus Woronowii A. Los.</i>	165
V. Gaprindashvili, L. Bagaturia, Ts. Sulakadze, L. Tskalobadze. Stabilization of a Zirconium Dioxide	168
D. Ioseliani, Ts. Naskidashvili, M. Burjanadze, T. Sharashenidze, N. Gelashvili, N. Kalabegashvili, N. Giorgadze. Catalytic Isomerisation of Eugenol	171
K. Kochiashvili, R. Tsiskarishvili, Ts. Chkhubianishvili, A. Dolidze, M. Gvelesiani. On Pesticides of Microbiological Origin	174
T. Gabunia, K. Goderdzishvili, I. Edilashvili, N. Skhirtladze, E. Topuria. Studies of the Quantitative Composition of Microelements in Samgori Oils in Time	178
V. Rtskhiladze, M. Cereselidze, L. Chkhikvadze, A. Avaliani. Multiple Utilization of Lead of Special Purity in the Production Processes of Metallic Arsenic	180



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49.57.59.543

О. В. МАНДЖГАЛАДЗЕ, Ф. И. БРОУЧЕК, Н. М. ТЕЛИЯ,  
К. В. ДЖАПАРИДЗЕ

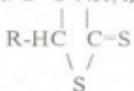
## ОХИМИЗМЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА(I), ЗОЛОТА(III) И РТУТИ(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ РОДАНИНА

Роданин давно внесен в рациональный ассортимент органических реагентов (далее ОР) на ртуть и золото [1]. Из его производных в химическом анализе применяют парадиметил- и оксиазопроизводные<sup>1</sup>, с помощью которых разработано немало эффективных методик фотометрического определения ионов-комплексообразователей с электронной конфигурацией с частично и, особенно, полностью заполненными d-орбиталами [2, 3]. Этим и объясняется повышенный интерес к серосодержащим гетероциклическим аминам, которые с вышеуказанными металлами образуют интенсивно окраинные трудно растворимые внутрикомплексные соединения (далее ВКС). Эти цветные реакции (далее ЦР) отличаются высокой чувствительностью, что ставит вопрос перед аналитиками о более глубоком изучении кислотно-основных свойств ОР этого класса, строения образующихся с d-металлами ВКС и химизма комплексообразования в целом.

Молекулы этих ОР одновременно содержат несколько функционально-аналитических групп (далее ФАГ), многие из которых способны к ионизации в различной последовательности. Так, например, гидроксильная группа фенольного ядра подвергается диссоциации, азо ( $-N=N-$ ), имино ( $=NH$ ), карбонильная ( $=C=O$ ) и тиогруппы ( $=C=S$ ) протонируются. Вместе с тем, карбонильная и тиогруппы (в положении 4 и 2 роданинового ряда) проявляют склонность к таутомерным превращениям.

По изменению полосы спектров (460 - 495 нм) спектрофотометрически могут быть обнаружены диссоциация гидроксильной группы и таутомерное превращение [4]. Поскольку тион-тиольная таутомерия в положении 2 не подтверждается [5], то, по-видимому, ионизации в растворе подвергаются в первую очередь гидроксил фенильного радикала и гидроксогруппа, возникшая в результате кето-энольной таутомерии роданинового ядра(аналогично реагируют все ОР данного класса).

<sup>1</sup> Их общее строение выражается формулой: O=C-NH, где R находится в положении 2





Для оксиазонпроизводных роданина, кроме кето-энольной, характерна хинонгидразонная таутомерия [6-8]. Так, например, в сильнокислой среде было установлено смещение равновесия от обычной - азойдной в сторону таутомерной – хинонгидразонной формы ( $\lambda=490$  нм).

Методом исключения установлено [9], что эти вещества реагируют в своей нормальной 2-тион-4-оксоформе, а не в таутомерной – гидроксильными или сульфогидрильными группами. Так, например, при взаимодействии ионов серебра с роданином образуется четырехчленный цикл, где металл связан координационной связью с атомом тионильной серы, входящим в тиокарбонильную группу, а ионной связью – с атомом азота гетероциклической иминогруппы, в которой водород замещается атомами металла.

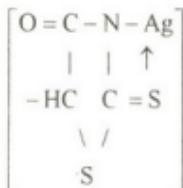
На этой основе для ВКС серебра(I) в [10] предложена структура со связью N-Ag, а в [11, 12] – внутрикомплексного типа.

Для этих комплексов в [5] исключается возможность образования ВКС; в [13] комплексу серебра(I) придается характер ВКС, но с координационной связью между азотом и металлом.

На основании собственных [13-16] и литературных данных [17-19] нами предлагается вероятное строение ВКС серебра(I), золота(III) и ртути(II).

Учитывая, что эти ОР в зависимости от кислотности среды существуют в растворах в виде нескольких таутомерных форм, можно предполагать, что роданины с металлами взаимодействуют в таутомерной форме, содержащей тиокарбонильную и гетероциклическую иминогруппы. При этом иминогруппа депротонируется, а с тионильной серой образуется координационная связь. Участие в комплексообразовании других форм многие авторы [17-19] исключают, допуская, однако, участие во взаимодействии таутомерной формы, содержащей сульфогидрильную группу.

При комплексообразовании ионов серебра [13-17] с сульфобензолазороданином (далее СБАР) ионная связь образуется с помощью атома азота иминогруппы, а координационная – с помощью атома серы тиокарбонильной группы:



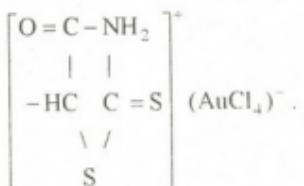
Из-за наличия в молекуле ОР кислотной сульфогруппы ВКС заряжено отрицательно.

При комплексообразовании с ионами ртути [14, 18] происходит то же самое, только в этом случае в координации участвуют две молекулы метилбензолазороданина (далее МБАР).

Что касается ВКС золота с роданиновыми производными, то для них наиболее вероятно образование катиона роданина и хлорауратиона  $[\text{AuCl}_4^-]$ .



Для выяснения вопроса о характере связывания молекул ОР с ионами золота были изучены ИК спектры поглощения МБАР и выделенное из раствора ВКС золота [15, 19]. Сравнение спектров показывает, что они содержат частоты преимущественно валентных колебаний связей =N-H, >C=O, >C=S, -N=N-, которые практически не смещаются при переходе от спектра ОР к спектру ВКС (т. е. атомы азота, кислорода и серы в образовании связей с золотом не участвуют). Эти данные позволяют считать, что в комплексе золота МБАР присутствует в виде катиона  $\text{Li}^+$ , а золото(III) находится в анионной форме  $\text{AuCl}_4^-$ :



Следует отметить, что на комплексообразование в вышеуказанных системах сильное влияние оказывают способы приготовления исходных растворов d-металлов, чистота ОР и последовательность добавления растворов реагирующих компонентов. По-видимому, этим и объясняются весьма противоречивые литературные данные [17-19], особенно, в отношении золота.

Существование нескольких точек зрения, касающихся химизма взаимодействия роданина и его азопроизводных с d-металлами и, в частности, с благородными металлами, требует дальнейших исследований с широким привлечением физико-химических и, особенно, физических методов, тем более, что аналитические возможности многих известных азопроизводных роданина [2, 3] еще до конца не раскрыты.

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили.

Грузинский технический университет

Поступило 10.04.2003

ო. მანჯგალაძე, ვ ბროუნიძე, ნ. თელია, ქ. ჯავარიძე

**როდანინის ნაზარებთან ვერცხლის(I), ოქროსა(III) და  
ვერცხლისფენის(II) იონების ურთიერთქმედების მიზანის  
შესახებ**

რ ე ზ ი უ მ ე

ლიტერატურული და საკუთარი გამოკვლეულების საფუძველზე გაანალიზებული და განვითარებულია მონაცემები  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Au(III)}$  და  $\text{Hg(II)}$  კომპლქსების ნაწარმების შესახებ ისეთ ორგანულ რეაგენტებთან, როგორც როდანინული ნაწარმებია. ამასთან, ძირითადი ყურადღება გამახევილებულია ურთიერთქმედების ქმნის და კომპლექსნეროւთა აღნავობაზე, ნაჩვენებია, რომ ეს საკითხი მომავალში მოითხოვს კლეისის გაგრძელებას ფრთხილი-ქიმიური და განსაკუთრებით ფიზიკური მეთოდების გამოყენებით, მით უმეტეს, რომ როდანინული ნაწარმების ანალიზური შესაძლებლობანი ბოლომდე ჭრ კიდევ არ არის გამოვლენილი.

# ABOUT THE CHIMIZM OF INTERACTION OF RODANIN DERIVATIVES WITH SILVER(I), GOLD(III), AND MERCURY(II) IONES

## S u m m a r y

On the basis of literature information and our own investigations the data of complex-forming of Ag(I), Au(III) and Hg(II) with the derivatives of rodanin are considered. The chimizm of interaction and structure of the complex compounds are examined. It is shown, that this problem needs further investigation with the application of physico-chemical and physical methods – the analytical resources of rodanin derivatives are not completely revealed.

### ԾԱՌԱՆՔՆԵՐ - REFERENCES

1. ГОСТ 25702. 0-83-ГОСТ 25708. 18-83. Концентраты редкometаллические. Методы анализа. ГОСТ 25278. 1-82-ГОСТ 25278. Сплавы и лигатуры редких металлов. Методы анализа.
2. Бимини Ф. Аналитическая химия благородных металлов. М.: Мир, 1969, 264 с.
3. Корреляции и программирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. (Под ред. Н. Н. Басаргина и Э. И. Исаева). М.: Наука, 1986, 199 с.
4. Гришчук А. Н., Петрова Т. В., Перновский Б. Л. Химия гетероциклических соединений. 1971, сб. 3, с. 112.
5. Туркевич П. М. Труды комиссии по аналитической химии АН СССР, М., 1954, т. 5, 146 с.
6. Барапов С. Н., Гришчук А. М. Журн. орг. химии. 1962, т. 32, с. 1938.
7. Цолингер Г. Химия азокрасителей. М.: Госхимиздат, 1960, 249 с.
8. Хархаров В. Докторская диссертация. Ленинград, 1955, 407 с.
9. Feigl F. Z. anal. chem. 1928, v. 74, p. 380.
10. Кульберг Л. М. Органические реагенты в аналитической химии. М.-Л.: Госхимиздат, 1950, 195 с.
11. Воскресенский С. А. Внутрикомплексные соединения и их применение в аналитической химии. М.-Л.: Госхимиздат, 1938.
12. Mellan J. Organic reagents in inorganic analysis. Philadelphia, 1941.
13. Телия Н. М., Манджгаладзе О. В., Какабадзе Е. Г., Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т. 19, 1, с. 12-15.
14. Манджгаладзе О. В., Телия Н. М., Басаргин Н. Н., Чичуа Д. Г., Какабадзе Е. Г. Сообщ. АН ГССР, 1991, т. 142, 1, с. 65-68.
15. Манджгаладзе О. В., Басаргин Н. М., Телия Н. М., Чичуа Д. Г. Координационная химия. 1992, т. 12, 9, с. 992-995.
16. Манджгаладзе О. В., Броучек Ф. И., Телия Н. М., Гвелесиани Л. Г. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, 1-2, с. 16-20.



Библиотека  
запасов

17. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия элементов. Серебро. М.: Наука, 1975, 259 с.
18. Гладышев В. П., Левицкая С. А., Филиппова Н. С. Аналитическая химия ртути. М.: Наука, 1974, 227 с.
19. Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. М.: Наука, 1973, 269 с.

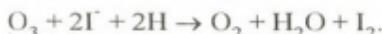
УДК 541.127:668.811

І. Н. КАРЦІВАДЗЕ, С. Г. ИГНАТШВІЛИ,  
Г. В. ШАНИДЗЕ, Н. М. КВІРКВЕЛІЯ**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ  
ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА ОЗОНА<sup>1</sup>**

Озон всё шире используется для окислительных процессов в виде озонированного кислорода или озонно-воздушной смеси (OBC). В случае длительной работы озонирующей установки необходимо контролировать концентрацию озона в газовой фазе. Поэтому желательно иметь дозиметрическую систему, которая проста в использовании, не требует дорогостоящей аппаратуры и может служить в качестве экспресс-анализа.

Методы определения концентрации озона условно разделены на три группы - физические, физико-химические и химические [1, 2].

В лабораторной практике наиболее часто используется йодометрический метод, основанный на взаимодействии KI с O<sub>3</sub> [3-5]:



Во избежание погрешностей было рекомендовано проводить определение озона с использованием фосфатных буферных растворов [3, 5].

С точки зрения простоты, наиболее перспективными являются физико-химические методы. Одним из таких направлений является методика, основанная на изменении цвета красителей, каковыми являются индиго-кармин [6], фуксин и др. [1].

Целью настоящей работы является разработка дозиметрической системы на основе распространенных красителей-индикаторов.

Для эксперимента были отобраны водорастворимые 4 азо-красителя: метилоранж, тропеолин 000, натриевая соль 1-(2-пиридинил-азо)-резорцина (ПАР) и тринатриевая соль 4-сульфофенил-(1-азо-2')-1',8'-диоксиафталин-3',6'-дисульфокислоты (СПАДНС). Сперва изготавливались "исходные" водные растворы каждого красителя объемом 1 л. Концентрация "исходного" раствора ПАР была 0,5%, для остальных - 0,1%. Из каждого раствора изготавливали "рабочие" растворы объемом 1 л. Определенные объемы "исходного" раствора разбавляли водой, предварительно добавляя в колбу 100 мл фосфатного буферного раствора. Каждый литр фосфатного буфера содержал 14,2 г Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O и 20 г KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Оптические спектры "рабочих" растворов записывали на спектрофотометре видимой области СФ-14. Изменение оптической плотности "рабочих" растворов регистрировали на соответствующей длине волны фотоколориметра КФК-2. Область оптических волн

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках финансирования гранта АН Грузии 2002 года

фотоколориметра, при которой проводили регистрацию оптической плотности, для метилоранжа и тропеолина 000 была 490 нм, а для ПАР - 16 оптическая плотность 400 нм.

Барботирование неподвижного слоя раствора красителя проводили в реакторе при 15-22°C, продувая ОВС через пористый рассекатель. Реактор представляет собой цилиндрическую ампулу с внутренним диаметром 25 мм, высотой 30 см, в который заливали "рабочие" растворы объемом 100 мл. При таких же условиях проводили озонирование 100 мл 0,5% водного раствора КІ с фосфатным буфером, приготовленного согласно методике [3, 5]. ОВС получали в озонаторе высокого напряжения [7]. В процессе озонирования растворы красителя постепенно обесцвечиваются пропорционально количеству озона, поглощенному в образце. Чтобы использовать растворы красителя в качестве дозиметрической системы необходимо было установить зависимость между количеством поглощённого озона и изменением оптической плотности ( $D$ ) раствора. "Исходные" растворы красителей разбавляли таким образом, чтобы при подобранный длине волны "рабочие" растворы толщиной 10 мм имели оптическую плотность в пределах 0,98±1,00. Основное различие в процессе приготовления «рабочих» растворов заключается в кратности разбавления "исходных" растворов. Так, для растворов метилоранжа и тропеолина 000 коэффициент разбавления составил 25, для ПАР - 16. Оптические свойства "исходных" растворов этих красителей

$D/D_0$

$-Ig D/D_0$

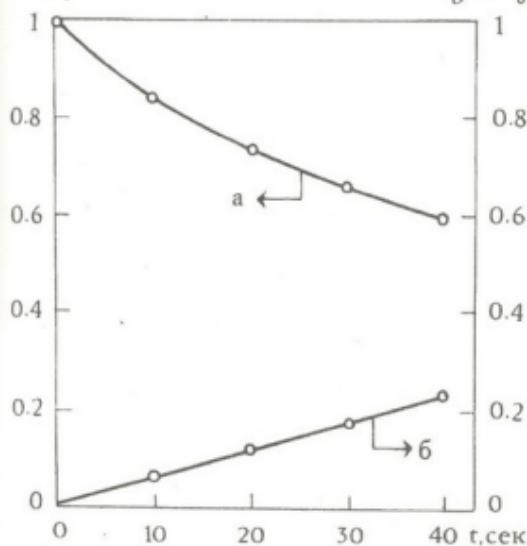


Рис. 1. Зависимость относительной оптической плотности ( $D/D_0$ ) (а) и логарифма относительной оптической плотности ( $-Ig D/D_0$ ) (б) от времени озонирования растворов метилоранжа

не изменились в течение 6 месяцев, в то время как раствор СПАДНС частично обесцвечивался при хранении, поэтому дальнейшие работы с этим красителем были прекращены.

Для установления кинетики обесцвечивания красителя проводили последовательное озонирование 5-6 образцов при различной экспозиции. Была установлена зависимость между временем озонирования и изменением относительной оптической плотности  $D/D_0$ , где  $D_0$ ,  $D$  - оптическая плотность раствора в начале эксперимента и через определенное время экспозиции соответственно. В качестве примера приводятся результаты для метилоранжа (рис. 1). На

рис. 1а приведена зависимость  $D/D_0$  от времени озонирования, которая имеет нелинейный характер, в то время как линейная зависимость наблюдается между логарифмом относительной плотности ( $-\lg D/D_0$ ) и временем экспозиции (если  $D/D_0$  меньше 0,5). При тех же условиях проведено озонирование раствора KI. На рис. 2 показана зависимость между массой поглощенного озона и временем озонирования. Используя этот график и данные рис. 1б, можно установить зависимость  $(O_3)$  и изменением относительной концентрации картина наблюдается и зависимость можно описать с

$$m(O_3) = K \lg D/D_0 \text{ (B MG),}$$

где К - коэффициент пропорциональности, который при одинаковых условиях эксперимента зависит от вида красителя. Неоднократными экспериментами установлено среднее значение К: для метилоранжа он равен  $(-5 \pm 0,8)$ , для ПАР  $(-4,3 \pm 0,5)$ , а для тропеолина 000 -  $(-5,0 \pm 0,8)$ .

Из полученных результатов можно заключить, что буферные растворы метилоранжа, ПАР и тронеолина 000 могут быть предложены в качестве реагентов для экспресс-анализа при дозиметрии озона.

## Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агадзе АН Грузии

Поступило 12.05.2003

८. शारदोत्तमी, ९. उत्तराश्वरी, १०. शुक्रिया, ११. क्षेत्रिक्षेत्री

ახალი ღონისძიებების დროში გვთხოვთ უკავშირებელ მოწოდების მიზნის მისამართზე

၁၅၈

აზო-სალებრუბის (მეთილნარინჯი, ტროპეოლინ 000 და 1-(2-ჰირიდოლ-აზო)-აცეტილ-კინის ნატრიუმის მარილის) გამოყენებით შემუშავებულია ახალი დაზიანებული სისტემები. აზონის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის დაგენერილია კაშტირი შთანთქმული აზონისა და სალებრის ოპტიკურ შთანთქმას შეარის (საერთო ფორმულით  $m(O_3) = k \lg D/D'$ ). შემოთავაზებული სისტემები შეიძლება გამოყენებული იყოს აზონის კებელებისა და ალიზისათვის.

## THE ELABORATION OF NEW DOZIMETRIC SYSTEMS FOR EXPRESS-ANALYSIS OF OZONE CONCENTRATION

### Summary

By means of azo dyes (methyl-orange, triptoline 000 and 1-(2-pyridil-azo)-resorcinol sodium salt) new dozimetric systems were elaborated to determine ozone concentration. The relation between the absorbed ozone amount and dyes optical absorbtion is established (The general formula is  $m(O_3) = k \lg D/D_0$ ). The proposed systems may be used for express-analysis.

### СОБЫТИЯ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Нерегуло Е. А., Быховская М. С. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. М.: Химия, 1970, 358 с.
2. Разумовский С. Д. Раковский С. К., Шопов Д. М. Озон и его реакции с органическими соединениями. София, Изд. БАН, 1983, 287 с.
3. Byers D. H., Saltzman B. E. Adv. chem. Ser. 1959, 21, p. 93.
4. Морозов Д. Н. Ж. аналит. химии, 1960, т. 15, 367.
5. Орлов В. А. Озонирование воды. М.: Стройиздат, 1984, 160 с.
6. Махов Л. А., Дзерзичек В. П. Заводская лаборатория, 1959, т. 25, 11, 1304.
7. Карцивадзе И. Н., Квирквелия Н. М., Шанидзе Г. В., Хиденели Г. И. Изд. АН Грузии, сер. химич., 1999, т. 25, 1, 130-133.

23508



УДК 541.49

Г. В. ЦИНЦАДЗЕ, М. Г. ЦКИТИШВИЛИ,  
Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ, И. А. БЕШКЕНАДЗЕ

## КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ II ГРУППЫ С НИАЛАМИДОМ

Некоторые элементы II группы ( $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ) обнаруживают относительно малую склонность к образованию прочных комплексов с обычными комплексообразующими веществами. Между тем, изучение комплексных соединений щ. з. э. представляет большой интерес в медицине для защиты организма человека от радиоактивных веществ [1]. Несмотря на неактивность этих металлов как комплексообразователей, в результате стабилизирующего влияния циклических группировок ионы  $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$  и  $Ba$  дают прочные соединения с некоторыми органическими лигандами, в частности гидразидами карбоновых кислот [2]. Поэтому, продолжая исследование комплексных соединений ниаламида ( $NdA$ ) с металлами [3], в данной работе была изучена комплексообразующая способность ниаламида с элементами II группы ( $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ).

Методика их получения такая же, как и переходных металлов [3]. Для этого брали компоненты в соотношении  $MX_2$ :  $NdA$ =1:2 ( $X$ - $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NCS^-$ ,  $1/2SO_4^{2-}$ ) и проводили реакцию в водно-спиртовых растворах. По результатам химического анализа полученные соединения имеют общую формулу  $M(NdA)_2X_2$ . Синтезированные белые порошкообразные соединения растворяются в воде, этаноле, метаноле, не растворяются в ацетоне, эфире, бензоле, на воздухе и термически устойчивы. При нагревании плавятся, а свыше  $210^{\circ}C$  - разлагаются (табл. 1).

Изучена комплексообразующая способность ниаламида с металлами II группы в водном растворе и рассчитаны последовательные константы устойчивости образующихся соединений [4]. Методика исследования дана в работе [3]. Опыты проводились на рН-метре типа pH-

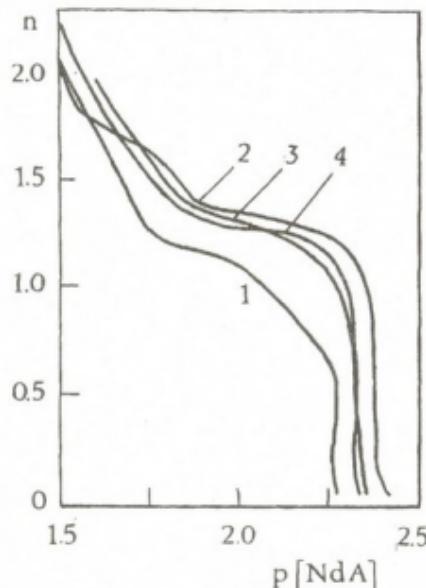


Рис. Функция образования комплексных соединений ниаламида с металлами: 1 -  $Mg$ ; 2 -  $Ba$ ; 3 -  $Ca$ ; 4 -  $Sr$



673 со стеклянным электродом при  $25^{\circ}\text{C}$  в водном растворе. Смесь воды и  $\text{HCl}$  растворов  $2 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{nH}_2\text{O}$  и  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л ниаламида титровали 0,1 N  $\text{HCl}$ . Объем раствора составлял 25 мл,  $t=25^{\circ}\text{C}$ ,  $\mu=0,15$  моль/л ( $\text{NaCl}$ ).

Была рассчитана функция образования  $\bar{n}$  и равновесная концентрация лиганда  $p[\text{NdA}^-]$ , с помощью которых построены графики в координатах  $p[\text{NdA}^-] - \bar{n}$ . В табл. 2 приведены значения  $\bar{n}$  и  $p[\text{NdA}^-]$  для комплекса магния. Аналогичные результаты получены при титровании смеси других исследованных металлов ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ) и ниаламида.

Таблица 1

Некоторые физико-химические свойства металлов II группы с ниаламидом

Соединение	T.пл., $^{\circ}\text{C}$	T.разлож., $^{\circ}\text{C}$	Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	pH раствора
$\text{Mg}(\text{NdA})_2\text{Cl}_2$	180	200	1,029	5,80
$\text{Ca}(\text{NdA})_2\text{Cl}_2$	158	190	1,472	5,90
$\text{Sr}(\text{NdA})_2\text{Cl}_2$	196	200	1,385	5,75
$\text{Ba}(\text{NdA})_2\text{Cl}_2$	185	192	1,453	5,95
$\text{Mg}(\text{NdA})_2(\text{NO}_3)_2$	192	192	1,368	6,10
$\text{Ca}(\text{NdA})_2(\text{NO}_3)_2$	186	192	1,398	6,15
$\text{Sr}(\text{NdA})_2(\text{NO}_3)_2$	187	195	1,332	6,00
$\text{Ba}(\text{NdA})_2(\text{NO}_3)_2$	190	190	1,382	6,20
$\text{Mg}(\text{NdA})_2(\text{NCS})_2$	193	210	1,330	6,55
$\text{Ca}(\text{NdA})_2(\text{NCS})_2$	185	197	1,410	6,70
$\text{Sr}(\text{NdA})_2(\text{NCS})_2$	178	180	1,423	6,40
$\text{Ba}(\text{NdA})_2(\text{NCS})_2$	185	205	1,455	6,60
$\text{Mg}(\text{NdA})_2\text{SO}_4$	242	245	1,352	5,85

Таблица 2

Значения  $\bar{n}$  и  $p[\text{NdA}^-]$  комплекса магния с ниаламидом

Начальная концентрация, моль/л	$[\text{H}^+]\cdot 10^{-3}$	$\bar{n}$	$p[\text{NdA}^-]$
$\text{HCl}\cdot 10^{-2}$	$\text{Mg}^{2+}\cdot 10^{-2}$	$\text{NdA}^- \cdot 10^{-2}$	
0,040	1,992	3,984	0,005 2,369
0,157	1,968	3,937	0,023 2,65
0,310	1,938	3,864	0,063 2,352
0,530	1,894	3,788	0,120 2,328
0,741	1,852	3,703	0,288 2,294
0,876	1,825	3,650	0,437 2,27
1,071	1,786	3,571	0,631 2,208
1,258	1,748	3,496	0,851 2,111
1,373	1,724	3,448	1,000 1,971
1,666	1,666	3,333	1,259 1,886
1,935	1,613	3,226	1,514 1,849
2,187	1,562	3,125	1,738 1,819
2,424	1,515	3,030	1,905 1,802
1,647	1,471	2,941	2,042 1,751
2,857	1,429	2,857	2,188 1,680
3,750	1,250	2,500	2,754 1,602



На построенных графиках (рис.) кривые образования комплексов ниаламида имеют перегибы, указывающие на наличие ступенчатого комплексообразования. Из графика также видно, что значения  $\bar{P}$  изменяются от 0,1 до 1,9, что дает возможность предполагать существование в исследованном растворе соединений  $MX_2 \cdot NdA$  и  $MX_2 \cdot (NdA)_2$ , которым соответствуют реакции:



В этих соединениях молекула ниаламида является нейтральной.

Последовательные константы устойчивости ниаламида с Mg, Ca, Sr, Ba приведены в таблице 3.

Таблица 3

Константы устойчивости ниаламидных комплексов Mg, Ca, Sr, Ba

pK	M			
	Mg	Ca	Sr	Ba
pK <sub>1</sub>	2,1344±0,05	1,8233±0,05	1,8025±0,04	1,7002±0,05
pK <sub>2</sub>	1,5061±0,03	1,4270±0,04	1,3946±0,04	1,3203±0,05

Уменьшение значений этих констант устойчивости в ряду Mg>Ca>Sr>Ba, вероятно, обусловлено природой металла. Так как для вышеуказанных металлов характерна координация с кислородосодержащими аденидами, тенденция к комплексообразованию с NdA уменьшается от Mg до Ba. Что касается M→N связи, из этих элементов она более прочна для Mg и Ca; одновременное содержание связей M→O и M→N более удобно для магния, чем для Ca, Sr, Ba [5,6].

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

Поступило 17.01.2003

8. ვინაობა, 8. ვაითიშვილი, 6. მორშოლიანი, 0. ბერძინაძე

## II ჯგუფის ლითონთა პომალექსაციონურობის ნიალამიდთან

რეზიუმე

სინтეზირებული იI ჯგუფის ლითონთა (Mg, Ca, Sr, Ba) კომპლქსნაერეტუბი ნიალამიდთან საერთო ფორმულით  $M(NdA)_2 X_2$  ( $X = Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NCS^-$ ,  $1/2SO_4^{2-}$ ). შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. ჩატარებულია პროცენტურული კელუვა. შესწავლილია Ⅱ ჯგუფის ლითონებთან ნიალამიდის კომპლქსურმოქმნა წყალჩნარებში. განსაზღვრულია მათი მდგრადობის მუდმივები.

## COMPLEX COMPOUNDS OF II GROUP METALS WITH NIALAMID

### S u m m a r y

Complex compounds of II group metals (Mg, Ca, Sr, Ba) with nialamid and general formula  $M(NdA)_2X_2$  ( $X - Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NCS^-$ ,  $1/2SO_4^{2-}$ ) have been synthesized. Some of their physico-chemical properties have been studied.

Complexing of nialamid with II group metals in the water solutions has been studied by potentiometric method. Stability constants of nialamid compounds have been determined.

### СОБЫТИЯ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. -В. С. Балабуха, Л. М. Разбатная, Н. О. Разумовская, Л. И. Тихонова. Проблема выведения из организма долгоживущих радиоактивных изотопов. Госатомиздат, 1962.
2. U. Schwarzenbach. Analit. Chim., 1960, v. 32, 1, p. 6.
3. G. Tsintsadze, M. Tskitishvili, N. Zhorzhiani, I. Beshkenadze. Proc. of the Georg. Acad. of Sci., 2003, 29, 3-4, p. 185-189.
4. К. Б. Яцумирский, В. П. Васильев. Константы нестабильности комплексов. соед. М.: Изд. АН СССР, 1959, 33 с.
5. Ц. Н. Жемчевская, И. И. Черняев. Химия комплексных соединений. М.: Высшая школа, 1966, 194 с.
6. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. М.-Л.: Химия, 1960, 560 с.

ა. გველავილი, ა. კოჭაიძევილი, გ. კვიციანი, ნ. შორეოლიანი,  
ი. ბერგენაძე, გ. ამირხანავილი, გ. ცემოვილი

## გიოლიგადევათან ლითონთა გიოპოლიტიკიული ნართების ძვლევა

ზიოლითონთა სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსნაერუტების სინთეზს და შეცწავლას უკანასკნელ ხასიათურიებული ფურადევბა ეომომა. კომპლექსნაერუტები ირი სხვადასხვა ორგანული ლიგანდის არსებობამ შეიძლება გამოიყენოს მათთა არამარტო ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური თვისებების შეცვლა, არამედ შეცვალოს ცენტრალურ იონთა ბმის ხასიათი, ლიგანდითა ურთიერთებებისა, კომპლექსის მდგრადობა, ნაეროთა სტრუქტურა. გარდა ამისა, ბიოლითონისა და ბიოლოგანდის შემცველ ნაეროებს უნარი აქცით აქტიურად იმოქმედონ ცოცხალი ორგანიზმის ზრდა-განვითარებაში ხელი შეუწყონ მათ მაღალ პროდუქტულობასა და დაავადების მიმართ მდგრადობას.

ჩვენს მიერ სინთეზირებულია ნაეროები ბიოლითონებთან, რომელიც შეიცვენ რო სხვადასხვა სამკურნალო პრეპარატს საერთო ფორმულით  $M\text{-MetA}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , სადაც  $M = \text{Mn, Co, Fe, Cu, Zn, Ca, Mg, Met}$  და  $A^-$  - მეორენინის ( $\text{MetH}$ ) და სულფანილამიდის ( $\text{AH}$ ) დეპროტონირებული მოლეკულებია, შესაბამისად,  $\text{AH}$  - სულფადიმეზინი ( $\text{SH}$ ), ნორსულფაზოლი ( $\text{NH}$ ), სულფადიმეტოფინი ( $\text{FH}$ ) და სულფაპირიდიზინი ( $\text{RH}$ );  $n=2-10,5$ , ისინ ძირითადად შეცვლილია სხარებში [1].

წინამდებარე შრომაში მოყვანილია ზემოთ აღნიშნულ ნაეროთთა თერმოფრა-ფიული, სპექტროსკოპიული და ბიოლოგიური აქტივობის კვლევის შედეგები.

ნაეროთთა ორგანოგრაფიული ყლევეა ჩატარდა უნგრული ტიპის დერივატოგრაფზე, ორგანოგრამები ხასიათდებიან ენდო და ექტოფენეტებით. შესაბამისი ეფუქ-ტები ჩანს  $\text{DTG}$  მრავალებზეც. ორგანული დაშლის ხასიათი ერთ-ტიპურია და არ არის დამოკიდებული სულფანილამილის ბუნებზე. კველა შემთხვევაში თერმოლიში მიმდინარეობს რო საფუქსურა:

1. დეპიდრატაცია ( $\text{ენდოფენეტებზე}$ ), რომელიც თავის მხრივ მიდის რო სხვადასხვა ტემპერატურაზე  $\sim 80-130^\circ\text{C}$  და  $145-235^\circ\text{C}$ , რაც შესაბამება კრისტალიზაციური და კოორდინაციული წყლის დაკარგვის შესაბამისად;

2. ორგანული ნაწილის დაკანგვა ( $\text{ეგზოტერმულ ეფუქტებზე}$ ), რომელიც აგრეთვე რო სხვადასხვა ტემპერატურაზე მიმდინარეობს:  $\sim 280-500^\circ\text{C}$  და  $600-750^\circ\text{C}$ -ზე. პირველად იუანგება მეორონინი, ხლორი შემდგომ სულფანილამიდის მოლეკულა. დეპიდრატაციისა და მეორონინის მოლეკულის მოცილებისთვალი რჩება ნაეროთი  $\text{MA}^-$  ეს, კი იმის მაჩვენებელია, რომ სულფანილამიდი უფრო მტკიცებულის წარმოქმნის ლითონთან, ვიდრე მეორონინი. ორგანულიშის საბოლოო დაშლის პროდუქტებია შესაბამის ლითონთა ოქსიდები.

შეთორინისა და სულფანილამიდის შემცველ ლითონთა კოორდინაციულ ნაეროებში ლიგანდითა კოორდინირების წესის დადგენის მიზნით შესწავლილ იქნა ნაეროთთა შთანთქმის ი.წ. სპექტრები ( $400-4000 \text{ см}^{-1}$ ). ნიმუშები დამზადებულია

ଲୋଗାନ୍ଦାମ ପ୍ରକଟିପାନ୍ତିଲୁହି ଫ୍ରେଶ୍‌ପ୍ରେସ୍ ଏବଂ ସିନ୍ଥିର୍ଜ୍‌ପ୍ରେସ୍ (ସିନ୍ଥିର୍ଜ୍-ପ୍ରେସ୍  
M-MetA-nH<sub>2</sub>O ରୂପରେ ନ୍ୟୁର୍ମୁଖୀତିରେ)

$\delta$ (N-H)	CuMetF	CoMetF	FeMetF	ZnMetF	MnMetF	MgMetF	FH	Meth
$\nu_{as}(NH_2)$	3360	3370	3360	3352	3360	3360	3460	3420
$\nu_s(NH_2)$	3250	3265	3240	3250	3240	3240	3360	3325
$\delta(NH_2)$	1520	1550	1550	1550	1550	1550	1617	1635
$\nu_{as}(COO)$	1480	1500	1500	1500	1500	1500	-	1550
$\nu_s(CO)$	1330	1345	1345	1335	1345	1345	-	1420
$\delta(C-O)$	1235	1240	1230	1230	1230	1255	-	1340
$\nu(M-O)$	425	455	420	475	420	420	-	-
$\nu(M-N)$	560	555	547	545	570	547	-	-
$\nu(M-N)-SO_3-N-R$	3150	3185	3170	3150	3140	3140	3245	-
$\nu_{as}(SO_3)$	1300	1270	1280	1290	1285	1280	1345	-
$\nu_s(SO_3)$	1180	1180	1170	1180	1170	1170	1115	-
$\delta(SO_3)$	580	580	572	570	570	570	570	-
$\nu(S-N)$	730	730	725	727	725	727	845	-
$\nu(\text{C}_6\text{H}_4-\text{N})$	623	600	630	647	630	630	725	-
$\nu(M-O) H_2O$	855	862	845	845	845	845	-	-

როგორც ცხრ. 1-დან ჩანს, კარბოქსილის ჯუფის  $C=O$  სიტკირე  $\nu(-COO^-)$  კომპლექსში გადანაცვლებულია მათი მცირე მნიშვნელობისკენ, კერძოდ  $\Delta\nu_{as}$   $50-70\text{ cm}^{-1}$ , ხოლო  $\Delta\nu_{as} = 75-90\text{ cm}^{-1}$ , რაც მიუჰითებს კომპლექსში კარბოქსილის ჯუფის დეპროტონირებაზე.  $420-475\text{ cm}^{-1}$ -ის ფარგლებში  $\nu(M-O)-\nu$  სიხშირის გაზინა კომპლექსში მიუჰითებს იმაზე, რომ ბმა ლითონთან ხორციელდება კარბოქსილის ჯუფის უანგებადის არომათ.

Հայ Ցեղեցին սալուգանուրամուգքին, այ ցողը լատի թոնին բնակչության մասին հայության մասին պատճենագիրը կազմված է 115-120 մետր՝ հայ մասին պատճենագիրը՝ 120-125 մետր։ Հայ առաջարկության մասին պատճենագիրը կազմված է 115-120 մետր՝ հայ մասին պատճենագիրը՝ 120-125 մետր։

აღმართ, წყლის მოლეკულები ლითონთან ბჟველია როგორც კორტდინა-  
ციულად, ასევე ქრისტალზეც ციურადაც. ამის დამადასტურებელია შრანტშმის ი.წ.  
სპექტრულებში  $v(\text{H}-\text{O})$ -ს სიხშირეების გაჩენა 845-862  $\text{cm}^{-1}$ -ის უბანში  
(კორტდინაციული) და  $v(\text{OH})$ -ს სიხშირეების გაჩენა 3455-3460  $\text{cm}^{-1}$ -ის უბანში.

ამრიგად შეიძლება დავასკენათ, რომ Cu, Co, Fe, Zn და Ca-ის ნაერთებში ორივე ლიგანდი შეიძასთერულია, ამედავნებენ ბიდენტატურობას და შეგაფოპლექს წარმოქმნას. Mn და Mg-ის შემთხვევაში შეიძლება ვიტიქროვთ, რომ მეტიონინი შეიძასთერომია, ხოლო სულფანილამიდი გარესტერომი იშყოლება, ე. ი. აქცეს სერო აგენტულება  $[M\text{-Met(H}_2\text{O)}_4]\text{-A}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .



ჩევროვის ინტერესმოცულებული არ იყო ისეთი ნაერთების კვლევა, რომელიც შემიძლივი გამოიყენება ჩევროვის სახით, რომელიც ერთდროულად შეიცავდა სამივე კომპონენტს და იმათვეა, ამ მიზნით გამოიყენება ჩევროვის მიერ სინთეზირებული ნაერთები საერთო ფორმულით  $M\text{-MetF}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , სადაც  $M = \text{Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu, F}$  - სულფადიმეტროქსინია. პრემიუმ სების შემადგენლობაში შეცვანილ იქნა მათ საფუძველზე შედგენილი ბიოსტიმულატორები. სამუნიკარო-საწარმოო ცდის დაწყებამდე ჩატარდა სარეკონსტრუქციის ცდა, რომლის მიზანსაც შედევნიდა ულუფაში 0,5 და 1%-ის რაოდენობით მინერალური დანამატის ზეგავლენის დადგენა ფრინველის განმრთელობაში.

ცდაშე ზორებულერინარულმა დაკირვებამ გვიჩვნა, რომ საცდელი ჯულუბის ფრინველები უფრო მეტი სიცოცხლისუნარიანობით გამოირჩეოდნენ. ცდის პერიოდში დაცემასა და დაავალებას ადგილი არ ჰქონდა, რამაც საფუძველი მოგვეპა ჩაგვატარებინა სამუნიკარო-საწარმოო ცდა. დაკიმბლევებით და გვუფი: I და III - საკონტროლო, II და IV - საცდელი. პირველი 10 ცდის განმაღლობაში როჩივა ჯულუბის ფრინველები ერთი და იგივე საცეციო იუველორდნენ, შემდეგ კი II და IV საცდელ ჯულუბს ემატებოდა 0,27% ბიოსტიმულატორი, ზემოაღნინებული შედევნილობის ლითონთა კომპლექსების ნარევის სახით.

დადგინდა, რომ საკონტროლო საცდელი ჯულუბის წიწილების ცოცხალი მასის მატება შეადგენდა 9,2 და 12,1%-ს. ახალი ბიოცორიდინაციული დანამატის უფრო სრულყოფილად შესწავლის მიზნით ცდის ბოლოს ჩატარდა სისხლის მორიფილობის შედევნილობის გამოკვლევა, რითაც დადგინდა, რომ პერიოდობინის კრიოსტატურის და ლუციოპიტების ჩატარებობა როჩივა ჯულუბის წიწილების ფრინველების ნორმის ფარგლებში იმუშავდოდა.

ამტივად,  $M\text{-MetF}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ -ის ტაბს ბიოცორიდინაციული ნაერთების შემცველი დანამატის ფრინველის საცეციო შეტანა უარყოფით გვლენას არ ახდენს ფრინველის განმრთელობაზე, პირიქით საგრძნობლად ზრდის ცოცხალი მასის ნამატს და შეიძლება გამოკვენებულ იქნას ფრინველის საკვებშე დანამატად, ულუფის კონცენტრაციული ნაწილის 0,27%-ის რაოდენობით.

საქართველოს მეცნიერებლითა აღდევთოს პ. შედევნილობის სახ.

ფასული და ისტორიული ქმნას მისაღებული

შემთხვევა 10.10.2001

А. Е. ШВЕЛАПВИЛИ, А. В. КОЗМАНИШВИЛИ,  
М. Г. КВИЦИАНИ, Н. Б. ЖОРЖОЛИАНИ, И. А. БЕШКЕНАДЗЕ,  
К. В. АМИРХАНАШВИЛИ, М. Г. ცКИТИШВИЛИ

## ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С БИОЛИГАНДАМИ

Р е з у м е

Синтезированы смешанные комплексные соединения с общей формулой  $M\text{-MetA}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $M = \text{Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu, Ca}$ ;  $\text{Met}^-$  и  $\text{A}$  - дейпротонированные молекулы метионина и сульфаниламидов (сульфадимезина, порсульфазола, сульфадиметоксина и сульфапиридазина).

Проведены термографическое и ИК - спектроскопическое исследование.

Изучением биологической активности установлено, что введение в виде добавок в комбикорм птиц биостимуляторов на основе вышеуказанных соединений вызывает повышение живой массы.



A. SHVELESHVILI, A. KOZMANISHVILI, M. KVITSIANI,  
N. ZHORZHOLIANI, I. BESHKENADZE,  
K. AMIRKHANASHVILI, M. TSKITISHVILI

## STUDY OF COORDINATION COMPOUNDS OF METALS WITH BIO-LIGANDS

### Summary

Complex compounds of general formula  $M \cdot MetA \cdot nH_2O$ , where  $M = Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu, Ca$ ;  $Met^-$  and  $A^-$  are deprotonized molecules of methionin and sulphanilamide (sulphadimezin, norsulphasol, sulphadimeoxyn and sulphapiridazin) are synthesized. The thermographic and UR-spectroscopic investigations have been carried out.

Studies of biological activity have proved that the introduction of biostimulators prepared on the basis of the above-stated coordination compounds into the poultry fodder increases the live-mass.

### ЛІТЕРАТУРА - REFERENCES

1. ა. შველაშვილი, ა. კოზმანიშვილი, გ. ცქიტიშვილი, გ. კვიციანი, ნ. ჯორჯობაძე, თ. მიგავა. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სექტია, 1994-95, ტ. 20-21, 1-4, გვ. 9.
2. ა. შველაშვილი, ა. ბერებაძე, ნ. ჯორჯოლიანი, გ. ცქიტიშვილი, კ ზედულაშვილი, თ. წერტილაძე. ლ. გოგუა. საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სექტია, 2000, ტ. 26, 3-4, გვ. 24.
3. ა. შველაშვილი, ა. კოზმანიშვილი, ი. ბერებაძე, გ. ცქიტიშვილი, ნ. ჯორჯოლიანი, ნ. მიგავა. სავტორო ბიულეტენი, 1997, 5 (14), გვ. 5.
4. ა. შველაშვილი, ა. კოზმანიშვილი, ი. ბერებაძე, გ. ცქიტიშვილი, ნ. ჯორჯოლიანი, ნ. მიგავა. სავტორო ბიულეტენი, 1997, 1 (10), გვ. 7.
5. ა. შველაშვილი, ი. ბერებაძე, გ. ცქიტიშვილი, ნ. ჯორჯოლიანი, კ ზედულაშვილი, თ. წერტილაძე, თ. სვანიძე გ. თავდევიძე, რ. ცისკრიშვილი, თ. საფარიძე, საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმიის სექტია, 2001, 27, 1-2, გვ. 19.
6. თოკათაროვ ა. ბ. Микроэлементы в биологии и их применение в медицине и в сельском хозяйстве. Фрунзе: Илим, 1986, т. 3, 212 с.

Р. Д. ГИГАУРИ, Н. Г. ПАРЕШИШВИЛИ,  
Н. З. РОБАКИДЗЕ, Л. К. СИХАРУЛИДЗЕ

## СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АРСЕНАТА СВИНЦА (II) НА БАЗЕ ОТХОДОВ РАФИНИРОВАНИЯ БЕЛОГО МЫШЬЯКА

Мышьяк – одно из основных природных богатств нашей страны [1-3]. Крупное по запасам и уникальное по качеству и химическому составу [4, 5] Лухунское (Рача, Амбролаурский район) месторождение реалыгара ( $\text{As}_2\text{S}_3$ )-аурипигментных ( $\text{As}_4\text{S}_6$ ) руд единственное, из которого до 90-х годов получали металлический мышьяк и мышьякосодержащие соединения высокой чистоты. Содержание доминантного элемента в местной руде колеблется в широких пределах – от единицы до 30%, реже более, составляя в среднем по всему месторождению 7,54%. И это тогда, когда в разных странах (в США, например) мышьяк и его продукты превращения получают, как правило, из отходов производства цветных и благородных металлов, в которых содержание этого элемента не превышает 3% [6, 7].

Лухунское месторождение разрабатывается с 1933 года и является сырьевой базой действующего Рачинского горно-химического завода (РГХЗ). Естественно, для производства мышьяковистого ангидрида высокой чистоты наиболее подходящей является мышьяковая руда, содержащая наименьшее количество примесей. Именно таким требованиям удовлетворяет мышьякосодержащий концентрат Лухунского месторождения, окислительно-восстановительным обжигом которого на РГХЗ получают технический белый мышьяк с 88-97%-ным содержанием основного вещества. С целью повышения качества последний заново перерабатывают в рафинировочных печах методом сублимации при 500-600°C [8].

Чтобы получить мышьяковистый ангидрид требуемой чистоты – с 99,5%-ным содержанием основного вещества – необходимо двойное рафинирование, после чего огарок, содержащий до 5%  $\text{As}_2\text{O}_3$  – по регламенту [8], поменяют, как правило, на открытой площадке предприятия, что становится причиной загрязнения окружающей среды. Для предотвращения этого необходимо его захоронение в специальных могильниках.

С другой стороны, изыскание новых областей применения мышьяка и его соединений в ряде отраслей хозяйства, а также усовершенствование уже известных методов получения этих веществ, может открыть новые пути использования мышьякосодержащих отходов и тем самым сократить количество вредных веществ, требующих дорогостоящего спецзахоронения.

Цель настоящей работы – разработать способ обезвреживания мышьяк-содержащих отходов – огарков рафинирования технического белого

мышьяка на РГХЗ, полученного окислительно-восстановительным обжигом местной реальгаро-аурипигментной руды, и использовать их (огарки) в качестве исходного материала для получения товарной продукции.

Отнюдь не случайно наше внимание было остановлено на получении оксоарсената (V) свинца (II), как наиболее перспективного препарата для использования в ветеринарной практике. Дело в том, что мышьяковистый свинец (II), подобно гидроарсенату (V) олова (II) [9, 10], является отличным антагельминтом, – его 0,4 г является эффективной дозой при мониезиозе ягнят [11].

Исходя из поставленной цели, в качестве исходных веществ были использованы: огарки обжига (две пробы) технического белого мышьяка на РГХЗ, содержащие 6,64 и 9,89% мышьяка, соответственно (по регламенту [8], эти данные не должны превышать 5%); высшие одноатомные спирты ( $R \geq Am$ ) алифатического ряда квалификации "ч"; оксид свинца (II, IV) марки "ч" (ТУ 6-09-1568-77), содержащий 91,23%  $Pb_3O_4$ , пересчитанный на массовую долю свинца.

Ранее [12] нами было показано, что отходы обжига концентратов цветных и благородных металлов, в том числе и собственно мышьяковых руд, мышьяк, в основном, содержит в виде белого мышьяка и только 2-3% всего этого элемента приходится на арсениты (III) и арсенаты (V) разных металлов. Ввиду того, что из мышьяка содержащих соединений метрификации со спиртами подвергаются только оксиды мышьяка (III, V) и соответствующие им кислоты [13], с целью максимального использования мышьяка для получения триалкиларсенитов, к исходным отходам предварительно добавляли минеральные кислоты, а реакцию проводили в тех же условиях, как при непосредственном взаимодействии белого мышьяка со спиртами [12]. Оказалось, что выход эфиров мышьяковистой кислоты и, следовательно, степень извлечения мышьяка из назанных отходов, содержащих As в оксоформах нахождения, зависит от количества добавляемой кислоты, т.е. от pH среды. Наиболее хорошие результаты достигаются при использовании серной кислоты. Было установлено, что оптимальное количество добавляемой кислоты является 2-3 мл концентрированной ( $d=1,84$ ) серной кислоты на 100 г отхода и 20-30 мл воды (pH пульпы в этом случае колеблется в пределах 3-4).

Как оказалось, обработкой отходов рафинирования белого мышьяка, вернее – огарков при присутствии минимального количества серной кислоты, высшими одноатомными спиртами As почти количественно извлекаются в виде триалкиларсенитов. Цель достигается, по-видимому, реакцией, протекающей по следующей общей схеме:



где  $R = C_5H_{11}$ , изо- $C_5H_{11}$  или  $C_6H_{13}$ . И только 1-2% всего мышьяка переходит в состав соответствующих триалкиларсенатов согласно уравнению:





Поскольку для реакции спирты берутся значительно больше по сравнению со стехиометрией, для концентрирования триалкилфталоэфирасульфатов растворе и, следовательно, для ускорения процесса осаждения мышьяк(III) в виде твердой фазы, часть спирта — экстрагента, до обработки окислителем, отгоняют при обычном давлении, чтобы содержание доминантного элемента достигло 10-20% массы экстракта. Последний оказался отличным исходным материалом для синтеза полного арсената (V) свинца (II). Так, выяснилось, что обработкой спиртовых экстрактов эквивалентными количествами оксида свинца (II, IV) и последующим разложением разбавленной (6%-ной) перекисью водорода мышьяк количественно осаждается в виде оксоарсената (V) свинца (II), т.е. протекает окисительно-восстановительный процесс. Суммарная реакция образования целевого продукта, как выясняется, такова:



В табл. 1 приведены загрузка исходных соединений и выход рафинатов, из которых следует, что степень извлечения исследуемого элемента почти не зависит от состава и строения спирта-экстрагента, — во всех случаях содержание мышьяка в рафинатах не превышает 0,7%. В табл. 2 даны результаты химического анализа экстрактов, полученных после концентрирования эфиров мышьяковистой кислоты отгонкой части избыточного количества растворителя, а в табл. 3 приведена загрузка исходных соединений для получения конечного продукта с указанием выходов последнего. Эти данные отчетливо показывают, что и выход целевого продукта не зависит от состава экстракта, — окисление мышьяка (III) оксидом свинца (II, IV) и перекисью водорода протекает до конца, если реагирующие вещества взяты в эквивалентных количествах и скрупулезно защищены все необходимые условия синтеза.

Таким образом, нами впервые показано, что из отходов рафинирования белого мышьяка, вернее — из огарка обжига технического мышьяковистого ангидрида As удовлетворительно извлекается в виде эфиров мышьяковистой кислоты высшими одноатомными спиртами ROH, где R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> или C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, если экстракт окисляется оксидом свинца (II, IV), и реакционную массу разложить разбавленной перекисью водорода.

Таблица 1

Загрузка исходных соединений и выход рафинатов при извлечении мышьяка

№	Загрузка исходных соединений					Выход рафинатов	
	Отходы		ROH			конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , мл	содерж. As, %
	г	содерж. As, %	R	г	моль		
1	200	6,64	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	300	3,409	40	0,57
2	200	6,64	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	300	3,409	40	0,63
3	300	6,64	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	450	5,114	60	0,71
4	200	9,89	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	300	3,409	40	0,46
5	200	9,89	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	300	3,409	40	0,49
6	150	9,89	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	350	3,431	30	0,44

Экстракты, полученные после отгонки части спирта, и результаты химического анализа

№ экстракта п.п.	I	II	III	IV	V	VI
Г	96,3	84,7	103,5	135,0	128,8	110,6
содерж. As, %	12,36	14,00	16,98	13,96	14,50	12,69

Таблица 3

Загрузка исходных соединений и выход арсената (V) свинца (II)

№	Для реакции взяты						Выход Pb <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>			
	Спиртовый (ROH) экстракт			Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>					
	R	t	содерж. As, %	г	моль	г	моль	г	моль	
1	C <sub>2</sub> H <sub>11</sub>	64,4	12,36	39,9	0,053	60,0	0,106	47,0	0,052	98,6
2	изо-C <sub>2</sub> H <sub>11</sub>	71,5	14,00	50,1	0,067	65,0	0,115	59,4	0,066	99,0
3	изо-C <sub>3</sub> H <sub>11</sub>	88,7	16,98	75,4	0,100	113,3	0,200	89,7	0,010	99,4
4	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	102,0	13,96	71,4	0,095	107,6	0,190	84,5	0,094	99,0
5	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	93,3	14,50	67,7	0,090	100,0	0,176	79,2	0,088	97,5
6	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	52,7	12,69	33,6	0,045	50,0	0,088	39,3	0,044	97,7

### Экспериментальная часть

Необходимые отходы – огарки рафинации технического белого мышьяка были завезены на кафедру неорганической химии ТГУ в 1990 году, когда это предприятие функционировало с полной нагрузкой. В них, спиртовых экстрактах, а также в конечном продукте мышьяк определяли по методу Эвинса [13].

#### Получение арсената (V) свинца (II).

**Пример 1.** В полилитровой круглодонной колбе с насадкой Дина-Старка и обратным холодильником 5 часов умеренно кипятили смесь, состоящую из 200 г огарка рафинации технического белого мышьяка, содержащего 6,64% As, 40 мл воды, 4 мл концентрированной (d 1,84) серной кислоты и 300 г амилового спирта. В результате реакции выделилось 44,3 мл (I) воды, что составляет ~99% от теоретического. После охлаждения содержимое колбы отфильтровывали в колбе Арбузова с помощью вакуумводоструйного насоса. Осадок промывали 3 раза н-амиловым спиртом, общим объемом 50 мл. Содержание мышьяка в последнем (после полной осушки) составляет 0,57%.

Из фильтрата значительную часть спирта отгоняли. Содержание мышьяка в оставшемся экстракте, общее количество которого – 96,3 г, оказалось 12,36%.

С целью получения арсената свинца (II) в 250 мл колбу Эрленмейера, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой, к 64,4 г экстракта добавляли 39,9 г оксида свинца (II, IV) и через 0,5 часовое



интенсивное помешивание (магнитная мешалка) реакционную массу разлагали медленным прибавлением 60 г 6%-ной перекиси водорода. Для завершения окислительно-восстановительной реакции содержимое колбы нагревали при интенсивном перемешивании в интервале 50-65°C, дополнительно добавляли 50 мл воды и оставляли на ночь с целью получения кристаллической формы. На другой день водно-спиртовой слой отделяли декантацией, осадок отфильтровывали, тщательно промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при 50°C до постоянной массы. Получили 47,0 г арсената (V) свинца (II) в виде бело-сероватого мелкокристаллического вещества, что составляет 98,6% от теоретического. Проба не содержала кристаллизационную воду. Найдено, %: As 16,91. Pb<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Вычислено, %: As 16,68.

**Опыты 2-6** (см. табл. 1-3) осуществляют аналогично примеру 1. Применение других алифатических спиртов для этих же целей, по нашему мнению, нецелесообразно, поскольку бутиловый и другие низкокипящие спирты ( $R \rightarrow Bu$ ) в этих условиях лишь частично взаимодействуют с мышьяковистым ангидридом с образованием эфиров мышьяковистой кислоты, а более высшие спирты, чем гексиловый, хотя количественно извлекают мышьяк, однако сами являются дорогостоящими и труднодоступными.

Тбилисский государственный университет  
им. Ив. Джавахишвили

Поступило 12.08.2002

რ. ბიბეური, ნ. ვარეზიშვილი, ნ. რობაძიძე, ლ. სიხარულიძე

### ტყვიის(II) არსენატის მიღების ხარები თეთრი დარიჯეანის რაცინირების ნარჩენების გაზახება

რ ე ზ ი უ მ ე

დამუშავებულია თეთრი დარიშხანის რაფინირების ნარჩენების გაუცნებლობის ახალი ხერხი. ნაწევნებია, რომ ჟესაბამისი ნამწვიდან, თუ იგი დარიშხანს ოქსინაცირების სახით შეიცავს, As(III) მაქსიმალურად გამოიწვლილება მაღალი რიგის ერთატომიანი სპირტებით გოგირდმუავას თანაობისას (სუსპენზიის pH 3-4) ასეოტრომული შრობის მეთოდით დაფენილია, რომ ექსტრაქტი წარმოადგენს საუკეთესო გამოსავალ მასალას ტყვიის(II) არსენატის(V) მისაღებად. მიზნობრივი პროდუქტი თითქოს ჩაოდენობრივი გამოსავლიანობით მიიღება სპირტულ ექსტრაქტზე ტყვიის(II, IV) ოქსიდის მოქმედებითა და განზავებული წყალბადის პეროქსიდით. შემდგომი დაუანგერით საბოლოო პროდუქტის გამოსავლიანობა არ არის დამოკიდებული სპირტული ექსტრაქტის შედენილობა-აღნაგობაზე.

## A METHOD OF PRODUCTION OF LEAD (II) ARSENATE ON THE BASIS OF WASTES OF WHITE ARSENIC REFINING

### Summary

A new method of neutralization of wastes of refining white arsenic containing a dominant element in the form of oxy-compounds has been developed. It is shown that from the corresponding skim maximum yield of As (III) can be obtained in the presence of higher monoatom alcohols ( $R \geq Am$ ) and sulphuric acid (suspension pH=3-4) by means of azeotropic drying. It was established that the extract is an excellent starting material to produce lead (II) arsenate (V) – the desired product with nearly a quantitative yield is obtained by treatment of a arsenic-containing alcoholic solution with lead oxide (II,IV) followed by decomposition with diluted hydrogen peroxide. The yield of the latter does not depend on the alcohol-extractant composition and structure.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ – REFERENCES

1. Я. П. Мосешвили, Г. М. Джохадзе. Труды ТГУ, 1968, т. 126, с. 19-23.
2. Г. М. Джохадзе. Труды ТГУ, 1973, т. А6-7 (149-150), с. 161-164.
3. Минеральные ресурсы ССР Грузии. Под общей редакцией С. А. Гозабрелидзе. Тифлис: Техника и Шрома, 1933, с. 715-724.
4. Н. Ш. Цхакая. Мышьяк. Сборник докладов Всесоюзного совещания Перспективы развития в десятой пятилетке производства мышьяка и его соединений, в том числе особо чистых. Тбилиси, 1978, с. 3-18.
5. Ю. М. Казак. Там же, с. 70-72.
6. А. Н. Генварский. Производство мышьяка. М.: ОНТИ, 1936, 63 с.
7. В. Г. Рукиладзе. Мышьяк. М.: Металлургия, 1969, 189 с.
8. Технологический регламент №12 производства белого мышьяка. Срок действия: постоянный (фонд РГХЗ), Урави, 1982, 13 с.
9. Г. И. Годердзишвили. Эффективность мышьяковистого олова при тицинезиозе овец. В кн.: Достижения ветеринарной гельминтологии – в практику. Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1971, с. 40-45.
10. В. И. Нанобашвили. Там же, с. 71-80.
11. Н. В. Демидов. Там же, с. 25.
12. Р.Д. Гигаури, Н.И. Гургенидзе, Е.С. Вачнадзе, Н.Ш. Гигаури. Сообщ. АН ГССР, 1988, 130, 3, с. 553-556.
13. Р.Х. Фрейдлина. Систематические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1945, 1890 с.

УДК 546.3

Р. Г. ТУШУРАШВІЛИ, Н. М. ЧІКВАЙДЗЕ,  
М. И. МАМАРДАШВІЛИ, Н. А. АСЛАНИШВІЛИ

## ІЗВЛЕЧЕННІ ІОНІВ МЕДІ(ІІ) ІЗ ВОДНИХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ІОНООБМЕННИМ МЕТОДОМ

На сегодняшний день вопросы очистки сточных вод (СВ) приобретают все большее значение. Применяемые способы очистки СВ от ионов тяжелых металлов, такие как реагентные, электрохимические, радиационно-химические и др., характеризуются рядом недостатков, которые связаны с высокими энергетическими затратами, а также в основном осаждением металлов в виде гидратов окислов.

За последние годы ионообменные смолы получили широкое распространение среди методов, используемых для извлечения вредных примесей из производственных СВ, для разделения веществ в растворах и т.д. Надо отметить, что ионообменный метод оказался пригодным и для извлечения из производственных СВ ионов железа, хрома и других металлов. С этой целью использовались обычные сульфокатиониты, такие как КУ-1 и КУ-2. Известно так же, что эти катиониты применяются и для улавливания никеля, кобальта [1,2].

Исходя из вышесказанного, а также учитывая особую актуальность очистки СВ Маднусульского и Уравского месторождений от ионов меди (ІІ) и ионов мышьяка, нами были проведены работы по очистке СВ от ионов меди (ІІ) и мышьяка (ІІІ) реагентным и радиационно-химическим методами [3,4].

Надо отметить, что очищенные реагентным методом СВ содержат не более 0,1 мг/л ионов металлов, что соответствует установленной предельно допустимой концентрации [5].

Несмотря на то, что используемый в качестве восстановителя гипофосфит натрия эффективно способствует селективному извлечению ионов металлов из СВ, предлагаемый ранее нами метод характеризуется рядом недостатков. Гипофосфит натрия, осаждая металлы, окисляется до фосфатов, загрязняя воду и последующая очистка требует дополнительных расходов, связанных с высокими энергетическими затратами. Также необходимо отметить в настоящее время сравнительно высокую стоимость используемого реагента.

Ионообменный метод дает возможность очистки СВ без дополнительных затрат: кроме того, необходимо отметить, что катионы способны легко регенерироваться и дают возможность их вторичного использования.

С этой целью в работе исследованы процессы извлечения ионов меди (ІІ) из модельных растворов ионообменным методом. Был использован

катионит КУ-2, который представляет собой гранулированный полимер стирола, дивинилбензола с хлорсульфоновой кислотой, который ~~используется~~  
все в воде и электролитах.

В настоящей работе для извлечения ионов меди (II) использовались модельные растворы с различной концентрацией меди (II) и КУ-2. Концентрацию ионов меди (II) определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-14.

Установлено влияние концентрации ионов меди (II), КУ-2 и времени обработки на процесс извлечения меди (II).

Нужно отметить, что при недостаточной концентрации КУ, необходимого для полного ионообменного процесса при различных концентрациях КУ, процесс извлечения меди (II) идет прямолинейно. Как видно из рис. 1, при весовых соотношениях  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{КУ} = 1:7 \div 1:9$  процесс идет с неполным извлечением ионов меди (II), но уже при соотношении более 1:10 наблюдается количественное извлечение меди (II); с дальнейшим ростом концентрации КУ наблюдается стационарное состояние.

Данные по влиянию концентрации меди (II) на процесс извлечения меди (II) при установленном нами оптимальном весовом соотношении  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{КУ} = 1:15$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации меди (II) на процесс извлечения меди  
в системе  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{КУ} = 1:15$

Исходная концентрация $\text{Cu}(\text{II}), \text{г/л} \cdot 10^2$	Время экспозиции, мин	Количество превращенной $\text{Cu}(\text{II}), \text{г/л} \cdot 10^2$	% превращения
64	30	23	36,0
128	30	84	65,6
256	30	197,5	77,2

Как видно, интенсивность ионообменного извлечения меди (II) с увеличением её концентрации растет от 36 до 77%; для концентрации меди (II) от 0,64 г/л до 2,66 г/л. соответственно.

Экспериментальные данные, приведенные на рис. 2, показывают, что при одинаковых весовых соотношениях  $\text{Cu}(\text{II}) : \text{КУ} = 1:15$  рост концентрации меди (II) от 0,64 до 2,66 г/л приводит к увеличению интенсивности процесса извлечения меди, но характер кривых извлечения остается одинаковым. Необходимо отметить, что ионообменный процесс идет до конца (~100%) в течение ~150 минут.

Таким образом, установлены оптимальные условия извлечения ионов меди (II) из модельных растворов, что позволяет при минимальных затратах энергии и реагентов практически полностью извлечь ионы меди (II) из СВ.

В дальнейшем нам представляется более перспективным применение клееных нетканых материалов, полученных радиационно-химическим методом. Применение полученных указанным способом нетканых материалов приводит к увеличению механической прочности на порядок, а

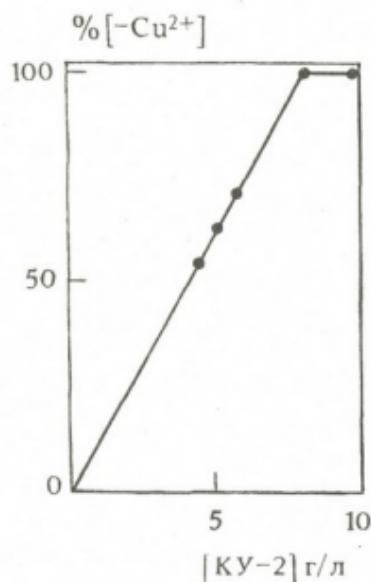


Рис. 1. Зависимость процента превращения Cu (II) от исходной концентрации КУ-2 (исходная концентрация меди (II) - 0,64 г/л)

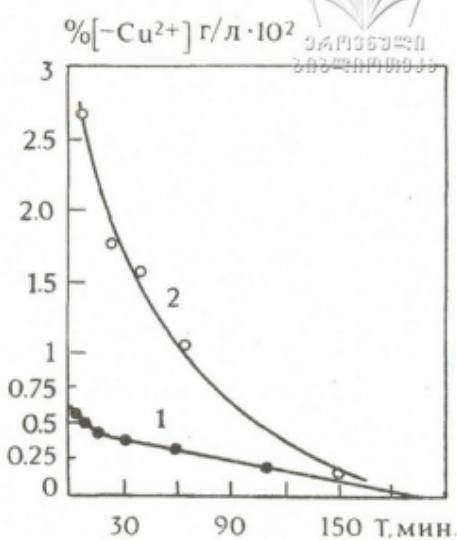


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации ионов меди (II) от времени обработки (весовое соотношение Cu (II):КУ = 1:15). 1 - концентрация меди (II) 0,64 г/л; 2 - концентрация меди (II) 2,66 г/л

обменной емкости в 1.5-2,0 раза, при этом воздухопроницаемость остается высокой. Необходимо также отметить, что главным отличительным свойством является большая развитая поверхность, которая примерно в 100 раз больше, чем для гранулированных ионитов.

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

Поступило 19.05.2003

რ. თუშერქავილი, გ. ჩიქვაძე, გ. მამარდავავილი, გ. ასლანიავილი  
მარილთა ფყალების ნარჩენებიდან სპილენძის (II) იონების გამოყოფა  
იმზითობის გამოყოფით გათოვით

რ ე ჭ ი ჭ ბ ე

მოწოდებულია მოდელური სულფატური სნარებიდან სპილენძის (II) გამოყოფის იმზითობის გათოვით. ჭეშწავლილია სპილენძის (II) და KU-2 კონცენტრაციის გავლენა პროცესის სიჩქარეზე და დადგენილია თანამდებური პირობები.

## THE ION-EXCHANGE METHOD OF COPPER (II) IONS EXTRACTION FROM SALT AQUEOUS SOLUTIONS

### Summary

The ion-exchange method of copper (II) extraction from model sulfate solutions has been proposed. The effect of copper (II) and КУ-2 concentration on the process rate is studied and optimal conditions are established.

### ЛІТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Овсянко Л.М., Куриленко А. И., Капустина И. Б.* Изв. АН БССР, сер. хим., 1971, 4, с. 100-102.
2. *Ермоленко И. Н., Буглов Е. Д., Довгалев С. И.* Изв. АН БССР, сер. хим., 1966, 4, с. 127-129.
3. *Тушурашвили Р. Г., Чиквайдзе Н. М., Панчвицзе М. В., Асланишвили Н. А.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 1997, т. 23, 1-4, с. 56-59.
4. *Мамардешвили М.И., Тушурашвили Р. Г., Бахтадзе И. Г.* Сообщения АН ГССР, 1991, 142, 1, с. 69-71.
5. Правила охраны поверхностных вод, загрязненных сточными водами. М.: Химия, 1975, 260 с.

ს. ს. ს. ს. ს. ს.

მ. ა. ა. ა. ა. ა. ა.

**სამათებულოს მანდისონის აკადემიის გაცე  
ქიმიური მეტების პროცესის შესახული გამოყენების  
საპიროსის განვითარების სამსახურის მიერ გამოყენების  
საპიროსის განვითარების სამსახურის მიერ გამოყენების**

ერთნახვარ საუკუნეშე მეტია, რაც აღმოჩინეს ფოსფატების პოლიმერიზა-  
ციის უნარი, მაგრამ კონდენსირებული ფოსფატების სინთეზი, აგრძელების დად-  
გენა, კლასიფიკაცია, კონდენსაციის პროცესის მართვა შესაძლებელი გახდა მხო-  
ლოდ რამდენიმე ათეული წლის წინ. კვლევის რენტგენოსტრუქტურული და ქრო-  
მატოგრაფიული მეთოდების, ინტრაციონული სპექტროსკოპის, თერმოგრავიმეტ-  
რიის გამოყენებამ კონდენსირებული ფოსფატების აგრძელების დადგენაში დიდ  
წელილი შეიტანა.

ფოსფატების ადამიანი უქსოვარი დროიდან იყენებდა, თუმცა ჯერ არ იყო გა-  
შეიტრაქტი მათი სტრუქტურა, ეს მათ უტილიზაციას სრულიადაც არ უშედიდა  
ხელს. ცნობილი რუსი შეცნიერების მხრით (ივ. ტანანაევი, ვ. პათომინევი და სხვ.) ფოსფატები შედიოდა მე-2-3 საუკუნეებში შექმნილი “ფაიუმის პორტრეტების”  
საცემავების შედგენილობაში, ითვლება, რომ ზოგიერთი სხვა ცნობილი მხატ-  
ვრული ტილური ფოსფატური საღებავებით იქნა შექმნილი. ამამად ფოსფატე-  
ბის, ფრამოდ კა კონდენსირებული ფოსფატების გამოყენების სფეროსა კამაოდ ფარ-  
თოა - როგორც მაცემნტირებელი საშუალებები და თბოფამძლე მასალები - ტექ-  
ნიკის სხვადასხვა დარგები, მაღალეფეტური სასუქები - სოლის მეურნეობაში,  
როგორც გამრეცხი საშუალებები - მრაწველობაში, განსაკუთრებულად მიმშენე-  
ლოვანია მათი გამოყენება, როგორც ლუმინოფორებებისა თანამედროვე ტექნიკის  
სხვადასხვა სფეროში, ასევე კვანტური ელექტროლტექნიკის მასალებად. აღნიშვნის  
ღირსია ფოსფატების საჭარი გამოყენება შედიცინაში.

განსაკუთრებულად საინტერესო და პერსტიქეტიულ მიმართულებად არის  
მინერალი შედარებით ნაკლებად შესწავლილი სამეცნიერო მეტალების ორმა-  
გი კონდენსირებული სინთეზი და კლასიფიკაცია. როგორც აგრძელების დასადგენად, ასევე  
მათი გამოყენების სფეროშის გამოსაცემად.

სამეცნიერო კონდენსირებული ფოსფატების ქიმია შეისწავლებოდა XX  
საუკუნის დამლევს ძირითადად ალუმინისა და იშვიათ მეტალთა მაგალითშე, თუმ-  
ცა სამვალენტრიანი მეტალების ორმაგი კონდენსირებული ნაეროები ფაქტობრი-  
ვად, არც იყო სინტენსიუმებული, გარკვეული გამონაცემის გარდა.

გალიუმის, ინდიუმის, აგრესოვე სკანდიუმის ორმაგი ფოსფატების სინთეზი და  
სისტემატური კლასიფიკაცია აკადემიკოს ივ. ტანანაევის ხელმძღვანელო-  
ბით თავდაპირებულად ნ. კურნაკოვის სახელობის ზოგადი და არაორგანული ქი-  
მითის ინსტრუმეტში, ხოლო გასული საუკუნის 80-იან წლებში ის საქართველოს მეც-  
ნიერებათა აკადემიის რ. აღლაძის სახ. არაორგანული და ელექტროსკოპის ინ-  
სტრუმეტი, სადაც ჩვენ ჩამოვაყალიბეთ ფილტრი, რომლის კვლევის საგანს სწორედ  
ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატების სინთეზი წარმოადგენდა. კვლევებმა შე-



დუეტ გამოიღოდა საერთო შორისობრივი დონის მეცნიერთა ფურადლებაც მიიღეს. პირველად მსოფლიოში მოხდა ფრიად საინტერესო და უნიკალური თეისექტების შემცირებული ხელსფარების [1].

სანდოუმის ფოსფატების საფუძველზე მიღებულია სიცოცხლის შედარებით დონი ხანგრძლივობით გამოიჩინებული მიზარდების დასაფიქსირებელი მატრიცები, მაღალტემპერატურული შექმნებული მასალები, ზეგამტარები, ლუმინოფორები და სხვა საინტერესო მასალები [2].

მრავალწლიანი გამოყვალებების ჩატარების საფუძველზე ჩვენს მიერ სინთეზის ტექნიკი 52-ზე მეტი კონდენსირებული ნაერთის აგებულების და თეისექტების შექმნელის შედეგად დავადგინეთ, რომ მრავალი კონდენსირებული ორმაგი ფოსფატი საინტერესო თეისექტებით გამოიჩინება.

$M^M(P_2O_5)$  ტრიას დონოსფატების, აგრეთვე უნიკალური არაორგანული პოლიმერის  $K_2Ga_2P_8O_{24}$  კალიუმ-გალუმის ციკლოომფატატის სინთეზი ჩაითვალა მიღწევად არაორგანული ქიმიის დარგში და მონაცემების შეტანა მათი სინთეზისა და თეისექტების შესახებ საუნივერსიტეტო სალექციო კურსებში რეკომენდებულ იქნა რეჟისორსა და გერმანიის წამყვანი მეცნიერების მიერ; ხოლო მათი სინთეზის პირობებისა და თეისექტების შესახებ მონაცემების გამოყენება უპრიანი იქნებოდა მაცემენტებელი და შექმნელების მასალების წარმოებისას.

მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტით თანამშრომლობისას ჩატარებულია არაორგანული პოლიმერის  $K_2Ga_2P_8O_{24}$  გამოცდა კატალიზურ აქტიურობაზე, ამ ნაერთის თეისექტები შესწავლილია ნ-ბუტილის სპირტის იმპულსური მეთადონ დეკონდირატაციის მოდულურ რეაქციაში. ჩატარებული გამოცდის საფუძველზე დადგინდა, რომ საერთო კონცენტრაცია 52-65% მორის მეტყველებს. შესწავლილი ნიშვნი შედარებადია აქტიურობის თეალისაზრისით  $BPO_4$ -თან (50%) და აქტიურობით აღემატება ცერილოტურ კატალიზატორს  $NaZr-A$  (32%), რომლის გამოცდაც მსგავს პირობებში ჩატარდა [3]. დადგვნილ იქნა აგრეთვე, რომ რეაქციის პროცესში ტენიანი - რეაფინინგი (C4) კარგად იბოჭებოდა (კაედურიდა) გამოცდის მოელი პერიოდის განმავლობაში. ამრიგად, გალიუმის ორმაგი ციკლოომფატოსფატი საუკეთესო კატალიზატორად გვევლინება რეაფინინგი ნახშირწყალბადების  $C_2-C_6$  დონეზე რიცხოვების მიღების რეაქციებში. ანალოგიური ნაერთი მსგავსი თეისექტებით სინთეზირებულია რებიდიუმ-გალიუმის ციკლოომფატოსფატის სახით, რომელსაც მსგავსი კრისტალური აგებულება და თეისექტები გააჩნია. აღნიშნულ ნაერთებს გააჩნიათ სტრუქტურულად საყმაოდ დიდი, 5,2 Å დიამეტრის ღრუები, რომლებიც მათი აღსაზრენობად გამოყენების შესაძლებლობას იძლევა დაბალმოლიკულური გაშების დასაყიდვად/გამოცალებებისათვის [4].

არანაკლებ საინტერესოა სინთეზირებული გალიუმის ტრიოთოსფატიც  $GaH_2P_2O_{10}(1-2)H_2O$ , რომელსაც მკეთრად გამოხატული იონთმიმოცვლები თეისექტები გააჩნია. სწორედ ამითაც განპირობებული მისი გამოყენების ფართო პერსპექტივები, როგორც არაორგანული იონთმიმოცვლებისა [5].

ანალოგიური შედეგები მიეღილეთ სკანდიუმისონისაც; სინთეზირებულია ორმაგი ციკლოომფატოსფატი  $K_2Sc_2P_8O_{24}$ , რომლის რენტგენოსტრუქტურული მონაცემები მსგავსია შესაბამისი კალიუმ-გალიუმის ორმაგი ციკლოომფატოსფატით [6]. მისი გამოყენების სფეროებიც აგრეთვე ანალოგიურია: როგორც კატალიზატორი და აღსაზრენობა; ხოლო ჩვენს მიერ სინთეზირებული სკანდიუმის მევარი ლიფროსფატის  $ScH_2P_3O_{10}(1-2)H_2O$  გამოყენება, მსგავსად გალიუმის ანალო-



Гошурин Мария Григорьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и технологии неорганических материалов, заведующий кафедрой.

Соавтором и соисполнителем научных работ является Григорьев А.Н., кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и технологии неорганических материалов.

Ученые, участвовавшие в выполнении научных работ: Григорьев А.Н., кандидат химических наук, доцент кафедры физической химии и технологии неорганических материалов.

Научные интересы: физическая химия, химия неорганических материалов, химия фосфора.

Для выполнения работы использованы методы химии и физики, а также методы спектроскопии ИК-спектров, УФ-спектров, Рентгеновской дифракции, термического анализа, а также методы количественного определения компонентов на основе химических реакций.

Результаты работы показывают, что полученные фосфаты трехвалентного галлия и поливалентного галлия обладают высокими физико-химическими свойствами и могут быть использованы в различных областях промышленности и науки.

Изложено впервые в работе № 1645 от 23.06.2003

6. Агаджанян С.А., Абасов А.Н., Григорьев А.Н. Описание и исследование фосфатов трехвалентного галлия. № 1645 от 23.06.2003

## М. А. АВАЛИАНИ

### К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТОВ ТРЕХВАЛЕНТНЫХ И ПОЛИВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

#### Р е з у м е

Конденсированные фосфаты многовалентных металлов обладают рядом ценных свойств, что объясняет перспективы их применения.

В обзорной статье приводятся данные о применении конденсированных фосфатов трёхвалентных металлов. Термическая устойчивость, высокое содержание фосфора - эти предпосылки обусловили их применение в качестве сырьевых компонентов при производстве фосфатных стекол; использование кристаллических и стеклообразных ультрафосфатов в квантовой электронике предопределены их специфическими свойствами.

Описаны свойства синтезированных ранее конденсированных фосфатов  $GaH_2P_3O_{10}(1-2)H_2O$ ,  $K_2Ga_2P_8O_{24}$ , а также некоторых двойных соединений индия и скандия и рассмотрены перспективы областей их применения.

Особо отмечен вклад в изучение химии фосфора академика И.В. Тананаева и Н.Н. Чудиновой.

# ON APPLICATION OF CONDENSED PHOSPHATES OF THREE- AND POLYVALENT METALS

## S u m m a r y

Condensed phosphates of multivalent metals have a number of valuable properties, which explains the prospects of their application.

In the overview the data on application of condensed phosphates of three-valent metals are given. Thermal stability, high phosphorus content are the prerequisites that determined their application as raw materials in production of phosphate glasses. The use of crystalline and glass-like ultraphosphates in quantum electronics is determined by their specific properties.

The properties of the previously synthesized condensed phosphates  $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(1-2)\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{P}_8\text{O}_{24}$  as well as of some binary indium and scandium compounds are described and the fields of their application are considered.

The contribution of Academician I.V.Tananaev and N.N.Chudinova to studies of phosphorus chemistry is specially noted.

## ЛІТЕРАТУРА – REFERENCES

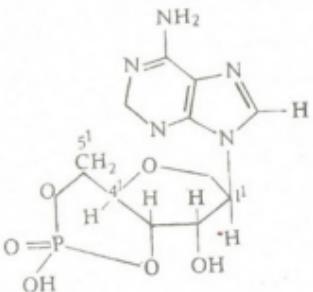
1. *Avaliani M., Tananaev T., Gaprindashvili V.* XI Intern. Conf. On Phosphorus chemistry, abstr. 5, 39(II), Tallinn, 1989.
2. Мельников П. П., Комиссарова Л. Н. Ж. Координационная химия, 1988, т. 14, вып. 7, с. 875-807.
3. Тананаев И. В., Грунцэ Х., Чудинова Н. Н. Изв. АН СССР, неорган. материалы, 1984, т. 20, 6, с. 887-900.
4. Палкина К. К., Максимова С. Н. Докл. АН СССР, 1979, с. 1386-1389.
5. Авалиани М. А. Дисс. канд. х. н., М., ИОНХ им. Н. Курнакова, 1982.
6. Авалиани М. А., Гвелесиани М. К., Гаприндашвили В. Н. Изв. АН Грузии, сер. химич.; 1999, т. 257, 1-2, с. 9-16.

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

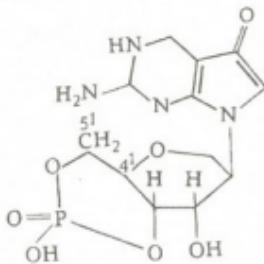
С. А. ГВИДАНИ, Ц. М. СУМБАДЗЕ,  
И. И. МИКАДЗЕ, И. Г. ПРУИДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

### РОЛЬ ЦИКЛИЧЕСКИХ НУКЛЕОТИДОВ ПРИ ЭКСТРЕМАЛЬНОМ СОСТОЯНИИ

Помимо линейных монофосфатов (аденозинмонофосфат - АМФ, аденоцинтрифосфат - АТФ) большую роль в биологических процессах играют циклические нуклеотиды, фосфатная группа которых связана с двумя гидроксильными группами пентозного остатка. Самым важным из них является циклический АМФ (аденозин-3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-монофосфат) и циклический ГМФ (гуанозин-3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-монофосфат).



циклический АМФ (c-AMF)



циклический ГМФ (c-GMF)

В последние годы все большее внимание уделяется изучению роли циклических нуклеотидов при различных патологических процессах.

В экспериментальных исследованиях нами поставлена задача изучить динамику изменений и механизм секреции циклических нуклеотидов в процессе развития постагрессивной реакции организма. Методы исследования описаны в статье [1].

Содержание в крови с-АМФ и с-ГМФ определяли через каждый час носредством метода радиоиммунологического микроанализа с помощью коммерческих наборов Cyclic AMF [1-125] RIA KIT и Cyclic GMF [1-125] RIA KIT (Чехословакия). Результаты исследования обрабатывались методом вариационной статистики, все исходные данные были приняты за 100%.

При проведении экспериментов образовались две группы подопытных животных (собаки) - погибшие и выжившие.

Сразу после прекращения воздействия сильной агрессии выявились две диаметрально противоположные реакции со стороны изменения концентрации 3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-АМФ. В частности, в первой группе подопытных животных сразу после прекращения травматизации наблюдалось увеличение 3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-АМФ на 40%, в то время как во второй группе отмечено, уменьшение на

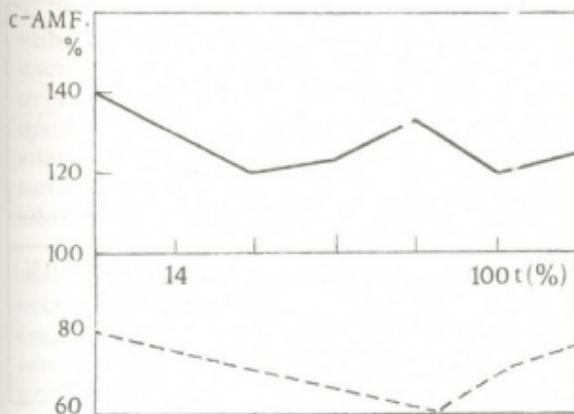


Рис. 1. Изменение содержания с-AMF: — 1 группа, погибшие; - - - 2 группа, выжившие

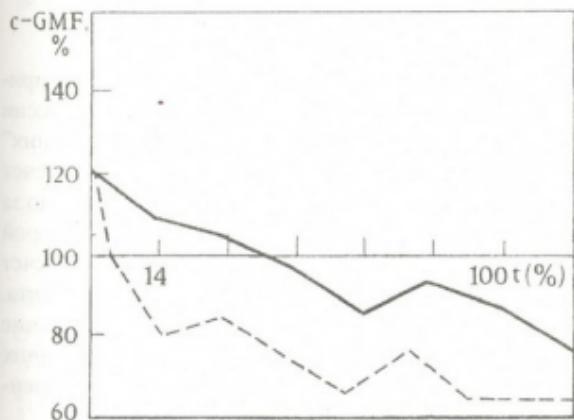


Рис. 2. Изменение содержания с-GMF: — 1 группа, погибшие; - - - 2 группа, выжившие

процесса отмечена тенденция к снижению уровня с-GMF в крови в среднем на 20%. В ходе дальнейшего течения процесса концентрация с-GMF мало изменялась и колебалась в пределах 65-80% от исходного уровня.

Несмотря на качественно однотипное течение изменения динамики концентрации с-GMF, при детальном рассмотрении данных явно наблюдалась количественная разница - в течение всего процесса уровень с-GMF в группе "выживших" был ниже, чем в группе "погибших".

Увеличение с-AMF указывало на усиление метаболизма тканей, столь необходимого организму в этой ситуации, для восстановления констант, нарушенных агрессией. Это обусловлено многократным увеличением в крови метаболических гормонов. Однако в это же время наблюдается отсутствие вазоконстрикторского эффекта в ответ на повышение содержа-

20% относительно исходного уровня (см. рис. 1). В ходе дальнейшего процесса уровень с-AMF мало изменился - в группе "погибших" он колебался в пределах 120-150%, вплоть до смерти животного. В группе "выживших" концентрация с-AMF оставалась пониженной относительно исходного уровня на 20-30%.

Со стороны с-GMF наблюдали совершенно другую картину (см. рис. 2). В обеих группах мы наблюдали количественно одностороннюю реакцию изменения с-GMF. В группе "погибших" животных уровень с-GMF длительное время колебался в пределах исходного уровня и только перед смертью наблюдалась тенденция к ее снижению.

В серии "выживших" животных уже на ранних стадиях про-

ния вазопрессорных гормонов и биологически активных веществ, что обусловлено сохранностью с-GMF на исходном уровне.

Необходимо вспомнить, что циклические нуклеотиды во многих регуляторных системах могут действовать и как синергисты, и как антагонисты, и поэтому порой более информативным является не столько их абсолютные концентрации, сколько их соотношение, т.е. показатель с-AMF/c-GMF (см. рис. 3) [2].

Если отношение с-AMF/c-GMF в исходном состоянии животных принять условно за единицу, то видно, что сразу после прекращения агрессии на организм, животные приходят к разным соотношениям: у "погибших" этот показатель повышается относительно исходного уровня за счет увеличения с-AMF, а у "выживших" - понижается преимущественно за счет понижения с-AMF. В ходе дальнейшего течения процесса во второй группе отношение с-AMF/c-GMF повышается до исходного (за счет понижения с-GMF) и сохраняется в этих пределах до конца эксперимента.

В первой же группе отношение с-AMF/c-GMF колеблется в течение всего процесса на уровне выше исходного ( $\kappa=1,2-1,5$ ), а на последних стадиях наблюдается тенденция к его дальнейшему повышению, преимущественно за счет уменьшения с-GMF.

Таким образом, группу подопытных животных "выжившие" можно рассматривать как группу с адекватными механизмами, позволившими сохранить жизнедеятельность организма.

В группе "выживших", как выявилось в процессе развития постагрессивной реакции организма, уровень с-AMF и с-GMF понижается по сравнению с исходными величинами. Этот феномен свидетельствует не о понижении адаптации и компенсаторных механизмов, а, наоборот, указывает на эффективную защиту клеток от чрезмерного воздействия "информационного бума" первичных мессенджеров - гормонов и биологически активных веществ, концентрация в крови которых многократно увеличивается после воздействия сильной агрессии. Пониженный уровень циклических нуклеотидов - вторичных мессенджеров свидетельствует о перестройке клеточной регуляции на новый, щадящий режим функционирования.

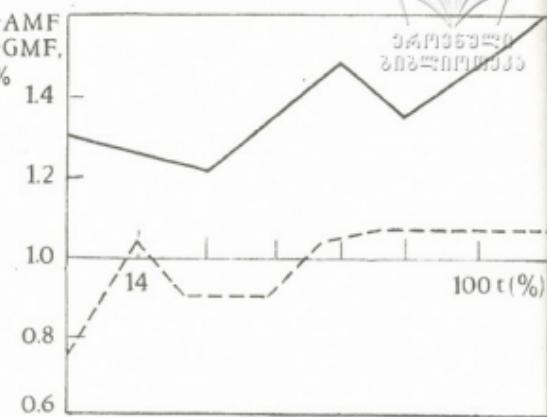


Рис. 3. Изменение содержания  $\frac{c\text{-AMF}}{c\text{-GMF}}$ : — 1 группа, погибшие; — 2 группа, выжившие

В то же время наблюдаемое в серии "погибших" животных увеличение с-AMF свидетельствует об одностороннем и чрезмерном усилении клеточного метаболизма. Получается, что клетка не может защищаться от "информационного бума" первичных мессенджеров, а это не может продолжаться долго - наступает истощение резервов и декомпенсация клеточного метаболизма. Об одностороннем нарушении клеточного метаболизма свидетельствует факт увеличения соотношения с-AMF/с-GMF на протяжении всей постаггрессивной реакции.

Нужно отметить, что одним из важнейших критериев в механизме адаптации организма в условиях стресса и агрессии является циклические нуклеотиды. В зависимости от исхода процесса уже на ранних стадиях экстремального состояния прослеживается не только количественные, но и качественные различия в реакции циклических нуклеотидов в ответ на сильную агрессию.

Институт экспериментальной морфологии  
им. А. Н. Натишвили АН Грузии

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

Поступило 03.10.2003

ს. გვიდანი, ც. სუმბაძე, ი. მიკაძე, ი. ცრუიძე, ა. დოლიძე

## ციკლური ციკლუროტიდების როლი მასტრიქალური მდგრადირეობის დროს

რეზიუმე

შესწავლითა ციკლური ნუკლეოტიდების ცვლილების დონამიკა და შექანიშმი ორგანიზმის პოსტრესული რეაქციის განვითარების პროცესში. დადგენლია, რომ ციკლური აღწერისინ-3<sup>1,5</sup>-მონოფოსფატისა და ციკლური ფუანგინ-3<sup>1,5</sup>-მონოფოსფატის შეფარდება მრგვაცხადების შეწყვეტის შემდეგ იცვლება: "დალუპულ" ცხოველებში აღნიშნული თანაფარტობა იზრდება ციკლური აღწერისინ-3<sup>1,5</sup>-მონოფოსფატის რაოდინობის გაზრდის ხარჯზე, ხოლო "გადარჩენილ" ცხოველებში კურ მცირდება ციკლური აღწერისინ 3<sup>1,5</sup>-მონოფოსფატის რაოდინობა, ხოლო შემდეგ უბრავნდება საწყის მნიშვნელობას.

S. GVIDANI, TS. SUMBADZE, I. MIKADZE,  
I. PRUIDZE, A. DOLIDZE

## THE ROLE OF CYCLIC NUCLEOTIDES IN THE EXTREME SITUATION

Summary

The dynamics of change and the mechanism of cyclic nucleotides during development of a postaggressive reaction of an organism are investigated. It is established that after the termination of aggression on the organism the



ratio between cyclic adenosine-3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-monophosphate and cyclic guanosine-3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-monophosphate changes; in "lost" animals the said ratio increases at the expense of an increase in the adenosine-3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-monophosphate amount, but in "survived" animals the amount of cyclic adenosine-3<sup>1</sup>,5<sup>1</sup>-monophosphate at first decreases and further again returns to a reference value.

СЛІДОВАТЕЛЬСТВО – ЛІТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Георгіані С. А., Сумбадзе Ц. М., Мікадзе І. І., Долідзе А. В. Инженерные Новости Грузии, 2003, № 2, с. 155-158.
2. Дорофеев П. И., Кожемякин Л. А., Ивашикин В. Т. Циклические нуклеотиды и адаптация организма. Л.: Наука, 1978, 180 с.
3. Фёдоров П. А., Радуловацкий М. Г., Чехович Г. Е. Циклические нуклеотиды и их аналоги в медицине. М.: Медицина, 1990, 188 с.
4. Dunham F. W., Haddox M. K., Goldberg N. O. Acad. Sci., 1974, v. 71, p. 815-819.



УДК 574-245:661-668:621-83

М. Г. КАЦИТАДЗЕ, Л. И. НАКАИДЗЕ, Т. Е. ЧОГОВАДЗЕ

**РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИРИВАНИЯ  
ТРИЦИКЛОДЕКАДИЕНА  
ГИДРИДОРГАНОАЛКОКСИСИЛАНАМИ**

В настоящее время реакции гидросилирирования исследованы для многих ненасыщенных органических и элементоорганических соединений.

Учитывая цель наших исследований, ограничимся кратким обзором небольшой части той экспериментальной работы, которая проводилась нами ранее на кафедре химии высокомолекулярных соединений Тбилисского государственного университета [1-3]. Изучение реакции гидросилирирования трициклодекадиена некоторыми гидридогранохлорсиланами, триметил(триэтил)силанами, дигидридогранодисилоксанами в присутствии платинохлористоводородной кислоты показало, что указанные реакции приводят к образованию соответствующих продуктов моно-присоединения, выход которых не превышает 65% [4]. Исследованием изомерного строения соответствующих аддуктов гидросилирирования трициклодекадиена методами ПМР, ЯМР<sup>13</sup>C, масс-спектроскопией и рентгеноструктурным анализом установлено, что метилдихлорсилан присоединялся указанному циклическому углеводороду в основном по двойной связи -CH=CH- в положении "9-10", диметилхлорсилан - как в положении "1-2", так и "9-10", а триметилсилан - преимущественно в положении "1-2" [4].

С целью повышения выхода и селективности продуктов, а также для замены дорогостоящих платиновых катализаторов на более дешевые, т.е. для усовершенствования методики реакции гидросилирирования трициклодекадиена, нами были изучены [6] реакции присоединения гидридогранохлорсиланов к трициклодекадиену в присутствии карбонилов кобальта и родия. Это было обосновано и тем, что в последнее время в качестве катализаторов реакции гидросилирирования используются карбонилы металлов подгруппы кобальта [5]. Кроме этого, было известно, что применение активаторов в процессах гидросилирирования непредельных соединений в присутствии карбонила кобальта позволяет значительно сократить продолжительность реакции с одновременным уменьшением концентрации катализатора примерно в два раза и увеличить выход целевого продукта [6].

Принимая во внимание вышеуказанное, в результате проведенных исследований было найдено, что реакция гидросилирирования трициклодекадиена гидридхлорсиланами в присутствии  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  и  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$  успешно протекает в мягких условиях [7]. При этом увеличивается сте-



пень конверсии реакции. Во всех случаях присоединения гидридогранохлорсиланов к трициклогекадиену, при соотношении исходных реагентов 1:1, идет по одной двойной связи, исключительно в положении "9-10", что было подтверждено данными ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

Продолжая указанные исследования сочли интересным изучить реакции гидросилирирования трициклогекадиена иными гидросилирующими реагентами, а именно - гидридалкооксисиланами в присутствии тех же катализаторов и активатора. Оказалось, что реакция гидросилирирования трициклогекадиена гидридограноалкооксисиланами в присутствии октакарбонилдикобальта и активатора - иодида калия в соотношении 1:2 протекает при температуре 25-35 $^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов, а выход целевых продуктов реакции достигает 90-95%.

Физико-химические свойства и элементный анализ синтезированных соединений приведены в таблице.

Таблица  
Физико-химические свойства и элементный анализ  
трициклогекенилалкооксисиланов

№	Соединение	T <sub>кпп.</sub> , °C (р. мм рт. ст)	n <sub>D</sub> <sup>25</sup>	С, %		Н, %		Si, %		Выход, %			
				Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Найд.	Выч.	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>12</sub>		
I	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> Si(OEt) <sub>3</sub>	142- 144(3)	1.4680	64,50	9,52	9,56	9,21	80		96	96		
				64,86	9,46	10,52							
II	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> SiMe(OEt) <sub>2</sub>	104- 106(3)	1,4745	68,1	9,7	10,63				83	97		
				67,7	9,8								
III	C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> SiMe(OBut) <sub>2</sub>	142- 144(3)	1,4624	69,90	10,23	8,82				81	96		
				70,23	10,55								

Схема указанной реакции может быть представлена следующим образом:



где R=R'=R''=OEt(I); R=Me, R'=R''=OEt(II); R=Me, R'=R''=OBu(III).

Подтверждено еще раз, что применяемые катализаторы Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> и Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, в отличие от катализатора Спайера (0,1 М раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте) обладает высокой селективностью [1]. На сей раз, как и в случае гидридогранохлорсиланов, присоединение гидридограноалкооксисиланов к трициклогекадиену при соотношении исходных реагентов 1:1, идет исключительно по одной связи в положении "9-10", на что указывают данные ИК и ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопии.

Так, в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>Si(OEt)<sub>3</sub> (I) имеются сигналы пяти протонов при соотношении интенсивностей пиков 9:6:4:4:2, тринплет с  $\delta$ =1,23 м.д. (CH<sub>3</sub> - в этоксильной группе), два мультиплета с  $\delta$ =1,5 м.д. и  $\delta$ =2,22 м.д. (протонов кольца), квартет  $\delta$ =3,75 м.д. (CH<sub>2</sub> - в этоксильной группе), синглет с  $\delta$ =5,7 м.д. (-C<sub>1</sub>H=C<sub>2</sub>H-). В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре



соединения  $C_{10}H_{13}SiMe(OEt)_2$ ; (II) шесть сигналов протонов с соотношением интенсивностей 3:2:6:4:4:2, синглет с  $\delta=0,2$  м.д. ( $CH_3-Si$ )-<sup>2</sup>диверсификация мультиплета с  $\delta=0,95$  м.д. и  $\delta=2,22$  м.д. (протонов кольца), триплет с  $\delta=1,23$  м.д. ( $CH_3$  - в этоксильной группе), квартет с  $\delta=3,75$  м.д. ( $CH_3$  - в этоксильной группе), синглет с  $\delta=5,7$  м.д. (- $C_1H=C_2H-$ ). В ЯМР<sup>1</sup>H спектре соединения  $C_{10}H_{13}SiMe(OBu)_2$  (III) имеются 6 сигналов протонов с соотношением интенсивностей 3:4:4:6:2, синглет с  $\delta=0,2$  м.д. ( $CH_3-Si$ ), два мультиплета с  $\delta=1,6$  м.д. и  $\delta=2,3$  м.д. (протонов кольца), мультиплет с  $\delta=1,1$  м.д. ( $CH_2$  - в бутоксильной группе), триплет с  $\delta=3,75$  м.д. ( $CH_3$  - в бутоксильной группе), синглет с  $\delta=5,7$  м.д. (- $C_1H=C_2H-$ ).

Таким образом, из приведенного материала видно, что предлагаемые катализаторы - карбонилы кобальта и родия, являются весьма перспективными для получения трициклоценильных производных оргаоалюксисилианов, обладают высокой селективностью, позволяют значительно повысить выход целевых продуктов (до 95%), снизить температуру реакции при одновременном уменьшении продолжительности процесса и заменяют дорогостоящий - платинохлористоводородную кислоту на более дешевый и доступный катализатор.

Тбилисский государственный университет  
им. Ив. Джавахишвили

Поступило 17.07.2003

მ. კაცითაძე, ლ. ნაკაიძე, თ. ჩოგოვაძე

**ტრიციკლოდეკადიენის ჰიდროსილირება  
ჰიდროგრანულ განვითარებით**

რ ე ზ ი უ ბ ე

შესწავლითა ტრიციკლოდეკადიენის ჰიდროსილირების რეაქცია ორგანოალუმინიუმის კობალტისა და როდიუმის კარბონილების თანაობისას. დადგენილია, რომ აღნიშვნული კატალიზატორები გამოიიჩინებან მაღალი სელექტურობით, რაც კიდევ ერთხელ დადასტურდა ჩვენს მიერ ჩატარებული გამოკვლევით - ორგანოალუმინიუმის მიერთება ტრიციკლოდეკადიენთან მიმღწნარეობს ძალიან მაღალი გამოსავალით (95%-მდე) მხოლოდ ერთ თრიმაგ შესთან - "9-10" მდგრამარეობაში.

M. KATSITADZE, L. NAKAIDZE, T. CHOGOVADZE

**HYDROSILYLATION OF TRICYCLODEKADIEN  
WITH HYDRIDORGANOALKOKSISILANES**

Summary

The reaction of hydrosilylation of tricyclopentadien with hydroorganoalkoxisilanes catalysis by carbonyls of cobalts and rhodium were studied.



It is stated that the above-mentioned catalysts differ in their high selectivity (up to 95%), which was confirmed by our experiments. The organoalkoxsilanes join to tricyclodekadien with one double bond in "9-10" position.

#### СПИСОК СЧАСТЬЯ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Ногайдели А. И., Накаидзе Л. И., Цховребашвили В. С. ЖОХ, 1975, т.45, 1309-1311.
2. Ногайдели А. И., Накаидзе Л. И., Цховребашвили В. С., Гусев А. И. Сообщ. АН ГССР, 1976, 82, №2, с. 365-367.
3. Ногайдели А. И., Жинкин Д. Я., Накаидзе Л. И., Шаматин А. С., Цховребашвили В. С. ЖОХ, 1976, т.46, с. 1048-1051.
4. Чоговадзе Т. В., Ногайдели А. И., Хананашвили Л. М., Накаидзе Л. И., Цховребашвили В. С. Гусев А. И., Нестеров Д. Ю. Докл. АН ССР, 1979, т.246, 4, с.891-895.
5. Chalk A. J., Harrod J. F. Adv. Organometal. Chem., 1968, v.6, p. 119-122.
6. Magomedov G. K. I., Andrianov K. A., Skolnik O. V., Izmailov B. A., Kalinin I. N. Organometal. Chem., 1978, v. 149, p.29-36.
7. Магомедов Г. К. И., Школьник О. В., Карападзе М. Г., Накаидзе Л. И. Металл. орг. хим., 1988, вып. 1. с.232-234.

УДК 547.9 + 54:530.145

З. В. ПАЧУЛИЯ, ДЖ. А. КЕРЕСЕЛИДЗЕ

## ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ

Взаимодействие водорода с ненасыщенными соединениями является одним из интересных теоретических вопросов органической химии, вызывающий неослабленное внимание многих исследователей [1]. С целью количественного описания механизма этого процесса выбрано гидрирование фумаровой кислоты, являющейся одной из стадий цикла Кребса [2,3,4]. Квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [5] были рассчитаны значения энталпии образования ( $\Delta H$ ) фумаровой кислоты, промежуточных продуктов ее гидрирования и янтарной кислоты.

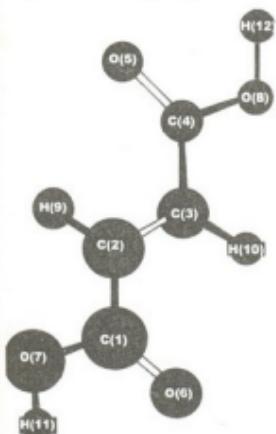


Рис. 1. Структура фумаровой кислоты

Молекула фумаровой кислоты (рис. 1) является симметричной, поэтому углеродные атомы двойной связи  $C_2$  и  $C_3$  являются неразличимыми для атакующих атомов водорода  $H_{13}$  и  $H_{14}$ . Они могут взаимодействовать с двойной связью как радикалы, но с разных направлений по отношению к плоскости и как молекула, но в этом случае ее направление может быть произвольным.

Исходя из вышеизложенного были рассмотрены два варианта гидрирования фумаровой кислоты:

1. Взаимодействие радикалов водорода с углеродными атомами двойной связи с разных сторон плоскости молекулы фумаровой кислоты.

Как видно из рис. 2, энергия системы понижается во всем рассмотренном интервале расстояний  $R_{CH}$ .

Связь  $C_2=C_3$  сразу же разрывается ( $P_{CC}=1,149$ ). Одновременно образуются  $C_2-H_{13}$  и  $C_3-H_{14}$  связи ( $P_{CH}=0,720$ ). В дальнейшем происходит уменьшение порядка связи  $C_2-C_3$  до значения  $P_{CC}=0,984$ . Соответственно увеличиваются порядки связей  $C_2-H_{13}$  и  $C_3-H_{14}$  до значений  $P_{CH}=0,946$  и  $P_{CH}=0,952$  соответственно.

Окончательное значение  $\Delta H$  для продукта гидрирования фумаровой кислоты находится в полном согласии со значением  $\Delta H$  янтарной кислоты. Структура продукта гидрирования фумаровой кислоты представлена на рис. 3. Сравнение со структурой янтарной кислоты (рис. 4) указывает на их идентичность.

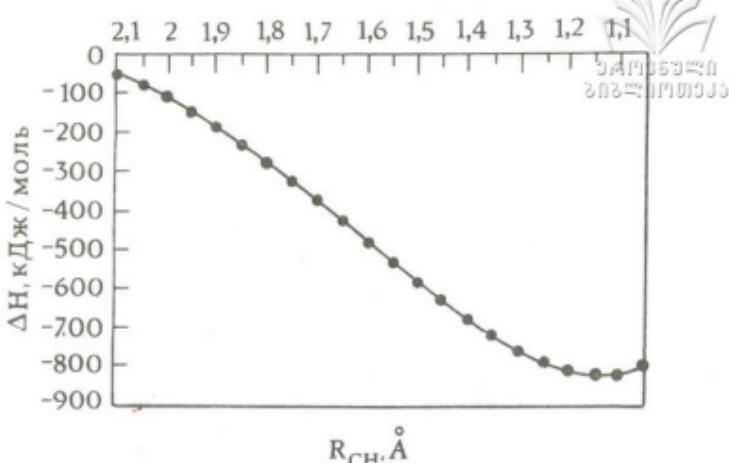


Рис. 2. Зависимость энергии системы от расстояния  $R_{CH}$  (вариант 1)

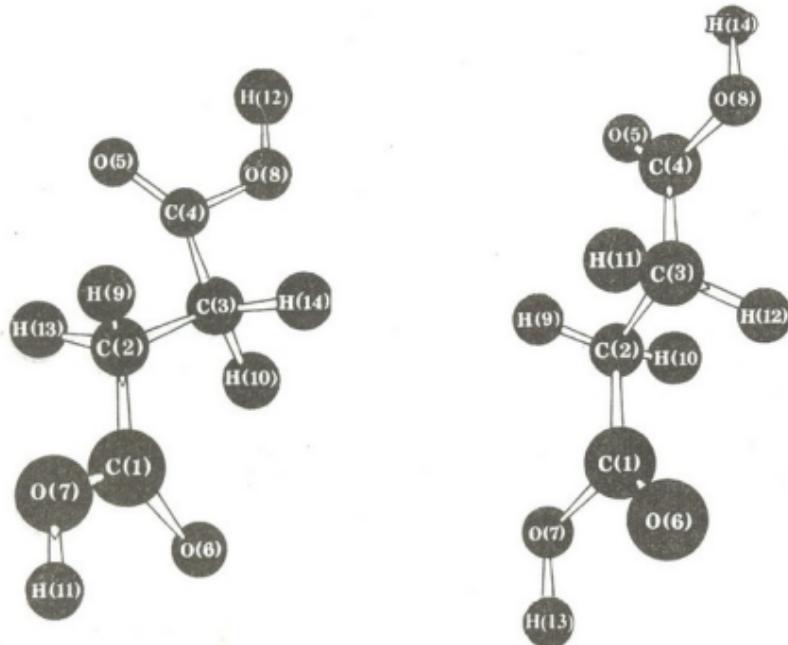


Рис. 3. Структура продукта гидрирования фумаровой кислоты (вариант 1)

Рис. 4. Структура янтарной кислоты

2. Взаимодействие молекулярного водорода с углеродными атомами двойной связи с одной из сторон плоскости молекулы фумаровой кислоты

До значения  $R_{CH}=1,55\text{\AA}$  процесс присоединения водорода сопровождается увеличением энергии (рис.5). При этом связь  $C_2=C_3$  еще не разорвана ( $P_{CC}=1,883-1,876$ ), а связи  $C_2\text{-H}$  и  $C_3\text{-H}$  не образованы ( $P_{CH}=0,0003$ ).

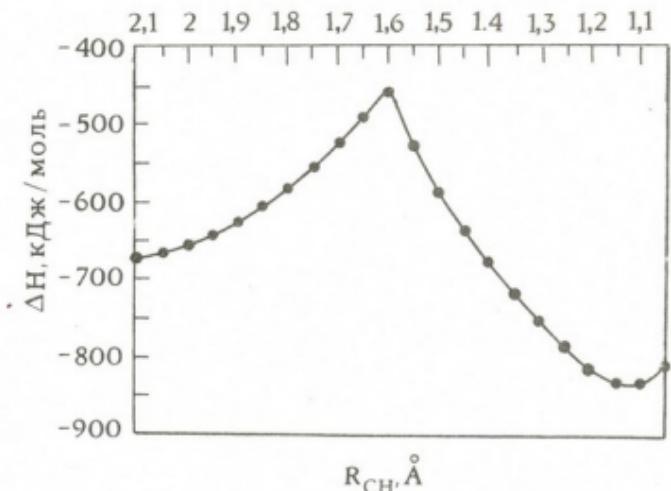


Рис. 5. Зависимость энергии системы от расстояния  $R_{CH}$  (вариант 2)

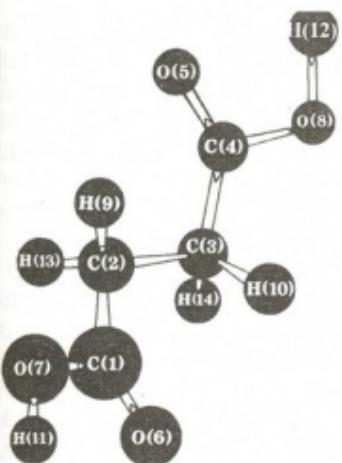


Рис. 6. Структура продукта гидрирования фумаровой кислоты (вариант 2)

При значении  $R_{CH}=1,55\text{\AA}$  связь  $C_2=C_3$  разрывается ( $P_{CC}=0,994$ ) и образуются  $C_2\text{-H}$  и  $C_3\text{-H}$  связи ( $P_{CH}=0,912$  и  $P_{CH}=0,913$  соответственно). Это указывает на преобразование  $sp^2$  гибридизации в  $sp^3$  при этом значении  $R_{CH}$ . Одновременно уменьшается энергия системы. При дальнейшем уменьшении расстояний C-H энергия уменьшается, хотя наблюдается ослабление  $C_2\text{-}C_3$  связи и одновременно упрочнение  $C_2\text{-H}$  и  $C_3\text{-H}$  связей. Окончательное значение  $\Delta H$  для продукта гидрирования фумаровой кислоты находится в полном согласии со значением  $\Delta H$  янтарной кислоты. Структура продукта гидрирования фумаровой кислоты представлена на рис.6. Сравнение со структурой янтарной кислоты (рис.4), так и в первом варианте, указывает на их идентичность.

Наиболее вероятным представляется присоединение водорода по второму варианту (рис.5), для которого энергетический барьер  $\Delta H^\ddagger=215,43 \text{ кДж/моль}$ .

В связи с появившимися в последнее время альтернативными путями превращения трикарбоновых кислот [6,7], полученные результаты могут служить, на наш взгляд, критерием правильности классической схемы цикла Кребса [2,3,4], а также возможности существования иных схем.

Сухумский филиал Тбилисского государственного университета им. Ив. Джавахишвили,

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Поступило 27.04.2003

## ფუნდაციის მუზეუმის პიდრიჩების პროცესის შესწავლური გარემონტი

რეზიუმე

ქვენტურა-ქიმიური შეთაღის AM1 გამოყელილია კრებსის ცუკლის მონაწილე ფუნდაციის მუზეუმის პიდრიჩების შესწავლური პროცესის და ქარვის მუზეუმის წარმოქმნის ენთალპიების ( $\Delta H$ ) მნიშვნელობები. განხილულია პიდრიჩების პროცესის ორი ვარიანტი. ნაჩვენებია, რომ ორივე შემთხვევაში მიღებული პროცესის აღნავობა ქარვის მუზეის სტრუქტურის იდენტურია.

Z. PACHULIA, J. KERESELIDZE

STUDY OF THE PROCESS OF HYDROGENATION  
OF A FUMARIC ACID

Summary

By means of the quantum-chemical method AM1 the enthalpies of formation ( $\Delta H$ ) of fumaric acid, intermediate products of its hydrogenation and succinic acid participating in a Krebs's cycle were calculated. Two variants of process of hydrogenation are considered. It is shown, that in both cases the structure of a received product is identical with structure of succinic acid.

## ლიტერატურა – REFERENCES

1. Maçödcis E. M. S., Fausto R., Lundell J., Pettersson M., Krichtchev L. and Rasanen M. J. Phys. chem. A, 2001, 105, 3922.
2. Несмиянов А. Н., Несмиянов Н. А. Начала органической химии, М.: Химия, Кн.1, 1974, с.436, Кн.2, 1974, с.706.
3. Физер Л., Физер М. Органическая химия, М.: Химия, Т.2, 1966, с.714.
4. Мецгер Л. Биохимия, М.: Мир, Т.2, 1980, с.318.
5. Dewar M. J. S., Zoebisch E. G., Healy E. F., Stewart J. J. P. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107, 3902.
6. Green L. S., Li Y., Emerich D. W., Bergersen F. J., Day D. A. J. Bacteriol., 2000, 182, 2838.
7. Alberly P. A. J. Phys. Chem. B, 2000, 104, 4807.

G. TITVINIDZE, T. TATRISHVILI,  
N. MUKBANIANI, O. MUKBANIANI

## HYDRIDE ADDITION OF METHYLHYDRIDESILOXANES TO STYRENE AND $\alpha$ -METHYLSTYRENE

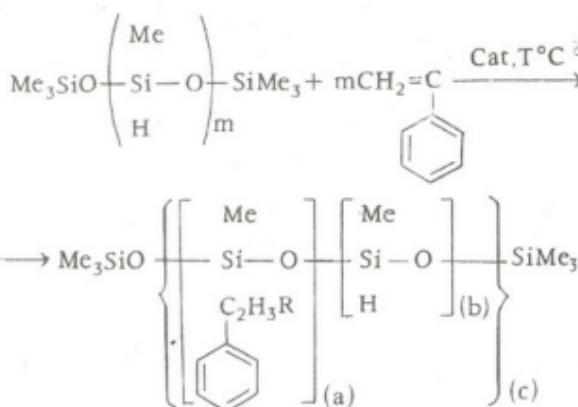
In the literature, hydride addition reactions of organohydridechlor(flour)-silanes with styrene in the presence of a catalyst such as Spier [1-3] and Pt/C (on the carbon adsorbed Platinum) are well-known [4-6]. There are various opinions about the direction of hydride addition reactions of organohydridechlorosilanes with styrene; some think that the reaction proceeds as according to the Farmer rule, also - according to the Markovnikov rule. The steric and inductive effects of displaced groups have a considerable influence on the reaction direction.

To synthesize methylarylsiloxane oligomers with high thermal-oxidative stability polymetricalogical transformation of methylhydridesiloxane oligomers were studied. The hydride addition reaction of  $\alpha,\omega$ -bis(trimethylsiloxy)methylhydridesiloxane to styrene and  $\alpha$ -methylstyrene, at 1:35 molar ratio of initial compounds, in the presence of catalyst 0,1M solution of platinum chlorohydric acid in tetrahydrofuran, in the inert atmosphere has been carried out.

Preliminary heating of the initial compounds during 3-4 h in the presence of 0,1 M solution of platinum chlorohydric acid in tetrahydrofuran over the temperature range of 40-60°C showed that polymerization and polycondensation of initial compounds does not take place.

The reaction of hydrosilylation was studied at different temperatures (80, 85 and 90°C). The course of the reaction was observed by a decrease in the amount of active  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  groups. During the reaction in the melt condition without solvent the hydride addition proceeds vigorously.

Therefore, the hydrosilylation reactions were investigated in diluted solutions of anhydrous toluene (concentration C≈0,15 mole/l). In both cases, the hydrosilylation reaction proceeds with an inductive period. The conversion of active  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  groups is not complete and decreases from 95% ( $t=90^\circ\text{C}$ ) up to 77% ( $t=80^\circ\text{C}$ ) in the case of styrene. If, in the case of styrene, the conversion of  $\equiv\text{Si}-\text{H}$  bonds at the temperature of 90°C accounts for 90%, with  $\alpha$ -methylstyrene it is 80%. The hydride addition reaction  $\alpha,\omega$ -bis(trimethylsiloxy)methylhydridesiloxane with styrene and  $\alpha$ -methylstyrene mainly proceeds according to the following scheme:



Where R=H ( $I^1$  -  $80^\circ\text{C}$ ;  $I^2$  -  $85^\circ\text{C}$ ; I -  $90^\circ\text{C}$ ); Me (II -  $90^\circ\text{C}$ ).

The synthesized methylarylsiloxane are transparent liquid products well soluble in ordinary aromatic type organic solvents, with  $\eta_{sp} \approx 0,05-0,07$ . The structure and composition of the synthesized oligomers were determined by means of elementary analysis, determination of molecular masses, by IR,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra data. Some physical-chemical properties of synthesized oligomers are presented in Table I.

Table I

Some physical-chemical properties of methylarylsiloxane oligomers

Oligomer №	Reaction Temperature, $^\circ\text{C}$	Yield, %	$\eta_{sp}$ 1% solution in Toluene at $25^\circ\text{C}$	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$ , $\overline{M}_n \times 10^{-3}$ , (D)	$T_g$ , $^\circ\text{C}$	$d_1$ , Å	5% Mass losses
$I^1$	80	91	0,07	-	-65	-	-
$I^2$	85	92	0,07	-	-	-	-
I	90	94	0,09	15,94 5,10 (3,03)	-50	8,52	280
II	90	91	0,07	34,21 9,75 (3,51)	-56	8,48	275

From  $^1\text{H}$  NMR spectra of oligomers, it was established that the hydride addition reaction proceeds according to the Farmer and Markovnikov rule. In  $^1\text{H}$  NMR spectra of oligomer I, one can observe a singlet signals of protons in methyl group in  $=\text{Si}-\text{Me}$ ,  $-\text{SiMe}_3$  fragment with the chemical shift  $\delta \approx 0,1$  and  $\delta \approx 0,3$  ppm, broadened signal of protons in  $=\text{Si}-\text{CH}_2-$  fragment with the chemical shift  $\delta \approx 0,8$  ppm as well as the broadened signal of methyl protons in  $-\text{CH}-\text{CH}_3$  fragment with the chemical shift  $\delta \approx 1,2$  ppm, that points that the hydride addition reaction also proceeds according to the Markovnikov rule. In  $^1\text{H}$  NMR spectra one can also observe small intensity signal with the center of chemical shift at  $\delta \approx 4,3$  ppm, which is characterized by unreacted  $=\text{Si}-\text{H}$  bonds.

The results of  $^1\text{H}$  NMR spectra with the IR spectra data indicate various linked structures of synthesized oligomers.

In  $^1\text{H}$  NMR spectra one can also observe a broadened signal with the chemical shift  $\delta \approx 2,1$  ppm, which can be referred to the CH group in -CH-CH<sub>3</sub> fragment as well as a broadened signal in a low field with the center of chemical shift  $\delta \approx 2,6$  ppm characteristic for protons in the methylene group in Ph-CH<sub>2</sub> fragment. In the spectra one can observe a multiplet signal characteristic for protons of phenyl group in the range  $\delta \approx 6,7-7,4$  ppm. The ratio of isomers obtained according to the Farmer and Markovnikov rule is about ~1:1.

In  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of oligomer I one can observe the signal with chemical shift at  $\delta \approx 21,9$  ppm characteristic for carbon of the methylene group attached with silicon (-Si-CH<sub>2</sub>-), the signal with chemical shift  $\delta \approx 30,9$  ppm characteristic for carbon of the methylene group in Ph-CH<sub>2</sub> fragment, the signal at  $\delta \approx 29,4$  ppm characteristic for the methylene CH groups in -CH-CH<sub>3</sub> fragment and the signal at  $\delta \approx 1,5,2$  ppm, which is referred to carbon of the methylene group in CH-CH<sub>3</sub> fragment.

$^1\text{H}$  NMR spectra of oligomer II contains singlet signals of protons of the methyl group in  $\equiv\text{Si-Me}$ ,  $-\text{SiMe}_3$  fragments with the chemical shift  $\delta \approx 0,1$  and  $\delta \approx 0,3$  ppm, broadened signal of protons of the methylene group in -Si-CH<sub>2</sub>- fragment with the chemical shift  $\delta \approx 1,0$  ppm. In spectra one can also observe a broadened signal of methyl protons in  $\equiv\text{C-CH}_3$  fragment with the chemical shift  $\delta \approx 1,3$  ppm.

One can also observe a broadened signal of methyl protons in -CH-CH<sub>3</sub> fragment with the chemical shift  $\delta \approx 1,3$  ppm and broadened signal with the center  $\delta \approx 3,0$  ppm characteristic for protons of -CH group in the same fragment. The results of the  $^1\text{H}$  NMR spectra indicate that the hydride addition reaction proceeds according to the Farmer and Markovnikov rule.

The hydrosilylation reaction is the reaction of the second order. The reaction rate constants at various temperatures were calculated:  $k_{900\text{C}} \approx 3,0797 \times 10^{-2}$ ;  $k_{850\text{C}} \approx 2,3007 \times 10^{-2}$ ;  $k_{800\text{C}} \approx 1,6781 \times 10^{-2}$ . The activation energy of the hydrosilylation reaction is equal to  $E \approx 66,7 \text{ KJ/m}$ .

By DSC analysis it was shown, that on the calorimetric heating and cooling curves one can observe only one temperature transition. For oligomer I glass transition temperature is equal to  $T_g \approx -50^\circ\text{C}$  and for oligomer II-  $T_g \approx -56^\circ\text{C}$ .

The oligomers were investigated by a thermo gravimetric analysis. For oligomers the loss of masses at  $250^\circ\text{C}$  temperature is not observed. For oligomers 5% mass losses are observed at  $\sim 350^\circ\text{C}$ , the main destruction process proceeds from  $400^\circ\text{C}$ . At such temperature unblocked dimethylsiloxane polymers undergo the complete depolymerisation process [7].

The synthesized oligomers were studied by the GPC method. The oligomers have bimodal molecular weight distribution. For the synthesized oligomers molecular masses were determined. For oligomer I it is equal to  $\overline{M}_w \approx 1,59 \times 10^4$ ,  $\overline{M}_n \approx 5,17 \times 10^3$ , and polydispersity is equal to  $p=3,08$ . For oligomer II -  $\overline{M}_w \approx 3,42 \times 10^4$ ,  $\overline{M}_n \approx 9,75 \times 10^3$ , and polydispersity is equal to  $p=3,51$ .

ბ. ტიტვინიძე, თ. თათრიშვილი, ნ. შეკჩანიანი, თ. მუკბანიანი  
მეთილგიდრიდილოსანების ჰიდრიდული მიერთების რეაქციები  
სტიროლთან და  $\alpha$ -მეთილსტიროლთან

რეზიუმე

შექმნელილია  $\alpha$ , $\omega$ -ბის(ტრიმეთილსილონის)შეთილპილილოებანის ჰიდრიდული მიერთების რეაქცია სტიროლსა და  $\alpha$ -მეთილსტიროლთან სწორი კომპონენტების 1:35 მოლუსტი თანატარებით, კატალიზატორის პლატინაქლორინუმალბალმევას თანამხისას. სინთეზირებულია სავარცხლისმაგვარი ავტოულების პოლიორგანოსილონები არილუნური ფულებით გვერდით ჯეტში. განსახლერულია რეაქციის რიგი, რეაქციის სიჩქარის მუდმივებობისა და აქტივურობის ქნერგია. სინთეზირებული ოლიგომეტრიუმისათვის ჩატარებულია იწ და ბრტყელსტრიქონიული კალივები, ასევე გელ-შეღწევათ ქრომატოგრაფიული, დოფურებულიალურ კანისებად კალორიმეტრული და ფარაოვანი რენტგენოგრაფიული კვლევები.

Г. Г. ТИТВИНИДЗЕ, Т. Н. ТАТРИШВИЛИ,  
Н. О. МУКБАНИАНИ, О. В. МУКБАНИАНИ

ГИДРИДНОЕ ПРИСОЕДИНЕНИЕ  
МЕТИЛГИДРИДСИЛОКСАНОВ К СТИРОЛУ  
И  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛУ

Р е з и м е

Исследована реакция гидридного присоединения  $\alpha$ , $\omega$ -бис(триметилсилиокси)метилгидридсилоксана к стиролу и  $\alpha$ -метилстиролу при соотношении исходных компонентов 1:35, в присутствии катализатора платинахлористоводородной кислоты. Синтезированы гребнеобразные полиоргносилоксаны с боковыми ариленовыми группами, полностью растворимые в органических растворителях. Определен порядок, константы скорости и энергия активации реакции гидросилирования. Синтезированные олигомеры охарактеризованы ИК и ЯМР спектрами и методами гельпроникающей хроматографии, дифференциальной сканирующей калориметрии и широкоголовой рентгенографии.

© 1976 АН УССР – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Долгая М. Е., Чернышев Е. А., Ли Гуанлиан. Химия и практическое применение кремнийорганических соединений, вып. I. Л., 1958, 99.
2. Петров А. Д., Чернышев Е. А., Долгая М. Е., Егоров Ю. Л., Лейтес Л. А. ЖХХ, 1960, т. 30, с. 376.
3. Ryan J. W., Speier J. L. J. Org. Chem., 1959, 24, 2052.
4. Speier J. W., Webster J. A., Barnes G. H. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 974.
5. Pike R. A., Bochert R. C. (Union Carbide Corp.). USP 2954390 (1960); РЖХ, 1962, 7Л116.
6. Wagner G. H., Bailey D. L., Pines A. N., Dunham M. L., McIntire D. B. Ind. Eng. Chem., 1953, v. 45, p. 367.
7. Андраниан К. А., Папков В. С., Сломинский Г. Л., Жданов А. А., Якушина С. Е. Высокомол. Соед., 1969, т. 11А, 10, с. 2030.

ა. შეგიძლივი, თ. რაზმაძე, პ. გორგაშვილიძე, გ. ვირაძაძე

## ნაფთო[1,2-გ]ინდოლის რეაქციის უნარის გათვალისწინების ზოგადობა

აღნერ წარმოდგენილი იყონაფთო[1,2-გ]ინდოლის ხუც საფეხურიანი სინთეზის შექმნა [1]. მიმდინარე შრომაში მოცემულია ამ ნაფთოს რეაქციის უნარის გათვალისწინების შესწავლის მასალები და მისი ზოგადობი წარმოქმული, რომელთა მიღება შესაძლებელი გახდა  $S_1$  რეაქციებით.

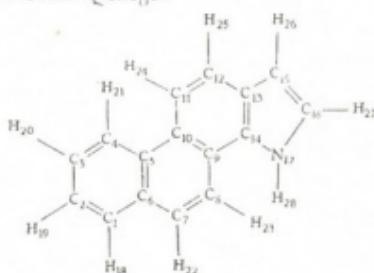
ნაფთო[1,2-გ]ინდოლი, რომლის ტიტრაციური ჰეტეროარომატული სისტემა მოიცავს ნაფთალინთა კონდენსირებულ ინდოლის ბირთვს, ისევე როგორც ინდოლი, ხასიათება  $S_E$  რეაქციებისადმი სწრაფვით, თუმცა ბევრად პასიურად, რაც განპირობებულია სისტემის არომატულობის შემცირებით. არომატულობის შემცირებას იწყებს თუმცა ერთმანეთთან კონდენსირებულ ბირთვებს შერის 18p ელექტრონული ღრუბლის არათანაბარი განაწილება, რასაც ადასტურებს კანტურ-მექანიკური გათვალისწინები.

ცხრილი 1

### დანტურ-მექანიკური გათვალისწინები

ატომის ნომერი*	ტიპი	მუხრანი	ატომის ნომერი	ტიპი	მუხრანი	ატომის ნომერი	ტიპი	მუხრანი
1	C	-0,1177	11	C	-0,1519	21	H	0,1328
2	C	-0,1271	12	C	-0,0719	22	H	0,1313
3	C	-0,1268	13	C	-0,0984	23	H	0,1190
4	C	-0,1169	14	C	0,0079	24	H	0,1299
5	C	-0,0179	15	C	-0,0253	25	H	0,1325
6	C	-0,0364	16	C	-0,1057	26	H	0,1581
7	C	-0,1176	17	N	-0,1957	27	H	0,1708
8	C	-0,1175	18	H	0,1298	28	H	0,2681
9	C	-0,0319	19	H	0,1311			
10	C	-0,0021	20	H	0,1297			

\* ატომური ნომერის პირობითი აღნიშვნა



კვანტურ-მექანიკური გათვალისწინების საფუძველზე დადგინდა, რომ ინდოლის ბირთვი ამ როგორც სისტემაში ინარჩუნებს თავისი “ინდივიდუალურობას”, რადგან ინდოლის მსგავსად ნაფთო[1,2-გ]ინდოლშიც ამაღლუბული ელექტროუარყოფი-



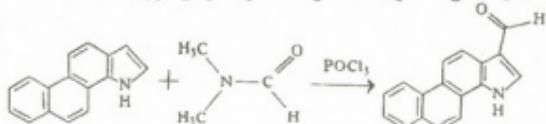
თომბით გამოიჩინება c 15 მდებარეობა, (ინდივიდუალური ნომერი C3). ეს კი თავისთვის განაპირობებს ამ მდებარეობაში ელექტროფილური რეაქციების მიზანშიმართულ იქრისში.

ნაფთო[1,2-გ]ინდოლს ჩაუტარდა შემდეგი S<sub>E</sub> რეაქციები: ვილსმაერის, ფრიდელ-კრაფოსის (აცილირება), მანიხის და ჰიომეტრულების.

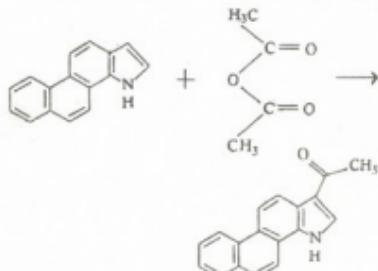
მიღებულ იქნა ახალი: ალდეპიდო 3-ფორმილნაფთო [1,2-გ]ინდოლი, ფრინი 3-აცილტილნაფთო [1,2-გ]ინდოლი, მესამეული ამინი 3-N,N-დიმეთოლამინომეთოლნაფთო [1,2-გ]ინდოლი და წითელი შეფერვის საღებარი 3-(2-ქლორ-4-ნიტროფნილაზო)-ნაფთო[1,2-გ]ინდოლი.

აღსანიშნავია, რომ ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი გარდა ქნები ამ ნაეროზე განხორციელდა ინდოლის ბირთვისათვის მოცუმულ კლასიურ პირობებთან შედარებით მეაცრ პირობებში (ეს პრაგტეტიცულად ამტკიცებს ამ ნაეროთის მსგავსებას ინდოლის ბირთვთან და მისი რეაქციისუნარისამინის კლებას), ორტიმალური პირობები დადგინდნენა მრავალჯერად ცდების შედეგად, პროცესი კონტროლირებოდა მაგალითის მეთოდით.

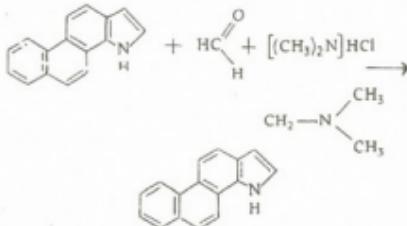
ვილსმაერის რეაქცია, ანუ ფორმილირების რეაქცია განხორციელდა ჰიანგელმეგავას ჩანაცელებული ფორმამიდიოთ - N,N-დიმეთოლფორმამიდიოთ, კატალიზაროულ POCl<sub>3</sub> თანაობისას. მიღებული იქნა 3-ფორმილ-ნაფთო[1,2-გ]ინდოლი [2].



ფრიდელ-კრაფოსის რეაქცია განხორციელდა ძმარმეუავა ანიკიდარიდიოთ, (ლუისის კატალიზატორის გარეშე), ამაღლებულ ტემპერატურაზე, სტიროლის თანაობისას. მიღებულ იქნა 3-აცილტილნაფთო[1,2-გ]ინდოლი.



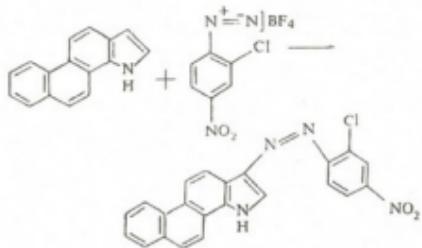
მანიხის რეაქცია, ანუ ამინომეთოლირება, განხორციელდა დიმეთოლამინის ჰიდრექ्टორიდიოთ, ფორმალინის თანაობისას სუსტ მეუავა, ძმარმეუავას არეშე. მიღებულ იქნა 3-N,N-დიმეთოლამინომეთოლნაფთო[1,2-გ]ინდოლი [3].





ჩხოსალებრის სინთეზი თავდაპირუელად ეცადეთ გრისის კლასიფიცირ პირობებში, მოყოფილი ნონენტრიული იქნა სამი სხვადასხვა სიძლიერის ნონენტრიული თაობა: 2,4-დინიტროფენილდაზონიუმის ტეტრაფრიტორიატორატი, 2-ნიტრო-4-ციანო-ფენილდაზონიუმის ტეტრაფრიტორიატორატი და 2-ქლორ-4-ნიტროფენილდაზორნიუმის ტეტრაფრიტორიატორატი. სამივე შემთხვევაში ცდა უშედეგოდ დამთავრდა. ჩაც მიუჰითებს ნაფთო [1,2-გ] ინდოლის, ოფთორც ჩხოვომპონენტის სისუსტეში:

ჩხოსალებრის სინთეზი შესაძლებელი გახდა ფაზათა შორისი კატალიზის პირობებში, ორ თხევად-შეარ ფაზას შორის, ქლორირებულმის არეში, გამოყენებული ატალისატორებიდან: დოფელილტრიმეთოლამინიუმის ბრომიდი, ტრიმეთოლენზილამინიუმის ქლორიდი, 3-მესამეულილენზოსულფომერას ნატრიუმის მარილი და ბერზო-18-კრაუნ-6, ფენაზი ეფუძებული აღმოჩნდა უკანაკენელი, ხოლო დიაზოფენიმპონენტი და 2-ქლორ-4-ნიტროფენილდაზონიუმის ტეტრაფრიტორიატი. ეს მეთოდი კიდევ ერთხელ ამტკიცებს თავის აქტუალურობას, ჩადგან იძლევა ისეთი უსუსტესი აქტიურობის პოტკომპონენტის გამოყენების საშუალებას, რომლებთანც აზომშეულლების რეაქცია გრისის კლასიფიცირ პირობებში არ ხორციელდება.



შესაბამისი ნაერთების 3-ფორმილნაფთო [1,2-გ] ინდოლის, 3-აცეტილ-ნაფთო [1,2-გ] ინდოლის, 3-N,N-დიმეთოლამინომეტოლნაფთო [1,2-გ] ინდოლის და 3-2-ქლორ-4-ნიტროფენილზონაფთო [1,2-გ] ინდოლის ინდოვილუალურობა დადგნდა სხვადასხვა ფიზიკური ქიმიური მეორედების საშუალებით, გამოყენებული იქნა: თეისებითი ანალიზის, ტომე, სეეტური ქრომატოგრაფიული, ელექტრონული აქტუალურობის და კლემპნტრიული და კლემპნტრიური ანალიზის მეორედები.

#### ც ხ ი ლ ი 2

სინთეზირებული ნაერთების ძირითადი ფიზიკური მაჩვენებლები

ნაერთები	მაღალი და დაბალი მასი, M	დღისში ტემპერატურა, °C	ჩრდილი ზონაშის სპეციალის ასეპტიკი, მგ.წ., მგ	R <sub>f</sub>	განხილუ- ლიანობა, %
ნაფთო [1,2-გ] ინდოლი	217	120-121	220-230	0,317	61-65
3-ფორმილნაფთო [1,2-გ] ინდოლი	245	95-98	270-280	0,122	68-70
3-აცეტილნაფთო [1,2-გ] ინდოლი	259	225-227	245	0,178	75-78
3-N,N-დიმეთოლამინომეტოლ- ნაფთო [1,2-გ] ინდოლი	274	113-115	275	0,261	80-83
3-(2-ქლორ-4-ნიტროფენილ)- ნაფთო [1,2-გ] ინდოლი	400		390		18-20

А. Н. ШУБИТИДЗЕ, Т. О. РАЗМАДЗЕ,  
ДЖ. Л. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ



Грузинская  
Академия Наук

Институт химии

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ НАФТО(1,2-G)ИНДОЛА

### Р е з ю м е

Модернизирован синтез нафто(1,2-g)индола и изучены его физические и химические свойства. Квантово-химический расчет молекулы нафто(1,2-g)индола подтверждает его сходство с молекулой индола: самый высокий электроотрицательный заряд концентрирован в положении C15 (у индола в C3). Этим объясняется относительно легкая реакционная способность в S<sub>E</sub> реакциях: Вильсмайера, Манниха, Фридель-Крафтса, азосочетания в присутствии МФК синтезированного азогодоржащего тетрагидроцикло.

A. SHUBITIDZE, T. RAZMADZE, J. KERESELIDZE,  
G. CHIRAKADZE

## INVESTIGATION OF REACTIVITY OF NAPHTHO[1,2-G]INDOLE

### S u m m a r y

The reactivity, chemical and physical properties of naphtho[1,2-g]indole and its derivatives obtained by Vilsmeier, Mannich, Friedel-Krafts and azo coupling reactions have been investigated. The treatment was performed under conditions typical for indole (except of azo coupling).

The quantum-chemical data showed that the highest negative electrical charge is concentrated on the atom of C<sub>15</sub> like indole, which is in good agreement with experiment. The reaction was monitored by the thin layer chromatography method and the final compounds as well as their intermediates were studied by various physical (UV-vis, IR spectroscopy) and chemical (elemental analysis) methods.

### СПИСОК СОЧИНЕНИЙ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Размадзе Т. О., Легашвили И. Т., Шубитидзе А. Н., Кереселидзе Дж., А., Буянов В. И., Чиракадзе Г. Г. Изв АН Грузии, серия химич., 2002, т. 28, 1-2, с. 52-56..
2. В. И. Минкин, Г. Н. Дорофенко. Успехи химии, 1960, т. 29, с. 1301-1335.
3. Органические реакции (под ред. Р. Адамса). М.: ИЛ., 1948, сб. 1, с. 402-432.



რ. უჩრედებიძე, ა. ჯავარიძე, გ. ტერეთელი,  
ლ. გომილიძე, ვ. ღოლიძე

## სიცილინის იონების გავლენა ეთილენ-ბის-დიოთიონარბამატული ფუნგიციიზური პრეპარატების გამოტურ და აგიოტურ გარეაქციები

კულტოფიურად სუფთა კერძების პროცესების წარმოება თანამედროვე ციფრ-ლიტერატურის უპირველესი და უმნიშვნელოვანესი ამოւანაა. აღნიშნული პროცესების შექლი სერიის უცვლელობით დგას მეცნიერობის წილშიც.

მეცნიერობაში გამოყენებულ დამხმარებელ სამსახურათა სანიცუარულ შეფასებასთან ერთად აცილებული შეფასებამი ვაზის ქიმიური დაცვის მიზნით რეკომენდირებული სხვადასხვა შეამტკიცების გარეაქცინის შესწავლა და საბოლოო პროცესები, კუროდ ღვინოში, როგორც საწყისი ფუნგიციიდან, ისე მისი შეტაბოლიტულის ნარჩენი რაოდენობების დადგენა და მათი სისტემიდან ჩრდილირება.

ვაზის ფუნგიციიდებით დამუშავებისას კუტურულის ცვილის ლიპოფილურ მასში გახსნილი პრეპარატი და მისი გარეაქცინის პროცესები აღწევს ნაცოლური და გარეუცვლი რაოდენობით კონცენტრირდებით მასაში. ყურაძის დაწყერის და ალერგიულური დუღილის საწყის ეტაპზე ფუნგიციიდური პრეპარატები მონაწილეობენ ალერგიულური დუღილის პროცესში.

ყურაძის წყვიში გახსნილი ფუნგიციიდები ალერგიულური დუღილის პროცესში შეიძლება რაზი ჭით გარეაქციან: მყრაობილოგიურად ანუ ბიოტური ჭით, და დუღილის არას ფიზიკურ-ქიმიური ფაქტორების გაცემით ანუ აბიოტური ჭით.

ეთილენ-ბის-დიოთიონარბამინის მეცნას ნაწილში და ფუნგიციიდებად უპირატულ გამოყენებულია მანგანუმის ან თუთიოს მარილუები, როგორც ინდივიდუალურად, ისე სპილენზის მარილუებთან კომბინაციიში (პოლიკარბოუნი, ავისილი, არცერიდი, დიტან-45, დიტან-კუპრომიქსი, პოლიხომი, რიდომოლიხომი და სხვა) [1].

სამუშაოს მიზანია ალერგიულური დუღილის პროცესებში ეთილენ-ბის-დიოთიონარბამატული ფუნგიციიდური პრეპარატების შესაძლო გარეაქცინის ჭიების დადგენა (ბიოტური, აბიოტური), აგრესუვ ფუნგიციიდური ნარჩენების შემცველობაში და მათ გარეაქციებზე სისტემის არსებული სპილენზის იონების როლის გამოყენება.

რადგან ფუნგიციიდა გარეაქციაში ევარაულობით ეანგვითი პროცესების დიდ წილს, ამიტომ საცდელ ინიციტად შევარჩიეთ ფენოლური ნაერთებით შედარებით მდიდარი და ლარიბი დევინიმასალების მომცემი რაზი განსხვავებული ტექნოლოგია. ლიტერატურული წყაროებიდან ცნობილია, რომ დეინისი უანგვა-აღდენითი პოტენციალის სიდიდეს სხვა სისტემებთან ერთად ფენოლური ნაერთების რაოდენობაც განაპირობებს. ზემოამულის გათვალისწინებით მომზადებული იქნა მაღლარი არევები, რომელთა დასამშადებლად 2-2 კგ. ყურაძინზე მიყრასუსტებებზოს სახით თავიდანვე შეცვენდა მეთილური ნახშირბაღიში ნიშანული 3.3 მგ ეთილენ-ბის-დიოთიონარბამინის მეცნის თუთიოს მარილი (კურიი რადიოაქტიურობა 400 მეგაბერჟელი/გრამზ) და 73,4 მგ იგივე მარილის სპი-

ლუნდის ქლორეანგთან კომბინაცია. დუღილი მიმდინარეობდა  $20\text{--}23^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე, სიბნელეში 14 დღის განმავლობაში საფუერის წმინდა (*Saccharomyces vini*, var. კანური 42 და *Saccharomyces oviiformis*, var. გორგონი 50) შემთხვეულებით და სპონტანურად, ველური ფორმის საშუალებით დუღილის პროცესში გამოყოფილ  $\text{CO}_2$ -ს ვბოჭავდით 20% KOH-ით. დუღილის დამთავრების შემდეგ ქაშლერავდით ეთოლენ-ბის-დითიოკარბამატის ნიმანდებული ნაწმირბადის ჩათვის ხარისხს ღვინოში, ლუქში და დუღილის პროცესში გამოყოფილ  $\text{CO}_2$ -ში. ჩათვაეტიურრობას ქაშლერავდით თხევად სკინტილაციურ მოვლენებზე “125 Rack Beta-2”, შედეგები მოვყანილია 1 ცხრილში.

დუღილის შედეგად გამოყოფილი  $\text{CO}_2$ -ის ჩადიოაქტიურობა ყველა ცდაში ძალიან დაბალია (საერთო რადიოაქტიურობის 0,1-0,2%-ზე დაბალი). საფუერის ველური ფორმების შემთხვევაში რადიოაქტიური  $\text{CO}_2$ -ის გამოყოფას ადგილი საერთოდ არ ჰქონდა [2]. ეს მიუთითებს საფუერის მიერ ფუნგიციდების შეთვისებისა და გარდაქმნის დაბალ ხარისხზე, რაც ალბათ მიკროორგანიზმების მიმართ ამ ფუნგიციდების ძლიერი ტოქსიურობითა გამოწვეულია. ეს ტოქსიური მიუქმეტი კი ალბათ ეთოლენ-ბის-დითიოკარბამატების მეტაბოლიტების (იზოორინიანატის) მიერ უანგიოთ ფერმენტების სულოპიდრილურ ჯგუფებთან ადვილად რეაგირებით უნდა იქნას ახსნილი [3].

სასურველი იქნებოდა ეთოლენ-ბის-დითიოკარბამატების ბიოტური გარდაქმნის სიღრიცის გაზრდა, რადგან ეს ტემპურის მინიმუმის ფუნგიციდის მოლუკულის ბოლომდე უანგვას  $\text{CO}_2$ -მდე და შასკბამისად ფუნგიციდისა და მისი მეტაბოლიტების უფროს სრულყოფვილ დეტრიქსიურიას, რაც იმის მნიშვნელობაში მიღებით, რომ ზოგიერთი მეტაბოლიტი უფრო ძლიერი ტოქსიურობით ხასიათდება ვიდრე საწყისი ფუნგიციდებით, ფრიდამაშერით.

ეთოლენ-ბის-დითიოკარბამატების და მათი გარდაქმნის პროდუქტების ძირითადი მასა განაწილებულია ღვინომასალაში და ლუქში (ცხრილი 1). ღვინომასალუქშის ოსხივე ზემოოდასახელუბულ ნიმუშში ჭაღალდებს პრეკარბატულად დაყოფისა და ავტორადიოგრაფიის საფუნქციელზე იდენტიფიცირებული იქნა [4] ეთოლენ-ბის-დითიოკარბამატების გარდაქმნის შემდეგი სსნადი პროდუქტები: ეთოლენთიურამმონსსულფიდი, ეთოლენთიურამდისსულფიდი, ეთოლენთიამინი და ეთოლენთიომარდოვანა. ამასთან, შეტანილი ფუნგიციდის გარჯევული ნაწილი გარდაუქმნელი დარჩა და იქვე წარმოქმნა საერთო რადიოაქტიურობის 4-9% სიღრდისა რაიადენტიფიცირებული მეტაბოლიტი [5] (ცხრილი 2).

ღვინომასალუქში ფუნგიციდების და მათი მეტაბოლიტების ტოქსიური ეფექტის აცილების მნიშვნელოვანი საშუალებაა მათი ჩართვა ლუქში მასპინ, რადგან ჭრატერობისა; ეს ღვინომასალიდან ფუნგიციდური ნაწინების მოცილების ერთდევრობა.

1 ცხრილის მონაცემების განალიზებით შეგვიძლია დავაკვნათ, რომ ლუქში ჩართული ფუნგიციდური ნაწმირბადის რაოდინობა ფუნკციური ნაეროებით დარიბი დასადუღებელი არის შემოსუვევაში მარტოეთილენ-ბის-დითიოკარბამატის არსებობისას საერთო რადიოაქტიურობის 45%-ს შეადგენს, ხოლო იგივე დასადუღებელი არის შემთხვევაში ზემოთ აღნიშნული კარბამატისა და სპილუნდის ქლორეანგის კომბინაციის შემთხვევაში - 72%. ფუნგილური ნაეროებით მდიდარი დასადუღებელი არის შემთხვევაში კი - შესაბამისად 95 და 97%. ეს მონაცემები გვაძლევს იმ დასკნის გაფორმებების საშუალებას, რომ ადგილი აქვს ქინონ-ამინიურ ურთიერთობების მეტებებს, რაც იწვევს მოლეკულის გამსხვილებას და მხოლმედ ცხრილში.



## ნიმუშდებული ფარგლებების ნამოსამართის კრიტიკული და ურთისართული ფრთხოების მოვლენები

გამოცემის მიზანი	ჩადრიუმელობა, %		
	დონისმაღალა	ლიტერატურული	CO <sub>2</sub>
უწყვეტი ხეგმენის მდგრადი მოწყობის-ბო-დოკუმენტის ჩატარება	4,3	93,6	>0,1
უწყვეტი ხეგმენის დონის მოწყობის-ბო-დოკუმენტის ჩატარება	54,4	45,3	>0,1
უწყვეტი ხეგმენის მდგრადი მოწყობის-ბო-დოკუმენტის ჩატარება და საღუწობო ქრისტენიკური კრიტიკი	2,8	97,2	>0,1
უწყვეტი ხეგმენის დონის მოწყობის-ბო-დოკუმენტის ჩატარება და საღუწობო ქრისტენიკური კრიტიკი	28,4	71,8	0,1

## ც ხ რ ი ც ხ 2

კოლექტი-და-კოსოვო-აბანიული ფარგლებები და მათი გამოვლინების პირდაპირი ლინიტობის დოკუმენტები  
(% ჩადრიუმელობის ნამოსამართის კრიტიკული მიხედვით)

ცენტრის მიმღები დონის დოკუმენტი	ცენტრის მიმღები დონის დოკუმენტი					
	ურთისართული	ლიტერატურული	დონისმაღალა	დონისმაღალა	ურთისართული	ლიტერატურული
უწყვეტი ხეგმენის მდგრადი დონის დოკუმენტი + კონკრეტული დონის დოკუმენტი	20	20	10	34	12	4
უწყვეტი ხეგმენის დონის დოკუმენტი + კონკრეტული დონის დოკუმენტი	15	10	19	39	9	3
უწყვეტი ხეგმენის მდგრადი დონის დოკუმენტი + კონკრეტული დონის დოკუმენტი და საღუწობო ქრისტენიკური კრიტიკი	22	18	8	42	6	4
უწყვეტი ხეგმენის დონის დოკუმენტი + კონკრეტული დონის დოკუმენტი და საღუწობო ქრისტენიკური კრიტიკი	12	15	16	44	8	9

ლი მოლექულების (ჩევნს შემთხვევაში ეთილენ-ბის-დიოთიოკარბამატუბის და მათ შეტაბლითების) გამოაღვეს [6, 7].

ცნობილია, რომ ღვინის ფენოლური ნაერთები წარმოადგენ მუქ ფერებს, ანტორიანების და სხვათ მრომერულ ან პოლიმერულ ფორმებს, რომლებიც ყოველთვის შეიცავენ დაპიროვეს ფენოლურ ფრაგმენტს.

მხმარე შეტაბლების და მათ შეჯის სპილუნძის იონები აგრძალის შეზენ ერთობის მიზანი ფენოლური ფრაგმენტის ქინონამდე უნგვას, ხოლო მეორეს მშრალ ქინონების ურთიერთობების ამინური ფფუნდების შემცველ მეტაბოლიტებთან, რისაც შეიძლება აიხსნას სპილუნძის იონების თანაბისას ლუქურმოქმნის და მათში ფუნგიციდების და მათი შეტაბლითების ჩართვის გაზრდაც.

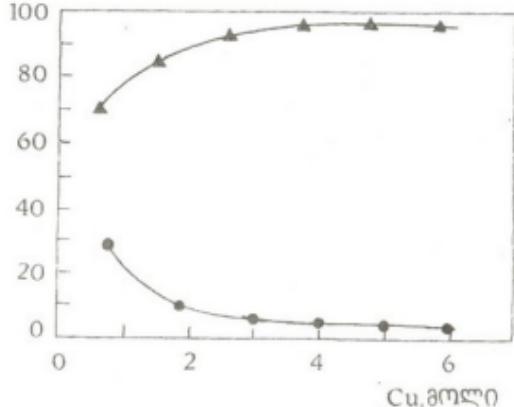
სპილუნძის ორგების რაოდენობრივი ცვლილების გაელენ-ბის-და-თიოკარბამატის და მისი მეტაბოლიტების ლუქური ჩართვის ინტერნაციურობაზე ესწავლობდით ამ პარალის და სპილუნძის ქლორუვანგის სხვადასხვა მოლური თანაფარდობების შემთხვევაში.

ცდებს ვატარებდით ფენოლური ნაერთებით მდიდარ საღულარ არეში დუღლილის ზემოა ნაჩერები პარამეტრების პირობებში. დასადუღლებელ გასაში თავიდანვე შეიტენებულ შეიტენებულ ნახშირბადის ნიშანდებული ეთილენ-ბის-დიოთიკარბამატი (ცუთრი რადიოაქტიურობა 400 მეგაბეტაციური/გრ.) 33 მგ-ს რაოდენობით 2, კე ფურატებზე და სპილუნძის ქლორუვანგის სხვადასხვა რაოდენობა სპილუნძის მოლების - 1; 2; 3; 4; 5; 6-ის მიხედვით, რომ შედეგადაც მიერიცო ერთნაირი დუღლილის პირობებში წარმოქმნილი ექვსი ლუქის ნიშური. ლუქურიციდების ჩართვის სიღრილის დადგენის მიზნით ესზღვრავდით როგორც ლუნიორი, ისე ლუქური რადიოაქტიური ნახშირბადის შემცველობას. ლუქის ასაფელელ ფორმაში გადაყინვის მხხნით ლუქის წონას ეწვევდით ელექტრორეზული მიკრონალინის ხელსაწყოში და გამოყოფილ რადიოაქტიურობას ვითვლიდით სკინტილაციურ მოვლელზე ბრუნის ჰიდროფილურ სისტემში [8].

სპილუნძის დაბალი კონცნტრაციის შემთხვევაში რადიოაქტიური ნახშირბადის ლუქური ჩართვა შედარებით დაბალია. სპილუნძის რაოდენობის შემდგომი მატება ხელს უწყობს ფუნგიციდების და მათ შეტაბლითების ურთიერთობების და ლუქურმოქმნის ცვლილების და კომპონენტებთან და ურთიმალურს აღწევს 4-5 მოლის შემთხვევაში (ნახ. 1).

ამგარენდ სპირტული დუღლილის პროცესში ეთილენ-ბის-დიოთიოკარბამატების გარდავქმნა, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება ასე დავახასიათოთ: აღნიშნული ფუნგიციდები დუღლილის

რადიოაქტიურობა, %



ნახ. 1. სპილუნძის ორგების რაოდენობის ცვლილების გაელენ-ბის-დიოთიოკარბადის ლუქური და ლუნიორმისალინი ჩართვები



პროცესიში უმოავრესად აბიოტურად გარდაიქმნებიან; მიკროჰილიოლოგიური გარემოების წილი ამ შემთხვევაში უმნიშვნელოა. მათი გარდაქმნის პროცესულებრივი ფორმა ფიზიკურად მდიდარი ულფიდი, ეთილენიურად მართვას ულფიდი, ეთილენიურად ფორმა და ეთილენიური მდიდარი არის დადალებისას უჯნები ციდური ნარჩენების ნაწილი ლექ्फი ლიკალიზდება, რაც ღვინომასალაში უჯნები ნარჩენების მაღალი შემცველობითაა გაპირობებული. სპილენჯის იონების თანაობისას მნიშვნელოვნად მატულობს ღვინიდან ლექ्फი გადასული ამინოგვიურების შემცველი მეტაბოლიტების ჩაოდენობა. ასეთი ეფექტი გამოიყენება სისტემის სპილენჯის იონების არსებობით, რომელიც აკტალურებენ ფუნგიციურ ციდური ციდურების აღნიშვნული გზუფების შემცველი მეტაბოლიტების ურთიერთშედების ჩატარებას.

საქართველოს სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტი

შემსრულებელი 15.06.2003

III. D. უგრეხელიძე, A. M. ჯაპარიძე, B. C. ცერეთელი,  
L. D. ბოჩორიძე, V. K. დოლიძე

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОНОВ МЕДИ НА  
БИОТИЧЕСКИЕ И АБИОТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ЭТИЛЕН-БИС-ДИТИОКАРБАМАТНЫХ  
ФУНГИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ**

**Резюме**

Изучено влияние ионов меди на процесс биотического и абиотического превращения этилен-бис-дитиокарбаматных фунгицидных препаратов. Установлено, что ионы меди ускоряют процесс детоксикации этилен-бис-дитиокарбаматов путем их включения в осадок виноматериалов по механизму хинон-аминного взаимодействия.

SH. UGREKHELIDZE, A. JAPARIDZE, B. TSERETELI,  
L. BOCHORIDZE, V. DOLIDZE

**INVESTIGATION THE EFFECT OF COPPER IONS  
ON BIOTIC AND ABIOTIC TRANSFORMATIONS  
OF ETHYLEN-BIS-DITHYOCARBAMATIC  
FUNGICIDAL PREPARATIONS**

**Summary**

The influence of copper ions on the process of biotic and abiotic transformations of ethylen-bis-dithiocarbamatic fungicidal preparations has been studied. It has been established, that copper ions accelerate process of detoxication of ethylen-bis-dithiocarbamates by the way of their insertion into the sediment of winmaterials according to the mechanism of chinon-amine interaction.

1. საქართველოში 1999-2003 წლებში გამოსაყენებლად ნებადარითული პესტიციდების, მცნარეთა და ცვისამუალებების და ზრდის რეგულატორების სია, რედ. ზ. ლოდაძე, თბილისი, 1999, გვ. 165.
2. ცერეთელი ბ. ს., სტურა ვ. შ., უგრეხელიძე შ. დ., კურათავილი ვ. ა. ვინograd დ ვino რoსsii, 2001, 3, c. 47-48.
3. Етнова Е. Е., Меренюк Г. В. Микробиология. 1986, 35, с. 612-617.
4. Робертс Т. Радиохроматография. М.: Мир, 1981, с. 75-131.
5. Tsereteli B., Ugrehkhelidze Sh., Bochoridze L. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 152, 3, 1995, p. 124-127.
6. ცერეთელი ბ. ს., სტურა ვ. შ., ჭართავილი ნ. ნ. ვინograd დ ვino რoსsii, 1998, 3, с. 43-44.
7. ჭართავილი ნ. ნ., სტურა ვ. შ., შათირავილი შ. ი., ცერეთელი ბ. ს. ვინograd დ ვino რoსsii, 1998, 2 с. 20-21.
8. Bray G. A. Solvents for liquid scintillation counting, Anal. Biochem., 1, 1960, 279-287.



გ. კოშერაშვილი, ლ. ასათიანი, ბ. ბერიძე დამტკიცებელი  
ი. ბერიძე ვა, თ. მაშელიანი

**დიფენილომსიდური და გენიფიდაზოლური ფრაგმენტების  
ზოგადი პოლიორგანოსილაჟასილომსი-ჰიტოროგარილები.  
სინთეზი, თვისებები**

კლემინტორგანულ პოლიმერებს შორის პრიორიტეტს დღეისათვის კვლავ სილიკონტორგანული პოლიმერები ინარჩუნების, რაც მათი ბევრი უნიკალური თეო-სქემებით არის განვირობებული გაფრაგოვდა მათ გმოვწევების არქ., შესაძლებელი განდა სამრეწველო მასშტაბით კარგად აპრობირებული და ხელმისაწვდომი პოლიმერების, პოლიორგანოსილოქსანების ჯაჭვის ქიმიური მოდიფიკაცია.

ცნობილია, რომ პოლიორგანოსილოქსანების მირიადა ჯაჭვის არილენური და ჰეტეროარილენური ფრაგმენტების შეცვანა აუმჯობესებს მათ თერმულ და მექანიკურ მახასიათებლებს. მრავალოდნელი იყო, რომ თვისებების ანალოგიურ მოდიფიკაციას უნდა ჰქონოდა ადგილი პოლისილაზანების შემთხვევაშიც [1].

ჰეტეროარილენური პოლიმერების მისაღებად გამოვიყენეთ სილიკონტ-ჰეტეროარილენური ჰეტეროარილენურის - ორგანოციკლოსილაზანების ჰეტეროარილენურ ზისფენოლებთან ერთობლივი პოლიმერიზაციული პოლიკონფენსაციის მეთოდი [2].

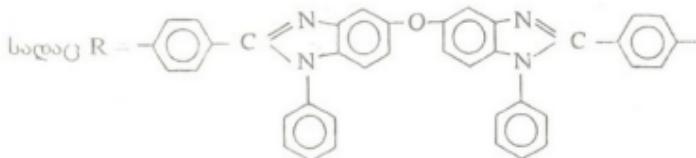
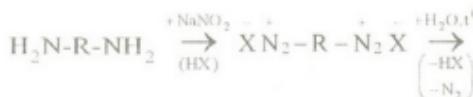
აღნიშნული მეთოდის შერჩევა განპირობებული იყო მთელი რიგი თავისებუ-რებებით, რაც მას სილიკონტორგანული პოლიმერების მიღების სხვა მეთოდებთან შედარებით გარკვეულ უპირატესობას ანიჭებს. კრძოლ, შესაძლებელია: ჩეაქციის კატალიზატორების გარჩევა ჩატარება, თანამდე პრიოდუტის გულდასმით მოცილება, აღნიშნული სტრუქტურის შემთხვევაში პოლიმერების მაღალი თერმოდიდგრადუაბის მიწურა, პოლიმერების თვისებების ვარირება, მიღებული პოლიმერებით სხვადასხვა ირგანული და ელემენტორგანული პოლიმერების მოდიფიკაცია. აღსანიშნავია, ავტომატური რეაქციის ჩატარების ექსპრიმენტული სიმარტივა.

საწყის სილიკონტ-ჰეტეროარილენურ ნაეროზებად შეცარსიერ მათ შორის ყველაზე ხელმისაწვდომი და მაღალი რეაქციისუნარიანობით გამორჩეული სილიკონურის ატომთან დაკავშირებული ელექტრონული და სივრცითი აღნა-გობით მკეთრად განსხვავებული რადიკალების შემცველი ჰეტეროარილენულო-ტრიისილაზანი, ტრიმეთილტრიინილციკლოტრიისილაზანი და ტრიმეთილ-ტრიოფინილციკლოტრიისილაზანი. მათ ვდებულობდით შშრალი ბენზოლის 15%-იან ხსნარში შესაბამისი ორგანოდიქლორისილაზანების ამონილიზის ჩეაქციით [3]:



სადაც:  $R'$ ,  $R''=CH_3$  ან  $R'=CH_3$ ,  $R''=C_6H_5$ ,  $CH=CH_2$ .

დიფენილომსილური და იმიდაზოლური გეუფების ერთდროულად ჰეტერო- ჰეტეროარილენური ბისფენოლი მივიღეთ შესაბამისი დიამნის ტეტ- რაზოტირებით და მიღებული ტეტრააზონეროს დამლით, რომელიც შემდეგი ზოგადი სქემით ასე გამოისახება:

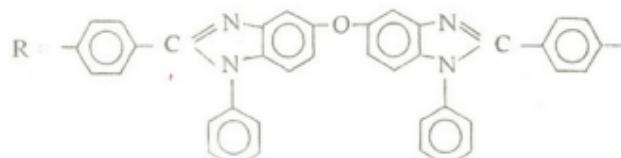
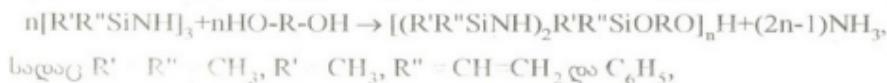


(1)

ბისფუნდოლი წარმოადგენს ღია მოყვაისტროკრისტალურ ნიერიერებას, რომლის ლილობის ტემპერატურა  $250^0\text{C}$ -ს აღემატება (დაშლით). მისი შედეგნილობა და აგებულება დადგენილ იქნა ელემენტური ( $N\%$ ) და ფუნქციური ( $OH\%$ ) ანალიზის, აგრეთვე იწ- და ულტრაიასტრუქტურის სპექტრების მონაცემების საფუძვლზე. ჰიდროქსილის ჯერულების შემცველობას ესახლდება ეფექტური ჩუგაშ-ცერიკიტინოვის მეთადით.  $OH$ -ჯერულის რაოდნობრივი შემცველობის მიხედვით გაანგარიშებული მოლექულური მასები მიახლოებულია საკარაულო სტრუქტურის შესაბამისი მოლეკულური ფორმულის მიხედვით თეორიულად გაანგარიშებულ მნიშვნელობებთან (1).

ჰეტეროარილური ბისფუნდოლების იწ-სპექტრში ჰიდროქსილის ჯერულების საოცის დამახასიათებელ შთანთქმის ზოლებთან ერთად ( $3600-3500\text{ cm}^{-1}$ ) შემჩნეულია ბენზოლის ბირთვის C-H ბმებისათვის ( $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ ) და იმიდაზოლური ცელებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები ( $1425-1450\text{ cm}^{-1}$ ). თავისუფალი  $NH_2$  ჯერულებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლები ბისფუნდოლის იწ-სპექტრში შემჩნეული არ ყოფილა.

ორგანოციკლოსილაზანების ურთიერთქმედების რეაქცია არომატულ ბისფუნდოლებთან შეიძლება შემდეგ ზოფადი სქემის სახით წარმოვადგინოთ:

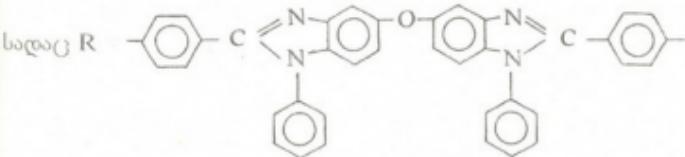
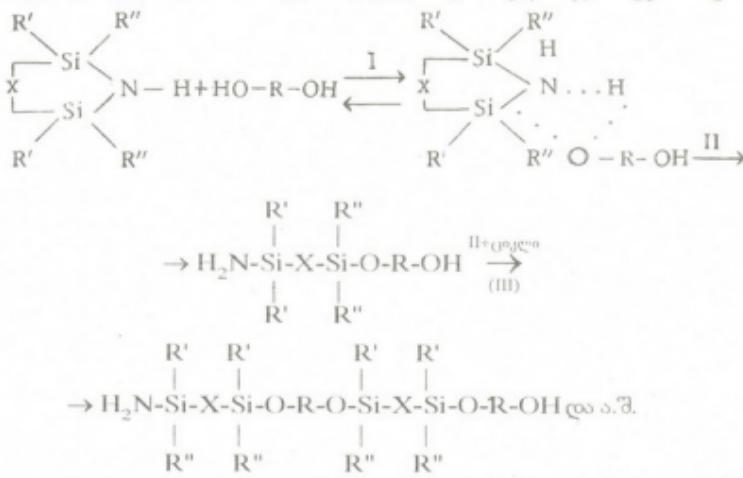


(2)

განსილული რეაქციის შექანიშმის კლევის მიმართულებით ჩვენს მიერ აღია მიღებული შედეგების მიხედვით [4] შეიძლება დავასკვნათ, რომ პროცესის მიმდინარეობისას შუალედური პროდუქტების კილურა-Si-NH<sub>2</sub>



შეუფების ერთმანეთთან და ჰეტეროლიკელის ან მარტო აჭვების  $\equiv \text{Si}-\text{NH}-\text{Si} \equiv$ -თან ერთად ამინირების თანამდე რეაქციებს ადგილი არა აქვთ და ამდენად, ერთობლივ შეუფების მერჩაცული ქანდაქსაციის პროცესს შემდეგი საერთაულო სქემა შექსაბამება:



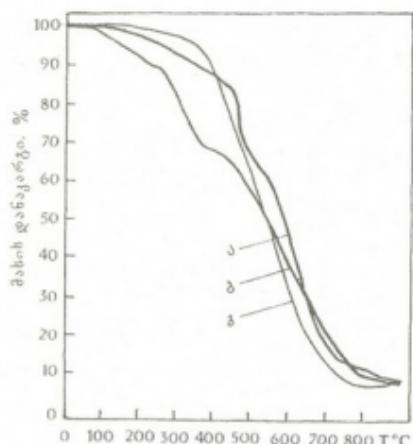
(3)

მიღებული პოლიმერების ელემენტური ანალიზის მონაცემები ( $\text{Si}\% = 7,9$ ) დასტურებს შექსაბამისი იდეალური სტრუქტურული უმნიშვნელო გადახრის მცირე აღზარდობას, რაც თავის მხრივ ასაბუთებს ჩვენს მოსაზრებას პოლიმერული მარტო აჭვების  $\equiv \text{Si}-\text{NH}-\text{Si} \equiv$  ფრაგმენტებში დადა ზომის ხისტი ბისფეროლების "ჩანერგვის" განხლების თაობაზე.

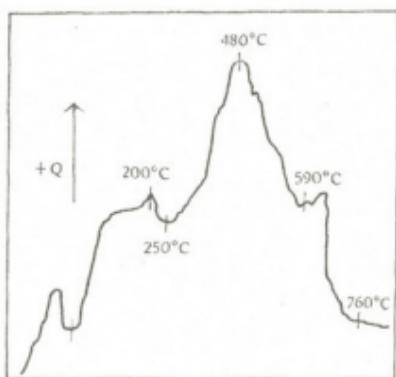
როგორც (ნახ. 1) ჩანს, პოლიმერების მარტო აჭვების ორმოვანგვითი დესტრუქცია იწყება  $350^0\text{C}$ -ზე, ამასთან პოლიმერების ორმოვანგვით მდგრადობაზე შემცირდება გაელინას ახლებს სილიკოზის ატომთან და კაბინეტული რადიკალის ბუნება. კარბოდი უფრო მაღალი ორმოვანგვითი მდგრადობა ახასიათებს  $\text{C}_6\text{H}_5$ -ის ჯვლუბის შემცირების პოლიმერებს, რაც კარგად შექსაბამება ამ კუთხით ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს [2]. ეს, როგორც ჩანს, დაკავშირებულია არა ძარტო ფენილის ჯვლუბის  $\text{Si}-\text{N} \equiv \text{E} \text{ლ} \text{ე} \text{ქ} \text{ტ} \text{რ} \text{ო} \text{ვ} \text{ა} \text{რ} \text{ყ} \text{ა} \text{ფ} \text{ი} \text{თ} \text{ი}$  გაელინის გამო  $\equiv \text{Si}-\text{NH}-\text{Si} \equiv$  და  $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ . ბმების სტაბილიზაციასთან, არამედ ფენილის ჯვლუბის მოხლების ხარჭე განტოტვის რეაქციების მიმდინარეობასთან, რაც იწევეს შუალედური სამგანზომილებიანი სტრუქტურის წარმოქმნას და დესტრუქციის ძირითადი პროცესი მიმდინარეობს შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე. ამ მოსაზრებას ამტკიცებს დიფრენციულ-თერმული ანალიზის მონაცემები (ნახ. 2, 3, 4) [5].  $400^0\text{C}$  ინტერვალში გამოვყეოს ილია ეტროორმული პიკი, რომელიც უმაღლედ სამგანზომილებიანი სტრუქტურის წარმოქმნას შექსაბამება, ვინაიდან



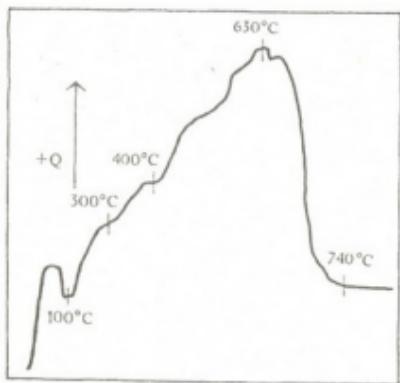
მასის საგრძნობ დანაკარგს, ე.ი. ჯაჭვის დაწყეტით დესტრუქციის მდგრად პროცესს კიდევ ადგილი არა აქვს. მასის დანაკარგი აღნიშნულ ტემპერატურულ ინტერვალში ფენილის ფურცელის მოხლენას შეესაბამება (~20-25%).



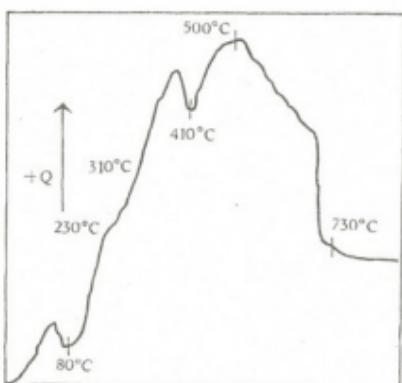
სურ. 1. ჰექსამეთილურილურისილაზანის და ბისფენოლის (3), ტრიმეთილტრიფენლურისილაზანის და ბისფენოლის (δ), ტრიმეთილტრიფენილურისილაზანის და ბისფენოლის (δ) ბაზიზე მიღებული პოლიმერების თ.გ.ა. მრუდები



სურ. 2. ჰექსამეთილურილურისილაზანის და ბისფენოლის ბაზიზე მიღებული პოლიმერის დ.თ.ა. მრუდი



სურ. 3. ტრიმეთილტრიფენილურისილაზანის და ბისფენოლის ბაზიზე მიღებული პოლიმერის დ.თ.ა. მრუდი



სურ. 4. ტრიმეთილტრიფენილურისილაზანის და ბისფენოლის ბაზიზე მიღებული პოლიმერის დ.თ.ა. მრუდი

იწოდებულ პირობებში პოლიმერების თერმოუანგვითი დესტრუქციის შესწავლამ (პარაზე,  $t = 250^{\circ}\text{C}$ ) გვიჩვენა, რომ მიღებული პოლიმერების მასის



საქართველოს  
მინისტრის  
სამინისტრო

დანაკარგი ექსპერიმენტის ამ პირობებში უმნიშვნელოა და პოლიმერის მასის  
შეოლოდ 2-3%-ს შეადგენს.

მადლობას კუთხდით პროფ. ბ. ლეკიშვილს თუმის შერჩევის, კონსულტაციისა  
და გარეული დაზმარებისათვის.

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შეტანილი 04.11.2002

М. Г. КЕЖЕРАШВИЛИ, Л. П. АСАТИАНИ, Т. Г. МУСЕЛИАНИ,  
Б. А. БУЦХРИКИДЗЕ, И. А. ХУРЦИЛАВА

**ПОЛИОРГАНОСИЛАЗАСИЛОКСИ-ГЕТЕРОАРИЛЕНЫ,  
СОДЕРЖАЩИЕ ДИФЕНИЛОКСИДНЫЕ И  
БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫЕ ФРАГМЕНТЫ.  
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**

**Резюме**

С использованием метода одновременной полимеризационной конденсации различных кремний-азотсодержащих гетероциклов  $(\text{Me}_2\text{SiNH})_3$ ,  $(\text{MePhSiNH})_3$ ,  $(\text{MeViSiNH})_3$  с синтезированным нами новым ариленовым и гетероаленовым бисфенолом получены полиорганосилазасилокси-гетероариленовые полимеры.

На основе исследования кинетических закономерностей реакций и ИК спектрального анализа полученных продуктов предложен вероятный механизм реакции.

Методами дифференциального термического и термогравиметрического анализов исследована зависимость термостабильности полученных полимеров от природы органических радикалов у атома кремния.

M. KEZHERASHVILI, L. ASATIANI, B. BUTSKHRIKIDZE,  
I. KHURTSILAVA, T. MUSELIANI

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF  
POLYORGANOSILAZASILOXY-HETEROARYLENES CONTAIN-  
ING DIFENILOXIDE AND BENZIMIDEAZOLE FRAGMENTS**

**Summary**

By using the reaction of the polymerization condensation, new organosilicon polymers - polyorganosilazasiloxyheteroarylenes and silazasiloxyazopyrroles - were synthesized. The basic kinetic regularities were investigated. The probable mechanism of the reaction has been formulated. The thermo-oxidative stability of the new polymers has been studied.

1. Breed L. W., Elliot R. L. Polymers from Cyclosiloxanes and Organosiloxanes // J. Amer. Chem. Soc/ Polymer Prep., 1964, v. 5, p. 587-592.
2. Khananashvili L., Lekishvili N. G. A combined Polymerization-Condensation Process as a Method of Synthesis of Organosilicon Polymers with Inorganic and Organi-Inorganic Main Chains of Macromolecules // Polymer Year Book, 1998, 15, pp. 57-86.
3. Аноorianov K. A. Методы элементоорганической химии (кремний). М.: Наука, 1968, 418 с.
4. Аноorianov K. A., Лекишвили Н. Г., Комлериов Г. В., Лаврухин Б. Д. Сообщ. Акад. Наук ГССР, 1977, 88, №1, с. 97-100.
5. N. Lekishvili, M. Kezherashvili, M. Katsitadze, L. Nakaidze, E. Lekveishvili, A. Asatiani. Russian Polymer News. 2002, v. 7, No.3, pp. 6-12.

შეჩ 547.668:541.486

6. მავთარაძე, 6. ნონიკაშვილი, თ. სამსონია, რ. ჭედია, ა. დოლიძე

## იუზლონის სინთეზის ზესახებ

თანამედროვე სოფლის მეურნეობაში შეუძლებელია მცენარეთა და ცხოველთა დაცის ეფუძნებული საშუალებების გარეშე, თუმცა მათი გამოყენება დოდეკალოფიური პრობლემებსაც ჭრის, მიუწვდის რა ნებატურად ეკოსფერაში, მგვარად, აუკილებილია შექმნას ისეთი პრეცენტაციები, რომლებსაც ექნებათ მცირე ეკოლოგიური და ტექნიკური. მ მხრივ პრასაცეტულია ისეთი ნაერთების სინთეზი, რომლებიც მცნარეთა და ცხოველთა დაცის ქიმიური საშუალებების ანალიფურია და რომელიც იცის ბუნებამ თავიად შექმნა ეკოლოგიურის პროცესში. მექანიდ ცნობილია მრავალი ბიოგენერი ნაკრით, რომლებიც წარმოადგენენ მცნარეთა დაცის ქიმიურ საშუალებებსა და ბიორეგულატორებს. მათი ქტიური დოზები უმნიშვნელოა, ხოლო ბიოლოგიური მოქმედება გამოიტენება მაღალუმეტურობითა და სელექტურობით. ასეთ ბიოგენერი საშუალებებს მიეკუთვნებიან ალოპატიური აგენტები, რომლებიც უმაღლეს მცნარეებში წარმოქმნებიან და გარეშემოცვევი ანადგურებებს სარგებლად მცნარეებს, ე. ი. წარმოადგენენ ჰერბიციდებს. მსგავსი ოგისტებით ხასიათდებიან ნაფრთხინობები, იუგლონი, პლუმბაგინი, დროშერინი, ოქსიდროსერინი. აღსანიშნავია, რომ პლუმბაგინის გამნია როგორც ჰერბიციდები, ასევე პირეტროიდები თერიტორიები [1].

ჩვენი საშუალო მიზანს წარმოადგენდა იუგლონის სინთეზი ნაფრთხინიდან შეალიდებული პროდუქტების გამოყოფის გარეშე, ასევე 1,5-დიოქსინაფრთხოლინის დაუზნევა პროლატული გამსხვილების წყლისხმარებში. იუგლონი ( $\text{5-ოქს-1,4-ნაფრთხინონი}$ ) გამოყოფილ იქნა კალის მწვანე ნაფრთხინი 1,4,5-ტრიოქსინაფრთხოლი-5-გლუკოზიდის სახით. იუგლონი ამინტებს შექრი სარგებლად მცნარეის ზრდას, ახასიათებს რეპელენტური თვისებები და გამოყენება ადამიანსა და ცხოველის მრავალი ავადმყოფობისა საქართველოდ [2-4].

იუგლონის სინთეზი შესაძლებელია 1,4,5-ტრიოქსინაფრთხოლინის დაუნგვით  $\text{FeCl}_3$  და ბრომიანი წყლით; 1,5-დიოქსინაფრთხოლინის დაუნგვით ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ ); 1,8-დიოქსინაფრთხოლინის ან 8-ამინო-1-ნაფრთხოლის ურთიერთებულებით დაზორტირებულ სულფანილის მევასთან, წარმოქმნილი პერსალებავის აღდევნით და წარმოქმნილი ამინოხაერთის დაუნგვით; იუგლონი მიღწეულია ასევე 5,8-დიამინო-1-ნაფრთხოლისა და 4-ამინო-1,5-დიოქსინაფრთხონის დაუნგვისას რენის (III) ქლორიდით [2-7].

იუგლონის სინთეზისათვის საჭირო საწყისი ნივთიერებების მიღება საჯმოდ შრომატებადია და მოითხოვს მრავალ მერაციების განხორციელებას. ყველაზე უპრიმალურია ნაფრთხოლინის ნაწარმებიდან იმ ნივთიერებების გამოყენება, რომლებიც ნაფრთხოლინის ბირთვის 1,5 პრიციპი (მდგომარეობაში) შეიცავს ფუნქციონალურ ჯენერებს. ასეთი ნაერთების სინთეზი შეიძლება განხორციელდეს სხვადასხვა სქემით, რომელთა რეალიზაცია დამკაფებულია როგორც საწყისი ნივთიერებების ხელმისაწვდომობაზე; ასევე ტიქნოლოგიურ (აპარატული) გაფრი-

მებაზე კულტივის პირველ ეტაპზე შერჩეული და რეალიზებული იქნა ის სკემაზე, რომელზეც დამყარებულია 1,5-დიოქსინაფთალინის მიღებაზე და შემთხვევაში დაუანგრიზე იუფლონამდე:

1. ნაფთალინი → ნაფთალინ-1,5-დისულფომეჟავა ნატრიუმის მარილი → 1,5-დიოქსინაფთალინი → იუფლონი
2. ნაფთალინი → ნაფთალინ-1-დისულფომეჟავა → 1-ნაფთალინამინ-5-სულფომეჟავა → 1,5-დიოქსინაფთალინი → იუფლონი
3. ნაფთალინი → 1,8-დინიტრონაფთალინი → 1,8-ნაფტილენდიამინი → ნაფტილამინ-8-სულფომეჟავა → 8-ამინ-1-ნაფტოლი → იუფლონი

სინთეზის ამ გზებიდან კულტივზე ოპტიმალური აღმოჩნდა პირველი სკემა, თუმცა შეაღებული პროცესების ნაფთალინ-1,5-დისულფომეჟავა ნატრიუმის მარილისა და 1,4-დიოქსინაფთალინის გამოყოფა და გასუფთავება მოითხოვს 15-მცე რექრაციის ჩატარების (გაფთილტერა, ნეიტრალიზაცია, გარეუცხა, გაშრობა და სხვა).

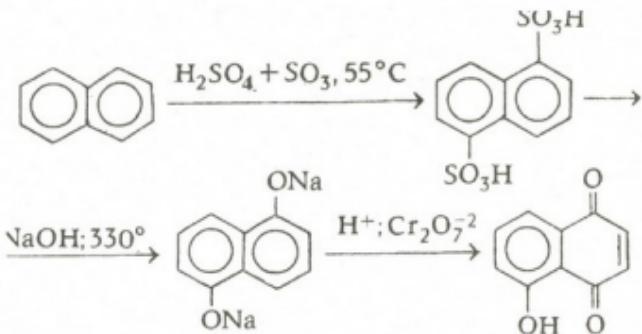
კულტივის მეორე ეტაპზე შესწავლილ იქნა 1,5-დიოქსინაფთალინის დაუანგვა იუფლონამდე სხვადასხვა დამეანგულების გამოყენებით, როგორც წყალში, ასევე პოლარულ გამხსნელების წყალსნარებში.

ლიტურატურული მონაცემებით იუფლონის გამოსავალი 1,5-დიოქსინაფთალინის დაუანგვისას არ აღმატება 25% [2]. 1,5-დიოქსინაფთალინი დამეანგველ სნარში შეაქცე სუსტენიოს სახით. ამიტომ დაეანგახორციელდება მყარი ფაზის ზედაპირზე, რაც იწვევს გამოსავლის შემცირებას. 1,5-დიოქსინაფთალინის გახსნით პოლარული გამხსნელების წყალსნარებში (დომეტილუორმამილი - წყალი; დიმეტილსულფონიდი - წყალი; აცეტონიტრილი - წყალი) და მისი შერევისას დამეანგველ სნარით ადგილი აქვს მის სწრაფ დაუანგვას, მაგრამ ამავე დროს წრამოქმნილი ქინონი შემდგომ გარდაქმნებს განიცდის. კრიოდა, ადგილი აქვს ბირთვის გახლების, შეინიშნება  $\text{CO}_2$ -ის გამოყოფა და წარმოქმნება სხვადასხვა ნაგრძოლები, რის შედეგადაც გამოსავალი მცირდა (ცხრილი 1). ამრიგად, პოლარული წყალსნარების გამოყენების არა აქვს დიდი უპირატესობა წყლიან სისტემებთან შედარებით წარმოქმნილი იუფლონი სხვა ნაერთებიდან ამორწილება როგორც სნარის ფენიდან, ასევე ყვარი ფაზიდან შემდეგი გამხსნელი სისტემებით: პეტროლუინის ეფერი - ბენზოლი; ჰექსანი - ბენზოლი; სამრეწველო ბენზინის ფრაქციები ( $40^{\circ}$ - $140^{\circ}\text{C}$ ).

შესწავლილია ასევე სხვადასხვა მინარევების შემცველი 1,5-დიოქსინაფთალინის დაუანგვა სხვადასხვა სისტემებით 1,5-დიოქსინაფთალინი შეიცავდა 5-25%-მდე მინარევებს; ნაფთალინ-1,5-დისულფომეჟავა ან მის ნატრიუმის მარილს ასევე  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ -ს. აღმოჩნდა, რომ ეს მინარევები ხელს არ უშლიან დაუანგვის პროცესს, ხოლო იუფლონის გამოსავალი 20-22%-ს აღწევდა (ცხრილი 1).

ამ მონაცემების საფუძველზე შემუშავებულ იქნა ნაფთალინიდან იუფლონის მიღების მეთოდი, რომელიც გამორჩიებავს შუალედი პროცესების გამოყოფის აუცილებლობას (ნაფთალინ-1,5-დისულფომეჟავას ან მის ნატრიუმის მარილი და 1,5-დიოქსინაფთალინი). მეთოდის არსი მდგომარეობს შემდეგში: ნაფთალინის სულფირების პროცესში მიღება ნაფთალინ-1,5-დისულფომეჟავა ნატრიუმის მარილის 30% სნარი, რომლის კონცენტრაციებით 70-75%-მდე და შემდგომი შელორბით  $\text{NaOH}$ -თან წარმოქმნება 1,5-დიოქსინაფთალინის ნარევი სხვადასხვა ნაგრძოლების მიღებული ნარევის გასხნით და შემდგომ დაუანგვით ნარევში წარმოქმნება იუფლონი, რომლის მოცილება სარეაქციო მასიდან ხდება ორგანული გამ-

სხეულუბით. იუგლონის გამოსავალი 20% აღწევს. მართალია, გამოსავალი მცირდება, 1,5-დიოქსინაფთალინის დაუანგებასთან შედარებით, სამაგიეროდ აუკლელურად ბელი არ არის შეალედური პროცესის გამოყოფა. ამრიგად, იუგლონის სტრუქტურას უქნი ხორციელდება შემდეგი სქემით:



### ც ხ რ ი ლ ი

1,5-დიოქსინაფთალინის დაუანგვა პოლარული გამსსელის წყალსნარებში

დანერგებული სისტემის ერთმანეთურები (მილი)	1,5-დიოქსინაფთალინის გამსსელი სისტემა (მილი)	T, °C	t, ს	გამოწვევა(%)
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-HCl	15	2	25%
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.035 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი	15	2	19%
FeCl <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.95 0.83 0.12	H <sub>2</sub> O-HCl	35	2	5%
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი 0.56 0.13	5	2	20%
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი	15	2	18%
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი 0.56 0.13	15	1	25%
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი 0.7 0.18	5	2	26%
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი 0.7 0.18	5	1	20%
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-N(3)(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N(3)CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H 0.5 0.19	15	1	18%
CrO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.02 3 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი 0.7 0.2	15	1	18%
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.35 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი 0.5 0.2	20	1	23%
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი (+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	20	1	20%
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.017 2.28 0.07	H <sub>2</sub> O-ლითი (+C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> (SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> )	15	1	21%

## ექსპერიმენტული ნაწილი



ა) 1,5-დიოქსინაფთალინის დაუნგვა დიმეთილსულფონიუმის შემცირების განხორციელდა შემდეგნაირად: 1 გრ 1,5-დიოქსინაფთალინი იქსნება 20 მლ დიმეთილსულფონიუმის წყალხსნაში (1:1); მას ემარება ხსნარი, რომელიც შეიცავს 4,6 გ ხატულიუმის ბიქრომატს, 41 მლ წყალს და 3,6 მლ კონც. გოგიორდმეუავს დათანგვა ტარდება მორეების პირობებში 5–15°C-ზე 1 სთ-ის განძალობაში. შემდევომ სარეაქციო ნარევი იფილტრუება, ფილტრატს 5-ჯერ ამოწვილავენ 100 მლ პეტროლეუმის ეთილისა და ბენზოლის (10:3) ხსნარით. ყვარის ექსტრაგირებას ატარებენ სოქსლუტის აპარატში. მიღებული ხსნარებიდან გამხსნეულის მომრავალისა და პეტროლეუმის ეთილიდან გადატრისტალუბით მიიღება 0,21 გრ იუგლონი. გამოსავალი 26%.

ბ) იუგლონის მიღება ნაფტალინდან: მუდმივი მორეებში პირობებში 150 გრ 30% იუგლონის მერკერულუფებით შეაქციონაფთალინის ფხენილი (ფრაქცია <0,01 გრ) ისე რომ სარეაქციო ნარევის ტემპერატურა არ აღემატებოდეს 5°C-ს. ნარევს აჩარებენ 50 სთ 7–10°C-ზე და შემდეგ წყლის აბაზანზე აცხელებენ (<55°C) 1,5 სთ განმავლობაში. სარეაქციო მასა გადააქციონ 10% NaCl-ის ხსნარში, რომელიც გაცემულია -5°C-ზე დამტალექილ 1,5-დისულფონიუმის ნატრიუმის მარილს გაფილტრებენ. სული მარილი გადააქციონ რენის ან თუჭის ჰურმელში და უმატებებ 600 გრ NaOH. ნარევის მორეება ხდება ლუშის ფორმის მომტკეცით 3 სთ-ის განმავლობაში 330°C-ზე. მიღებულ ნადნობს ხსნიან 3 ლ 30% გოგიორდმეუავს ხსნარში. მიღებულ ხსნარს აცივებენ როახის ტემპერატურამდე და შეაქციონ ხსნარში, რომელიც შეიცავს 100 გრ Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 1,2 ლ H<sub>2</sub>O და 100 მლ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ხსნარს აცერებებენ 3 სთ, ნალექს ფილტრავენ, ამრობენ <40°C-ზე, აფხინებენ და გამოწერებულ ზენზინის ფრაქციით (40–140°C) ან პეტროლეუმის ეთილი-ბენზოლის ნარევით (10:3). გამხსნელის არაოქლებისა და დარჩენილი ნაშთის გადატრისტალუბით პეტროლეუმის ეთილიდან მიიღება 7,1 გ იუგლონი. გამოსავალი 11% (ნაფტალინიდან).

საქართველოს მეცნიერებლისა და კულტურის მ. მედიცინულის სამ.

შემთხვევა 25.04.2003

Н. А. КАВТАРАДЗЕ, Н. У. НОНИКАШВИЛИ,  
Т. Г. САМСОНИЯ, Р. В. ЧЕДИЯ, А. В. ДОЛИДЗЕ

## О СИНТЕЗЕ ЮГЛОНА

Р е з у м е

Получение исходных веществ для синтеза юглона достаточно трудоемкий процесс, требующий проведения многочисленных операций. Нами изучена возможность синтеза юглона из нафтилина без выделения промежуточных продуктов.

Из возможных схем синтеза юглона наиболее оптимальной оказалась следующая:

Нафтилин → нафтилин-1,5-дисульфонат натриевая соль → 1,5-диоксинафтилин → юглон.



На начальном этапе изучено окисление 1,5-диоксинафталина в водных растворах полярных растворителей (диметилформамид, диметилсульфоксид, ацетонитрил) разными окислителями ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ). Установлено, что выход юглона достигает 5-20% (мас.). Экстракция юглона из реакционной смеси проводилась из жидкой и твердой фазы следующими системами: петролейный эфир-бензол; гексан-бензол; фракции бензина ( $40^{\circ}$ - $140^{\circ}\text{C}$ ).

Изучено окисление 1,5-диоксинафталина, содержащего разные примеси (5-25%), вышеуказанными системами. Установлено, что  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ , нафталин-1,5-дисульфокислота или ее натриевая соль не оказывают влияние на процесс окисления, и выход юглона достигает 20-22%. На основе этих данных предложен метод синтеза юглона из нафталина, который исключает выделение промежуточных продуктов.

Метод осуществляется следующим образом: сульфированием нафталина получают суспензию нафталин-1,5-дисульфокислота натриевой соли, плавлением которой с  $\text{NaOH}$  при  $330^{\circ}\text{C}$  и дальнейшим окислением реакционной массы получают юглон. Выход юглона 11% (из нафталина).

N. KAVTARADZE, N. NONIKASHVILI, T. SAMSONIA,  
R. CHEDIA, A. DOLIDZE

## ABOUT JUGLONE SYNTHESIS

### Summary

It is rather labour-consuming process to receive starting matters needed for juglone synthesis, requiring various operations. We have studied the possibilities of juglone synthesis from naphthalene without isolation of intermediate products.

The following scheme appeared to be the most optimal among the possible synthesis:

Naphthalene  $\rightarrow$  naphthalene-1,5-disulfonic acid sodium salt  $\rightarrow$  1,5-dioxynaphthalene  $\rightarrow$  juglone.

Oxidation of 1,5 - dioxy naphthalene in water solutions of polar solvents (dimethylformamid, dimethylsulfoxide, acetonitrile) by means of various oxidants ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$ ) has been investigated. It has been estimated that the output of juglone reaches 5-26% (mas). The extraction of juglone from the reaction area is carried out from liquid and solid phases by the following solvent systems: petroleum ether - benzole; Hexane- benzole; and c.t.

The oxidation of 1,5 - dioxy naphthalene (consisting other different matters) has been investigated by means of the above mentioned systems. It has been established that  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Ba SO}_4$  naphthalene - 1,5- disulfonic and or it is sodium salt do not block the oxidation process and the juglone output reaches 20-25%. On the basis of these data a method of juglone synthesis has been developed that eliminates the necessity of isolation of intermediate products. The method is carried out in the following way: by the

naphthalene sulfurization naphthalene -1,5 - disulfonic sodium salt suspension is received, then by melting with NaOH at 330<sup>0</sup>C and by oxidation of this received substance juglone is obtained. The output of juglone is 14% (from naphthalene).

ЛІТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Гудвин Т., Мерсер З. Введение в биохимию растений. М.: Мир, 1986 т. 1, 364 с.
2. Айзенберг Л. Н. О синтезе юглона. Тр. Кишиневск. с-х. ин-та, 1956, 11, с. 3-9.
3. Fieser F., Dunn J. J. Am. Chem. Soc., 1937, v. 59, 5, p. 1016 - 1021.
4. Forres A., Batley William J. J. Agr. And Food Chem. 1972, 20, 4, p. 825-828.
5. Wurm Gotthard, Genes Uwe. Arch. Pharm., 1985, 318, 10, p. 931 -937.
6. De Min M., Mauretelle M. T., Oliveros E., Hocquaux M., Jaquet B. Tetrahedron, 1986, 42, 18, p. 4953-4962.
7. De Oliveira Alaide B., Ferreira Dalva T., Raslan Delio Scares. Tetrahedron Lett, 1988, 29, 2, p. 155-157.

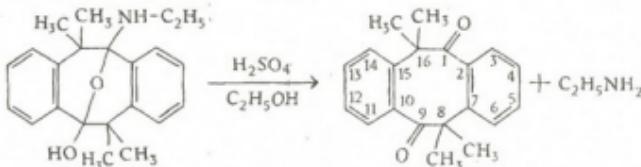


გ. სამონია, დ. შავაზანიძე, მ. რამიშვილი, ა. კირიაკიძე

### 4,4,8,8-ტეტრაჰეთილ-2,3,6,7-დიოქსინ-9-

### (3,3,1)ნონან-1-ეთილ-ამინ-5-ოლის შეავური ციდროლიზაცია

საშუალოს მიხამს შეადგენდა 4,4,8,8-ტეტრაჰეთილ-2,3,6,7-დიოქსინ-9-ოლის უკლიუმ(3,3,1)ნონან-1-ეთილ-ამინ-5-ოლის (I) გლუკოზისან ურთიერთქმედების რეაქციის შესწავლა. აღნიშნული ადუქტი (I) ლ.ტ. 130-131°C და D(+) გლუკოზის ფილეტ მოლარული თანაფარდობით 1:1. 0,3 გ ადუქტის (0,001 მოლი) და 0,18 გ D(+) გლუკოზის (0,001 მოლი) ნარევი მოვათავესთ კოლბაში, რამდენიმე მილილური ჭრიდა უკუმაცივარი. ნარევი გავხსენით 25 მლ აბსოლუტურ სპირტში. მილილური სნარი ცხელდებოდა წყლის აბაზანაზე 90°C-დე 6 საათის განმავლობაში. ამის შემდეგ სარეაქციო ნარევი მოვაცილეთ გამსხვერილი. დარჩენილი ნაშთის გარეცხვის, გამრიცხის და ეთონოლში სამჯრ გადაკრისტალიზაციის შემდეგ მივიღეთ რეაქციაში შესცელებული საწყისი ადუქტი (I) ლ.ტ. 130-131°C. შემორე ცდის შემთხვევებში იგივე რეაქცია ჩაეტარეთ 1 მლ 5%-იანი გოგირდომეავის თანადასწრებით [1]. ნარევის გაცემურა ხდებოდა 75°C-დე 9 საათის განმავლობაში. გამსხვერის მოვილების შემდეგ დარჩენილი ნაშთი დაეძუშვავთ დისტილირებული წყლით. გამრიცხის შემდეგ მიღებული შრალი ნაშთი გადაკრისტალუეთ აბსოლუტურ სპირტიდან. სამჯრ გადაკრისტალული ნაერთი ლილება 173-174°C-ზე მისი შერეული სინჯი საწყის ადუქტით იძლევა ლილების ტემპერატურის დეპრესიას (ლილება 120-121°C), მაგრამ არ იძლევა ლ.ტ.-ის დეპრესიას 2,7,10,15-დიოქსინ-8,8,16,16-ტეტრაჰეთილულო-ოქტანდონ-1,9-თან (II) [2]. იმისათვის, რომ დაკრიტუნებულიყო ადგილი აქეს თუ არა (I) ადუქტის ჰიდროლიზს მეავარექტი, გადავიღეთ მიღებული ნაერთის <sup>1</sup>H შრა, <sup>13</sup>C შრა და მასს-პექტროგრამი. ამ მონაცემების შესწავლით დადასტურებული იქნა, რომ აღნიშნული ნაერთი წარმოადგენს აღნებული (I) ადუქტის მეავარე ჰიდროლიზის შედეგად მიღებულ (II) დიკეტონს ლ.ტ. 173-174°C.



(II) დიკეტონის აღნაფობა დეტალურად შესწავლილი და დადგენილია [2, 3]. აქ მოგვაჭეს დამატებითი მონაცემები: <sup>1</sup>H შრა პექტრომ შეინიშნება ოთხი არომატული პროტონის სიგნალი და არაეპივიალუნტური მეთილის ფარების ორი სიგნალი. ლიტოლი და არაეპივიალუნტური მეთილის  $\delta_{\text{H}}$  = 6,9 მ.ნ. პინ-პინური ურთიერთქმედების კონსტანტით  $\tau$  = 7,6 პ.ც., მიეკუთხება  $\text{C}_6$  და  $\text{C}_{14}$  პროტონებს. ტრიპლეტი, რომლის  $\delta_{\text{H}}$  = 7,10 მ.ნ. და გამნისა ორი ორთო  $\text{H}-\text{H}$  კონსტანტა  $\tau$  = 7,3 პ.ც., მიეკუთხება  $\text{C}_3$  და  $\text{C}_{13}$  პროტონებს. რთული მულტიპლეტი, რომლის  $\delta_{\text{H}}$  = 7,18 მ.ნ. და გამნისა ორი პროტონის შესაბამისი ინტენსივობა, უნდა მიეკუთხებოს  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$  და  $\text{C}_{11}$ ,  $\text{C}_{12}$  პროტონებს. არომატული პროტონების სიგნალების განლაგების

თანმიმდევრობა დადასტურებულია ექსპერიმენტით ორმაგი ჩუქონაზე მიმიღუა არამატული პროცენტების სიგნალების ინტეგრალური ინტენსივობაზე მატერიალური შეკსაბამება თუ მეოთხის ფულის ანალიფურ სიდიდუებს. მეოთხის ფულის სიგნალების არაექვივალურობა „H ბმრ და  $^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრულმა ადასტურებს ის ფაქტს, რომ მოლეკულას გამარის აღნაფობა, გადახრის ლენი, საფრაუდო, გადას  $\text{C}_8$  და  $\text{C}_{16}$  ატომებს შორის.

$^{13}\text{C}$  ბმრ სპექტრი აგრძელებულია საესებით ადასტურებს ნაერთის წარმოდგენილ აღნაფობას. არამატულ უბანში შეიმჩნევა თუმცი  $\text{CH}$  ატომი და თუ მეოთხეული ნახშირბადატომი. ყველაზე სუსტი ფულის მეონე სიგნალი, რომლის  $\delta_{\text{C}} = 213,31 \pm 6$ . ტიპოსურია  $\text{C}_8$  და  $\text{C}_{16}$  კარბონილის ნახშირბადატომებისათვის. მეოთხეული ნახშირბადატომის სიგნალი, რომლის  $\delta_{\text{C}} = 54,65 \pm 6$ ., თავისი ქმიტები ძერადობის მიზნებისათვის კარგად დათანადება  $\text{C}_8$  და  $\text{C}_{16}$  ნახშირბადატომებს არაექვივალურების მეოთხის ფულების სიგნალები შეიმჩნევა, როგორც  $\delta_{\text{C}} = 28,64 \pm 6$ . და  $26,23 \pm 6$ . პროტონირებული არამატული ნახშირბადატომების ინტეგრალური ინტენსივობები საესებით შესაბამება - $\text{CH}_3$  ფულებისთვის დამახასიათებელ ახალოფურ სიდიდუებს.

### ც ნ ი ლ ი

#### $^{13}\text{C}$ ბმრ სიგნალები

ნახშირბადატომი	$\text{C}_8, \text{C}_{16}$	$\text{C}_2, \text{C}_{10}$	$\text{C}_5, \text{C}_{11}$	$\text{C}_4, \text{C}_{12}$	$\text{C}_3, \text{C}_{13}$	$\text{C}_6, \text{C}_{14}$
ძ. მ. ხ.	213,31	140,65	128,89	125,10	124,67	126,48
ნახშირბადატომი	$\text{C}_8, \text{C}_{16}$	$8-\text{CH}_3$	$16-\text{CH}_3$			
ძ. მ. ხ.	54,65		28,64			
			26,23			

მასს-ცაპექტრიში ნაძოენია მოლეკულური ონის პიყ (M+) 292.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2$  გამოყვლილია M 292

$^1\text{H}$  ბმრ და  $^{13}\text{C}$  ბმრ გაზომილია 400 მგპ და 100,6 მგპ სიხშირეზე შესაბამისად. გაზომები ჩატარდა სპექტრომეტრზე Varman-VXR-400. ქიმიური ძერადომები გაზომილია ტუტრამეტოლის სილანის მიმართ. მასს-ცაპექტრი გადალურულია გვადრობოლურ ძერამატომასპექტრომეტრზე R 10-10B (Ribermag, საფრანგეთი).

მის შემდეგ გადაწყვიტეთ აღნიშნულ რეაქციაში გლუკოზის ნაცვლადაგველი ქსილოზა, ხოლო კატალიზატორად გამოყიფებულ 5%-იანი მარილმჟავა. 130 მგ ქსილოზა (0,001 მოლი) და (I) ალუეტი 290 გ (0,001 მოლი) მოვათავეთ 100 მლ-იან მრგვალირა კოლბაში, რომელსაც მორგვებული ჰქონდა უკუმაციებირი. ნარეც დაევამტეთ 25 მლ ეთოლის სპირტი და ფრთხილად გაესხვით შეკრიბით. ხსნარს დაგამტეთ 1 მლ 5%-იანი მარილმჟავა და გაცემულეთ წყლის აბზანაზე 90 °C-ზე და 6 საათის განმავლობაში. მის შემდეგ სარეაქციო ნარეც მოვაცილეთ გამსხვილება, ნაშთი ჩატარებულ გამოხდილი წყლით, გავამტეთ და გადავკრისტალურ ეთოლის სპირტიდან. მიღებული პროდუქტის ლ.ტ. არის 209-210 °C. იგი ოვალური ფორმის შეიცავს ქლორის, ამ მონაცემების საფუძველზე შეგვიძლია დავისკვნათ, რომ ნარისთ ლ.ტ. 209-210 °C წარმოადგენს (I) ალუეტის ჰიდროგლობილობას [4]. მისი შერეული სინგი აღრე მიღებული (I) ალუეტის ჰიდროგლობილობან არ იძლევა ლობის ტემპერატურის დაპრესიას.

საფრანგეთის შემცირევებისა და დაღმაცის

პ. შემცირებულის სის ფრიცხლისა და ინგრენილი ჭიმის ამიტოტური

შემცირებული 05.11.2002

## КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ

### 4,4,8,8-ТЕТРАМЕТИЛ-2,3,6,7-ДИБЕНЗО-9- ОКСАБИЦИКЛО(3,3,1)НОНАН-1-ЭТИЛАМИНО-5-ОЛА

Резюме

При взаимодействии 4,4,8,8-тетраметил-2,3,6,7-дibenzo-9-оксабицикло(3,3,1) nonan-1-ethylamine-5-ола с D(+) глюкозой в растворе этилового спирта в присутствии 5%-ной серной кислоты имеет место кислотный гидролиз вышеуказанного аддукта, и получается 2,7,10,15-dibenzo-8,8,16,16-tetramethylcyclooctanedione-1,9.

При использовании в указанной реакции вместо 5%-ной серной кислоты имеет место образование гидрохлорида исходного аддукта.

G. SAMSONIA, D. CHAVCHANIDZE, M. RAMISHVILI, A. KIRIAKIDI

## THE ACID HYDROLYSIS OF

### 4,4,8,8-TETRAMETHYL-2,3,6,7-DIBENZO-9-OXABICYCLO- (3,3,1)NONANE-1-ETHYLAMINE-5-OL

Summary

By interaction of 4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzo-9-oxabicyclo(3,3,1)nonane-1-ethylamine-5-ol with D(+) glucose in the presence of 5% solution of sulfuric acid in surrounding of absolute ethanol at 75°C acid hydrolysis of the adduct takes place and an initial diketone-2,7,10,15-dibenzo-8,8,16,16-tetramethylcyclooctanedione-1,9 is obtained.

The reaction of glicolization of adduct (1) by xylose in the presence of 5% solution of acidic acid has been studied. The reaction resulted in isolated hydrochloride of the adduct with m.p. 209-210°C, which earlier had been synthesized by interaction of the adduct with saturated solution of hydrogen chloride in absolute ether. The mixture melting point of the authentic material did not decrease.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ - REFERENCES

1. Barker, Fletcher H. J. Org. chem., 1961, 26, 4605.
2. რ. ლალიძე, ნ. იჩეგვაძე, გ. სამხონია. საქ. სსრ მეცნ. აკად. მოამბე, 1969, ტ. XLVII, 2, გვ. 309-314.
3. გ. სამხონია. საქანდ. დოს. ავტორუეფიტ. თბილისი: თსუ, 1967.
4. რ. ლალიძე, ნ. იჩეგვაძე, გ. ვაშავაძე, გ. როშინოვი. ბუნებრივი ნაერთების ქმნა, 1973, 2, 188-193.

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т. П. ЧЕИПШВИЛИ, А. В. САРУХАНИШВИЛИ

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БОРАТОВ МАРГАНЦА В СИСТЕМЕ $H_3BO_3$ -MnO

Система  $H_3BO_3$ -MnO приобретает все большее значение в качестве основы для синтеза стекловидных композитов с поверхностью электронной проводимостью. Для получения таких материалов необходима разработка оптимальных температурных режимов синтеза, что требует изучения процессов, протекающих при нагревании этой системы, а также процессов, предшествующих получению расплавов и стекол, позволяющих качественно оценить природу продуктов синтеза.

Экспериментальное изучение высокотемпературных процессов требует немалых затрат времени и материалов. Для максимального уменьшения количества таких экспериментов используются различные методы прогнозирования, среди которых превалирует термодинамический - метод минимизации свободной энергии Гибса (МСЭ). В настоящее время база данных для использования МСЭ насчитывает тысячи веществ. Однако отсутствие этих данных для такого же множества соединений не является исключением. К таковым относятся и бораты марганца - один из продуктов высокотемпературных процессов в системе  $H_3BO_3$ -MnO.

Целью работы явилось установление начала температур образования боратов марганца методом МСЭ в результате протекания следующих реакций:

1.  $MnO + 2H_3BO_3 \rightarrow MnB_2O_3 + 4H_2O$ ;
2.  $MnO + 4H_3BO_3 \rightarrow MnB_4O_7 + 6H_2O$
3.  $MnO + 6H_3BO_3 \rightarrow MnB_6O_{10} + 9H_2O$ ;
4.  $MnO + 2HBO_2 \rightarrow MnB_2O_4 + H_2O$ ;
5.  $MnO + 4HBO_2 \rightarrow MnB_4O_7 + 2H_2O$
6.  $MnO + 6HBO_2 \rightarrow MnB_6O_{10} + 3H_2O$ .

Для реализации цели необходимо установить стандартные молярные величины (СМВ) термодинамических параметров ( $\Delta H_{f,298}^0$ ;  $\Delta G_{f,298}^0$ ;  $S_{298}^0$ ). Анализ литературы [1-10] показывает, что наиболее известные методы расчета СМВ (методы соотношений и разности) малопригодны для случая анализа боратов марганца. Наиболее приемлемым мог оказаться метод схожести и его частный случай "однотипности реакций".

Известно, что основой сопоставления (схожести) различных неорганических соединений служит периодическая система элементов. В большинстве случаев сходство веществ определяется в рядах соединений с неизменной анионной частью и определяется закономерностью изменения СМВ в зависимости от рода катиона в группах или периодах период-

СМВ термодинамических параметров различных соединений и коэффициентов К<sub>и</sub> К<sub>н</sub>

Соин иона Ca <sup>2+</sup>	СМВ термодинамических параметров			Соин иона Mn <sup>2+</sup>	СМВ термодинамических параметров			Соотношения термодинамических параметров		
	ΔH° <sub>298</sub> ккал/моль (ΔH <sub>1</sub> )	ΔG° <sub>298</sub> ккал/моль (ΔG <sub>1</sub> )	S° <sub>298</sub> ккал/моль·К (S <sub>1</sub> )		ΔH° <sub>298</sub> ккал/моль (ΔH <sub>2</sub> )	ΔG° <sub>298</sub> ккал/моль (ΔG <sub>2</sub> )	S° <sub>298</sub> ккал/моль (S <sub>2</sub> )	K <sub>и</sub> (ΔH <sub>1</sub> /H <sub>2</sub> )	K <sub>н</sub> (ΔG <sub>1</sub> /G <sub>2</sub> )	K <sub>з</sub> (S <sub>1</sub> /S <sub>2</sub> )
CaCO <sub>3</sub>	-288,5	-269,2	21,2	MnCO <sub>3</sub>	-213,9	-195,1	26,9	1,35	1,38	0,79
CaSO <sub>4</sub>	-339,1	-312,5	25,5	MnSO <sub>4</sub>	-254,2	-228,4	26,8	1,33	1,37	0,95
CaSiO <sub>3</sub>	-390,8	-370,4	19,6	MnSiO <sub>3</sub>	-315,0	-296,4	24,5	1,24	1,25	0,90
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	-538,5	-513,0	33,5	Mn <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub>	-428,8	-390,1	39,0	1,26	1,32	0,86
CaAl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-554,8	-526,3	29,0	MnAl <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-475,1	-421,2	34,0	1,18	1,23	0,88
CaFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-363,5	-337,8	34,7	MnFe <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-292,5	-266,3	37,0	1,24	1,27	0,94
CaTeO <sub>5</sub>	-255,3	-235,5	27,0	MnTeO <sub>5</sub>	-183,0	-164,5	31,0	1,40	1,48	0,87
CaSeO <sub>5</sub>	-265,8	-238,7	28,0	MnSeO <sub>5</sub>	-184,0	-159,0	32,0	1,44	1,50	0,84
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-987,9	-928,5	56,4	Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-756,8	-	-	1,31	-	-
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-177,9	-	-	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-137,3	-	-	1,30	-	-
Значение коэффициента, K <sub>н</sub>								1,305	1,353	0,866



лической системы. По вполне понятным причинам, изменение анионной части считается наиболее благоприемлемым. Однако нередко возникают ситуации, когда определение СМВ при неизменной анионной части становится невозможным из-за отсутствия соответствующих сведений об аналогах, тогда как данные о соединениях с изменяемой анионной частью характеризуется высокой степенью надежности. В этом случае следует, по-видимому, найти способ нивелирования тех особенностей взаимодействия, которыми характеризуются соединения с постоянным видом катиона и изменяющейся анионной частью, что позволяет рас-считать СМВ интересующих нас веществ.

Было обращено внимание на то, что отношение СМВ соединений типа  $R_m A_m O_q$ , где  $R$  -неизменяемый одно- или двухвалентный катион, а  $A_m O_q$  - изменяемая анионная часть, к СМВ соединений  $M_n A_m O_q$  ( $M$ -нас интересующий неизменяющийся одно- или двухвалентный катион), т.е.  $K_N = \text{СМВ}(R_m A_m O_q) / \text{СМВ}(M_n A_m O_q)$ , дает вполне сопоставимые значения. Их средние величины представляют собой, на наш взгляд, те самые коэффициенты, которые отображают своеобразие катионно-анионных взаимодействий. Использованием средних значений  $K_N$  (названный нами нивелирующим коэффициентом) возможно определение СМВ термодинамических параметров интересующих нас соединений. Применимость вышеприведенного к нашему случаю предложена в виде табл. 1.

Приведенные в табл. 1 соли кальция и марганца относятся к различным по характеристикам соединениям, однако различие в значениях  $K_H$ ,  $K_G$ ,  $K_S$  не превышает 20%. Усреднение этих значений приводит к получению коэффициента  $K_N^H, K_N^G, K_N^S$ , нивелирующего различия структур соединений, и позволяет вычислить СМВ энталпии ( $\Delta H_{298}^0$ ), свободной энергии ( $\Delta G_{298}^0$ ) и энтропии ( $S_{298}^0$ ) соединений (в нашем случае боратов марганца), используя для этого однотипные соединения, но с иным катионом, сведениями о котором мы располагаем. Для этого были выбраны бораты кальция. Окончательные расчеты даны в табл. 2. Представленные в ней значения СМВ термодинамических параметров получены делением известных величин  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta G_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  на нивелирующий средний коэффициент выведенного, соответственно, для  $K_N^H, K_N^G, K_N^S$ .

Таблица 2

Результаты расчета СМВ боратов марганца

Формула соединения	СМВ термодинамических параметров			Формула соединения	СМВ термодинамических параметров		
	$\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^0$ ккал/моль	$S_{298}^0$ ккал/моль		$\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^0$ ккал/моль	$S_{298}^0$ ккал/моль
$\text{CaB}_2\text{O}_4$	485,5	459,9	25,1	$\text{MnB}_2\text{O}_4$	372,0	340,0	28,9
$\text{CaB}_2\text{O}_7$	803,2	757,0	32,2	$\text{MnB}_4\text{O}_7$	615,5	559,5	37,2
$\text{CaB}_6\text{O}_{10}$	1110,0	1043,7	54,2	$\text{MnB}_6\text{O}_{10}$	850,6	771,4	62,6

Полученные значения СМВ были использованы в оценке указанных выше реакций (1-6). Результаты расчетов приведены в табл. 3. Следует отметить, что сведения, представленные в табл. 3, находятся в хорошем соот-

вествии с результатами экспериментального исследования фазовых составов продуктов термической обработки композиции системы  $H_3BO_3$ - $MnO$ .  
Таблица 3

Значения  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta G_{298}^0$  и  $S_{298}^0$  реакций образования боратов марганца

№№ реакций	Термодинамические параметры реакций			Вычисленные температуры начала реакций, К
	$\Delta H_{298}^0$ ккал/моль	$\Delta G_{298}^0$ ккал/моль	$S_{298}^0$ ккал/моль	
1	69,70	46,03	0,100	650
2	185,90	125,81	0,398	900
3	290,00	219,19	0,311	890
4	41,86	37,91	0,028	1170
5	120,22	109,57	0,056	1645
6	206,98	188,83	0,196	1835

В заключении необходимо отметить, что при использовании предложенного нами метода сопоставления, с использованием коэффициента инвертирования  $K_N$ , необходимо быть уверенным в надежности СМВ термодинамических параметров, взятых в качестве сопоставляемых соединений. Однако, даже при использовании данных из разных источников, погрешность обычно не превышает 10-15%, что для целей синтеза различных композитов вполне допустимо, ибо этим предопределяется значительное сокращение объема эксперимента.

Грузинский технический университет

Поступило 14.09.2003

თ. პეტრილი, ა. დარბაზაშვილი

$H_3BO_3$ - $MnO$  სისტემის განვანების გორუთების მიღების  
ზოსაძლებლობის თარიღის გაფართოება

რეზიუმე

$H_3BO_3$ - $MnO$  სისტემის მიღების განვანების გორუთების წარმოქმნის პროცესის შესაძლებლობათა შეფასება განხორციელდა გიბსის თავისუფალი კერძის მინიმუმის მეთოდით. მანგანუმის ბორატებისათვის უცნობი თერმოდინამიური პარამეტრების გათვლისათვის გამოყენებული იქნა ჩვენს მიერ შემუშავებული კ.წ. ნიველირების მიდგომა, რომელიც ეფუძნება ნაერთების კატიონური ნილით მსგავსობიდან გამომდინარე, ნიველირების კოეფიციენტის მიღებას, ხოლმისი გამოყენებით - სასურველი შედგენილობის ნივთიერებისათვის თერმონამუშრი პარამეტრების დადგენა.



## THERMODYNAMIC EVALUATION OF MANGANESE BORATES FORMATION POSSIBILITY IN $H_3BO_3$ -MNO SYSTEMS

S u m m a r y

The evaluation of the possibility of manganese borate forming processes in  $H_3BO_3$ -MnO system was realized with the method of Gibbs free energy minimization. In order to calculate thermodynamic parameters unknown to manganese borates we used the so-called leveling approach developed by us. Proceeding from the similarity in a certain portion of the compound, this approach is based on deriving a leveling coefficient and on the estimation of thermodynamic parameters for the derived composition matter.

### СПИСОК СОЧИНЕНИЙ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. А. Д. Зимон. Физическая химия. М.: Агар, 2003, 318 с.
2. В. А. Киреев. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970, 519 с.
3. M. M. Shultz., O. V. Mazurin. Chemical thermodynamics and kinetics of glass transition in oxide glass-forming melts. Glastechn. Ber. 1983, Bd 56 K, N. 2, p. 810-815.
4. М. М. Шульц, Г. Г. Иванов, В. Л. Столлярова. ДАН СССР, 1987, т. 292, 5, с. 1198-1202.
5. Ю. П. Воробьев, А. Н. Мень, В. Б. Фетисов. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. М.: Наука, 1983, 288 с.
6. В. А. Киреев. Курс физической химии. М.: Химия, 1975, 776 с.
7. Г. Е. Гвелесиани, Д. Ш. Цагарешвили, А. А. Надрадзе. Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тб.: Мецниереба, 1983, 239 с.
8. W. Haller, D. H. Bleekburn, I. H. Simmons. J. Amer. Cer. Soc., 1974, v. 57, 3, p. 120-136.
9. Б. А. Шахматкин, М. М. Шульц. Физика и химия стекла, 1982, 8, 3, с. 270-275.
10. D. Turnbull. Thermodynamics and kinetics of formation on the glassy state and initial devitrification. Physic on non-crist. solids. Amsterdam, 1965, p. 41-45.

Т. П. ЧЕИШВИЛИ

## СТРУКТУРНЫЙ ПАРАМЕТР ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БОРАТНЫХ СИСТЕМ

В теории и практике стеклоделия используются методы прогнозирования, позволяющие с определенной достоверностью оценить возможность получения стекла того или иного состава [1,2], в том числе с заданными свойствами [3,4]. Например, склонность к стеклообразованию силикатной композиции принято оценивать структурным параметром (коэффициентом)  $f_{\text{Si}} = [\text{Si}]/[\text{O}]$ , т.е. отношением атомов кремния и кислорода, взятых по молекулярному составу стекла [1,5]. Данный коэффициент может принимать значения в пределах неравенства  $0,33 \leq f_{\text{Si}} \leq 0,50$ . Существование стекол с  $f_{\text{Si}} \leq 0,33$  объясняется инвертностью их природы [2,6].

Для боратных систем (композиции на основе  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) схожего с коэффициентом  $f_{\text{Si}}$  параметра, т.е. "определителя способности" образовать (дать) стекло, не существует. Первоначина этого - различие в строении радикалов, которые могут создать кремний и бор. Первый из них ( $\text{Si}^{4+}$ ) всегда четырехкоординирован, а бор ( $\text{B}^{3+}$ ) может менять координацию [2,5,7]. Трансформацию координации и радикала бора можно представить следующим гипотетическим рядом:



Все этапы ионизации анионных группировок бора протекают за счет кислорода, вводимого в систему (стекло) оксидом модификатора ( $\text{R}_2\text{O}$ ,  $\text{R}^{2+}\text{O}^-$ ). Возникшие при радикалах отрицательные заряды компенсируются ионами  $\text{R}^+$ ,  $\text{R}^{2+}$ ..., например:



или



Первый этап в выражении (1) обеспечивает переход от плоскостной (треугольники  $\text{BO}_3$ ) к пространственной (тетраэдр  $\text{BO}_4$ ) структуре, а последующие - ограничивают (этап II) или полностью исключают (этап III) образование протяженных структур.

Попытка оценить координационное состояние бора в стеклах была предпринята во многих работах. Накопленный по данному вопросу материал систематизирован и подробно изложен в работах [1, 2, 4, 7]. Обращает внимание представленная в них неадекватная трактовка возможностей и степени координационных переходов бора. Спорным остается взгляд на соотношение в стеклах трех- и четырехкоординированного атомов бора. Нерешенные вопросы имеет свою причину. Это и различие

в методах определения координации бора в аморфном стекле (ИМРИК - спектроскопия, рентгенофазовый анализ и др.) и в составах стекол систем (нередко подобанных в различных концентрациях), содержания  $B_2O_3$ ), а также принятые ограничения по невозможности непосредственного соединения тетраэдров  $BO_4$  через общий кислород [8,9] или доводы о несостоятельности подобных ограничений [10,11] и др. Однако главным фактором стабильности и возможности стеклообразования является первая ступень в ряду преобразований (1), когда устанавливается определенное соотношение долей бора в тригональной ( $N_3$ ) и тетраграфической ( $N_4$ ) координации, т. к. именно решением вопроса о величине соотношения  $N_4/N_3$  в стеклах можно дать ответ на вопрос о возможности реализации стеклообразующей способности конкретного состава той или иной боратной системы.

С учетом существующих трудностей по определению координационного состояния бора в стеклах прямыми методами структурного анализа, нами была предпринята попытка оценить стеклообразующие способности боратных композиций расчетными методами. Для этого были приняты допущения, которые аргументированы существующими и признанными взглядами на строение "чистого" боратного стекла, а также по стеклообразованию в боратных системах [12]. В частности, первое из них полностью совпадает с общепризнанным взглядом - единственной структурообразующей группировкой стеклообразной окиси бора является трехкоординированный ион бора (треугольники  $BO_{3/2}$ ). Второе допущение основано на экспериментальных данных, согласно которым области стеклообразования в боратных системах представлены составами с 40-100 мол.%  $B_2O_3$  [1,2,12]. Последнее, третье допущение, касается необходимости проведения анализа состояния бора для стекол не конкретных (в них стеклообразующая способность ограничивается процессами типа (1) и (2)), а гипотетических составов для всей области возможного стеклообразования (стекла с 0,4-1,0 молярными долями  $B_2O_3$ ).

Расчет количества группировок трех- и четырехкоординированного атомов бора был проведен согласно подходам и методикам, предложенными Бреем [8], Демкиной [13] и Щавелевым [4]. Полученные и представленные в табл. I результаты показывают, что значения  $N_4$  и  $N_3$ , а следовательно и отношение  $N_4/N_3=K$ , может изменяться в широких пределах. Нулевое значение  $K$  фиксируется для стеклообразного  $B_2O_3$  (состав I, табл. I), когда  $N_4=0$ . Для граничных составов (стекла VI и VII) усредненное значение  $K_1=2,0$ , что должно соответствовать первой ступени преобразований, согласно выражения (1). Так как этапы II и III связаны с процессом присоединения борокислородной группировкой 0,5 атома кислорода, для них можно установить значения  $K_2=2,5$  и  $K_3=3,0$ .

Принимая во внимание величину соотношения бора ( $[B]$ ) и кислорода ( $[O]$ ) в борном ангидриде ( $K_0=[B]/[O]=1,5$ ), а также сумму молярных долей бора в координации три ( $N_3$ ) и четыре ( $N_4$ ) в боратном стекле ( $N_4+N_3=[B]$ ), наподобие  $f_{Si}$ , можно записать формулу связности (структурного фактора) борокислородного каркаса:

$$f_B = [B]/[O] = (N_3 + N_4)/(K_0 \cdot N_3 + K_1 \cdot N_4)$$

В выражении (4),  $K_0$  и  $K_1$  - коэффициенты, учитывающие соотношение атомов кислорода и бора, соответственно, для  $B_2O_3$  и структурных группировок бора ( $K_1 = K_1, K_2, K_3$ ). Величина  $f_B$ , определенная для частных случаев (этапов) выражения (1) примет значения:

$$\text{- стеклообразная } B_2O_3 \quad f_B^0 \approx 0,66 \quad (5)$$

$$\text{- первый этап} \quad f_{B,I}^0 \approx 0,54 \quad (6)$$

$$\text{- второй этап} \quad f_{B,II}^0 \approx 0,45 \quad (7)$$

$$\text{- третий этап} \quad f_{B,III}^0 \approx 0,40 \quad (8)$$

Полученные согласно (5) - (8) величины  $f_B^0 \dots f_{B,III}^0$  позволяют определить граничные значения структурного параметра ( $f_B^{sp}$ ), которые могут служить критерием оценки возможностей стеклообразования в боратных композициях (системах):

$$0,45 \leq f_B^{sp} \leq 0,66 \quad (9)$$

Реальность неравенства (9) подтверждается расчетами, проведеными для стекол системы  $R_2O$  (RO) -  $B_2O_3$ , когда  $R_2O$  и RO - оксиды модификаторы, а R(I) и R(II) представлены ионами стабильной валентности и координации. Для этого случая, принимая во внимание тождество  $f_B = 1/R_0$  ( $R_0$  - кислородное число) [1, 13], коэффициент  $f_B^{sp}$  вычисляется по формуле (10):

$$f_B^{sp} = [B_2O_3]/(1,5[B_2O_3] + [R_2O] + [RO]), \quad (10)$$

где квадратные скобки указывают на содержание в стекле соответствующего оксида (мол.-%). Тогда для стекол с 40, 50 и 60 мол.%  $B_2O_3$  значения  $f_B^{sp} = f_B^0$  составят:  $f_B^{sp,40} = 0,37$ ;  $f_B^{sp,50} = 0,41$ ;  $f_B^{sp,60} = 0,46$ . Сравнением и анализом усредненных значений, вычисленных согласно (4) и (10), можно сделать обобщающий вывод - стабильное (воспроизведимое) стеклообразование в системах с одним истинным стеклообразователем ( $B_2O_3$ ) и оксидами - модификаторами можно ожидать при реализации условия  $f_B \geq 0,45$ , т. е. для составов с содержанием 55 и более мол.%  $B_2O_3$ .

Таблица 1

Содержание трех- и четырехкоординированных группировок бора в стеклах с различным содержанием  $B_2O_3$

Гипотетические стекла		Доля $N_3$ и $N_4$ в боратном стекле (по расчетам, согласно авторам)						Усредненное значение $K=N_3/N_4$
		Брей [8]		Демкина [13]		Щавелев [4]		
№	Содержание $B_2O_3$ в молярных долях	$N_3$	$N_4$	$N_3$	$N_4$	$N_3$	$N_4$	
I	1,0	1,00	0	-	-	1,00	0	0
II	0,9	0,90	0,10	-	-	0,85	0,15	0,1
III	0,8	0,80	0,20	0,95	0,05	0,75	0,25	0,2
IV	0,7	0,60	0,40	0,77	0,23	0,65	0,35	0,5
V	0,6	0,55	0,45	0,53	0,47	0,55	0,45	0,9
VI	0,5	0,75	0,25	0,34	0,66	0,35	0,65	1,8
VII	0,4	0,85	0,15	0,34	0,66	0,20	0,80	1,9

Примечание: - значение не рассчитывается или дает отрицательную величину

В тоже время, установление значений структурного параметра (коэффициента  $f_B$ ) и предложенный подход его определения позволяют выявить функциональную роль тех ингредиентов системы, которые не способны, наряду с бором, участвовать в создании пространственных структур (структурной сетки) стекла, т.е. представленными интермедиатами.

В качестве примера можно привести данные по расчету коэффициента  $f_B$  (табл. 2) для наиболее изученных систем  $MnO-B_2O_3$  и  $R_2O$  ( $RO$ ) -  $MnO-B_2O_3$  [12]. Для структур граничных составов области их стабильного стеклообразования (минимальное содержание  $B_2O_3$ ), в ряде работ [14, 15] допускается возможность существования марганца-интермедиата (группировка  $[Mn^{4+}O_{4/2}]$ ) и марганца-модификатора (группировка  $[Mn^{2+}O_6]$ ). Однако не поддается оценки доля конкретной группировки марганца, что связано с трудностями экспериментального определения валентно-координационного состояния марганца в стеклах [14, 16]. Определенную ясность в данном вопросе может внести сопоставительный анализ значений  $f_B^{cr}$  - реального параметра стеклообразования конкретного стекла (см. табл. 2), рассчитанного по формуле (10), и значения  $f_B^{rp} = 0,45$ , установленного нами для граничных составов боратных стекол. Тогда, для частного случая, когда ожидается участие оксида марганца в построении пространственной структурной сетки, его количество в стекле ( $X_{[MnO]}$ ) может быть вычислено по формуле:

$$(X_{[MnO]}) = (f_B^{rp}/f_B^{cr} - 1)[BO_{1.5}] \quad (11)$$

Таблица 2

Составы стекол области стеклообразования систем  $MnO-B_2O_3$  и  $R_2O$  ( $RO$ ) -  $MnO-B_2O_3$ , значения их  $f_B$  - коэффициентов и возможная функциональная роль оксида марганца в структурном каркасе стекла

№№	Состав стекла, мол. %				Структурный параметр		Ожидаемое функциональное распределение $MnO$ , мол. %	
	$RO$	$RO$	$MnO$	$B_2O_3$	стекла, $f_B^{cr}$	предельный, $f_B^{rp}$	интермедиат	модификатор
1.1	-	-	60	40	0,46	0,45	-	40,0
1.2	-	-	40	60	0,33	0,45	14,5	45,5
	$Li_2O$							
2.1	5	-	45	50	0,40	0,45	6,3	45,0
2.2	45	-	5	50	0,40	0,45	-	5,0
	$Na_2O$							
3.1	5	-	40	55	0,43	0,45	2,6	37,4
3.2	35	-	5	60	0,46	0,45	-	5,0
	$MgO$							
4.1	-	5	45	50	0,40	0,45	6,3	38,7
4.2	-	40	10	50	0,40	0,45	-	10,0
	$CaO$							
5.1	-	5	45	50	0,40	0,45	6,3	38,7
5.2	-	40	30	50	0,40	0,45	-	10,0
	$SrO$							
6.1	-	5	50	45	0,37	0,45	9,7	41,3
6.2	-	40	10	50	0,40	0,45	-	10,0

Примечание: \* - участие  $MnO$  (группировки  $[Mn^{4+}O_{4/2}]$ ) в структурном каркасе стекла не ожидается



Данные, полученные согласно (11), позволили количественно дисперсии группировать содержанийся в стекле оксид марганца (табл. 2). Установлено, что соотношение группировок  $[Mn^4 O_{4,2}]$  и  $Mn^2 O_6$ , в зависимости от состава стекла системы, может составлять от 1/3 до 1/15, а в некоторых случаях (табл. 2, составы 1.1, 2.2 и др.) весь оксид марганца представлен лишь в функциональной роли модификатора.

Таким образом, предлагаемым структурным параметром (коэффициент  $f_B$ ) можно оценить стеклообразующие возможности композиций, составленных с участием  $B_2O_3$ , а также решить вопросы, связанные с прогнозированием составов и планированием эксперимента в области синтеза боратных стекол. Коэффициент  $f_B$  позволяет выявить возможность и степень участия интермедиата, наравне с боратными группировками в формировании остова структурного скелета стекла.

Грузинский технический университет

Поступило 27.09.2003

თ. გიორგი ლიანდი

**ბორატულ სისტემებში მინის ზარმოქმნის უნარის ზეფასების  
სტრუქტურული პარამეტრი**

რეზიუმე

ბორატულ კომპონიციებში მინის ზარმოქმნის უნარის შესაფასებლად შემუშავდა სტრუქტურული პარამეტრი ( $f_B$ -კოეფიციენტი). ამ პარამეტრის გამოყენებით შესაძლებელი ხდება მინის ზარმოქმნის უხნის ზღვრული შედეგნილობების დადგენა, მიღებული მინის სტრუქტურული ბაზის მოწყობაში მონაშილე დაგვლეცვამათა სახის განსაზღვრა და სასურველი შედეგნილობის მინის მიღების პროცენტირება.

T. TCHEISHVILI

**STRUCTURAL PARAMETER OF GLASS-FORMING CAPACITY  
ESTIMATION IN BORATE SYSTEMS**

S um m a ry

A structural parameter ( $f_B$  - coefficient) has been worked out for estimation of glass-forming capacity in borate compounds. Application of this parameter makes it possible to establish the boundary composition of the glass-forming area, to determine the type of concentration participating in the formation of a structural net of the received glass and to predict the formation of the desired glass composition.

1. А. А. Аннен. Химия стекла. Л.: Химия, 1973, 352 с.
2. Г. И. Роусон. Неорганические стеклообразующие системы, М.: Мир, 1970, 312 с.
3. И. Д. Тыкачинский. Проектирование и синтез стекол и сигаллов с заданными свойствами, М.: Стройиздат, 1977, 144 с.
4. М. А. Матвеев, Г. М. Матвеев, Б. Н. Френкель. Расчеты по химии и технологии стекла. М.: Стройиздат, 1972, 239 с.
5. Химическая технология стекла и сигаллов (под ред. Н. М. Навлушкина) М.: Стройиздат, 1983, с. 9-35.
6. H. I. L. Trap, I. M. Stevels. Physical properties of invert glasses. Glasstech. Ber., 1959, Bd. 32 K, S. VI, p. 31-52.
7. М. М. Шульц, О. В. Мазурин. Современные представления о строении стекол и их свойствах, Л.: Наука, 1988, с. 7-69.
8. P. J. Bray, J. G. O'Keefe. Phys. Chem. Glasses, 1963, v. 4, 2, p. 37-46.
9. С. Н. Жданов. О структурных превращениях в стеклах, содержащих  $B_2O_3$ . (В кн. Стеклообр. сост., М.-Л.: Наука, 1960, с. 87-91).
10. J. Kroh-Moe. Phys. Chem. Glasses, 1962, v. 3, 1, p. 1-6.
11. В. В. Кондратьева. Рентгенометрический определитель боратов. Л.: Наука, 1969, 248 с.
12. О. В. Мазурин, М. В. Стрельдина, Т. П. Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л.: Наука, т. 1, 1973; т. 2, 1975; т. 5, 1977.
13. Л. И. Демкина. Зависимость свойств стекол от их состава. М.: Гособорониздат, 1958, 239 с.
14. А. В. Саруханишвили. Многомарганцевые боратные и силикатные стекла. Тб.: ТГУ, 1989, 160 с.
15. Т. П. Ченишвили. Роль марганца в формировании структурных элементов боратных и силикатных стекол. Труды ГТУ, 2002, 6 (145), с. 93-97.
16. R. De Bufala. La coloracion de los vidrios de silikato por los elementos de transicion. Part I: manganeso. Bol. Soc. Esp. Ceram.. 1971, v. 10, 12, p. 247-260.

УДК 543.544

Ц. ГУДУШАУРИ

## ІЗУЧЕННІ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ МЕДІ НА КЛІНОПТИЛОЛІТЕ

Іонообмінні реакції в гетерогенних срідах зазвичай протекають швидко, з певною швидкістю. Поэтому знання деяких факторів, вплив яких на швидкість іонообмінних реакцій, дозволяє точніше визначити оптимальні умови проведення іонообмінних процесів.

По мере накопичення експериментальних даних стало ясно, що при обміні на цеолітах мають місце складні взаємодії між обмінюючими іонами та цеолітовою решіткою. Сьогодні більшість авторів сходяться у погляді, що процес включає в себе дві стадії - швидку та повільну, вклад якої залежить від особливостей структури цеоліту, заряду обмінюваного іона та іншого.

При вивченні питання про те, який механізм - хімічний або дифузійний, є основним в кінетиці іонообмінної сорбції, найменш наглядним показником можуть бути результати, отримані при дослідженнях залежності процесів іонного обміну від розміру зерна сорбента. Действіально, якщо швидкість обмінної стадії є хімічною реакцією, то кінетика процесу не буде залежати від розміру зерен. Наоборот, залежність швидкості обміну від розміру зерна сорбента однозначно свідчить про важливу роль дифузійних процесів.

При обміні винесена дифузія може бути обмежуючою стадією швидкості в системах, які характеризуються високою концентрацією фіксуючих іонів, високою пористістю, великим розміром зерна та малою концентрацією розчину ( $<0,01$  моль). Якщо концентрація більша за 0,01 моль, як правило, обмежуючою стадією кінетики є дифузія всередині зерна.

Существует несколько методов определения лимитирующих стадий скорости ионообменных процессов. Если скорость обмена определяется внешней диффузией, то отношение степени достижения равновесия F от времени t, выражается формулой

$$\ln(1-F) = K_c t,$$

где  $K_c$  - константа скорости.

Если скорость определяющей стадией является диффузия внутри зерна, то при малой величине t отношение выражается формулой

$$F - K_c \sqrt{t} \quad (F \leq 0,05),$$

тогда степень достижения равновесия

$$F = \frac{C_t}{C_\infty},$$

где  $C_t$  - концентрация сорбированного иона в фазе ионита в момент времени  $t$ ,  $C_\infty$  - концентрация сорбированного иона в фазе ионита в момент равновесия.

Выражая отношения  $\ln(1-F) - t$  и  $F - \sqrt{t}$  графически можно отличить внешнедиффузионный процесс от внутридиффузионного. При внешнедиффузионной кинетике отношения между  $\ln(1-F) - t$  прямолинейное.

При внутридиффузионной кинетике отношение  $F - \sqrt{t}$  выражается кривой, которая при малых значениях  $t$  - прямолинейна, но потом искривляется [1, 3]. Целью данной работы является выяснение влияния размера зерна на кинетику сорбции меди на клиноптилолите месторождения Хекордзула в статических условиях по следующей методике: 1 гр цеолита помешают в коническую колбу, добавляют 100 мл медьсодержащего раствора и встряхивают. Через каждые 2 мин отбирают аликвотную часть раствора и в ней определяют количество меди, оставшейся в растворе. Процесс продолжается до полного насыщения сорбента.

В серии экспериментов меняют размер зерна (0,25; 0,5; 1 мм), концентрацию раствора (0,1; 0,2; 0,5 мг/мл) и pH (2; 6; 10). По экспериментально полученным данным были построены кинетические кривые сорбции, которые представлены на рис. 1 (а, б, в). Как видно из рис. 1а, размер зерна оказывает существенное влияние на скорость сорбции, свидетельствующее о том, что кинетика сорбции меди на клиноптилолите

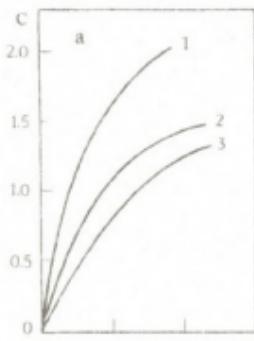


Рис. 1а. Кинетические кривые сорбции меди на клиноптилолите при различных размерах зерен сорбента: 1 - 0,25 мм, 2 - 0,5 мм, 3 - 1,0 мм

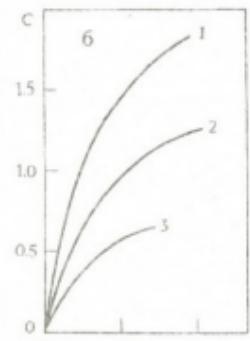


Рис. 1б. Кинетические кривые сорбции меди на клиноптилолите при различных концентрациях медьсодержащего раствора: 1 - 0,1 мг/мл, 2 - 0,2 мг/мл, 3 - 0,5 мг/мл

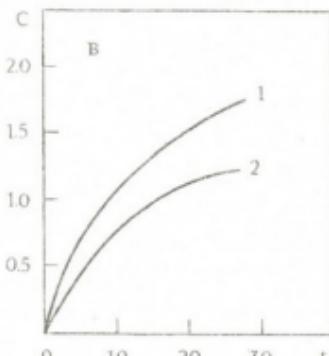


Рис. 1в. Кинетические кривые сорбции меди на клиноптилолите при различных pH раствора: 1 - pH=6, 2 - pH=10

лимитирована диффузионным процессом, в частности, с увеличением размера зерен скорость сорбции уменьшается, а с увеличением концентрации меди-содержащего раствора скорость сорбции ~~меди~~ возрастает (рис. 1б).

При выяснении влияния pH меди-содержащего раствора в статических условиях при pH 2 сорбция практически не происходит, что можно объяснить конкурирующим действием ионов водорода, находящихся в растворе. Максимальная скорость сорбции наблюдается при pH 6. Что же касается pH 10, при котором медь в растворе находится в виде комплексного катиона, скорость сорбции при этом уменьшается, что объясняется увеличением комплексного иона по сравнению с ионами меди в растворе, вследствие чего диффузия внутри зерна сорбента затрудняется.

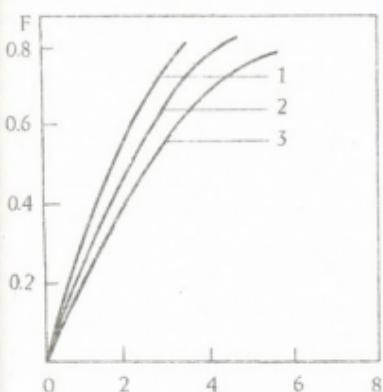


Рис. 2. Кривые зависимости  $F(\sqrt{t})$  при различных размерах зерен сорбента: 1 - 0,25 мм, 2 - 0,5 мм, 3 - 1,0 мм

-0,2 мг/мл, pH раствора - 6.

Полученные в статических условиях данные о внутридиффузионном механизме кинетики сорбции меди на клиноптиолите совпадают с полученными ранее в динамических условиях данными с прерыванием процесса сорбции на 24 часа [2, 4].

Грузинский технический университет

Поступило 07.09.2003

### 3. ღუდუმაური

სამეცნიერო სტატიური ჟურნალის გვერდის გვერდის კონკრეტულითან  
რეზიუმე

სტატიური პირობებში შესწავლილი საქართველოს ხეკორდულის საბათოს  
კლინოპტილოლიტუ სპილენის სორბციის კონკრეტული დამოკიდებულება სორ-

ბენტოს მარცვლის ზომიზე სპილენძისშემცველი ხსნარის კონცენტრაციას და  $\text{pH}$ -ზე, დადგუმილია სორბციის ოპტიმალური პირობები.

შესწავლით სისტემებში ექსპერიმენტის ჩატარების პირობებში სორბციის კონცენტრაცია ლიმიტირებულია დიფუზიით სორბენტის მარცვლის შეგნით.

TS. GUDUSHAURI

## THE STUDY OF KINETICS OF COPPER SOBTION ON CLINOPTILOLIT

S u m m a r y

Kinetic dependence of copper sorption on the grain size of sorbent, concentration and pH of copper-containing solution has been studied in the stationary conditions on the sodium form of clinoptilolite, from Khekordzula (Georgia). The limiting mechanism of sorption kinetics is the diffusion inside the sorbent grain of the studied systems in the experimental conditions.

### ЛІТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Сенявин М. М. Ионный обмен, М.: Наука, 1981, 54 с.
2. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И. Сб. Клиноптилолит, Тбилиси: Мецниереба, 1977, 113 с.
3. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. М.: Химия, 1970, 271 с.
4. Гудушаури Ц. Н., Броучек Ф. И., Пиранишвили Н. В. Изв. АН ГССР, серия химическая, 1984, т. 10, 4, с. 247.

E.GELAGUTASHVILI, M. DJANDJALIA

## INTERACTION OF Cr(III) IONS WITH DNA

It is known, that potent carcinogen Cr(VI) reacts with intracellular materials to reduce trivalent form, which binds DNA [1]. The mechanisms of chromium reduction and translocation in plants are unknown. Trace amounts of Cr(III) appear to be essential for animal and human glucose and lipid metabolism [2]. The technique of electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy in a low frequency range was used in [3] to measure the kinetics of the reduction of chromium in the living fronds of *Spirodela polyrhiza*.

This study was designed to investigate the energetic of Cr(III) ions with DNA in aqueous solution using equilibrium dialysis at various ionic strength.

### Materials and methods

The following reagents were used:  $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , DNA, from calf thymus "merck". The purity was sufficiently high as determined from optical measurements ( $OD\ 260/OD\ 280 > 1,8$ , where OD represents the optical density). Equilibrium dialysis experiments were performed in a two-chambered Plexiglass apparatus. The initial metal concentration was varied within the range  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  M. The concentration of the DNA was calculated spectrophotometrically using  $\epsilon=6600\ M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . The DNA concentration was  $10^{-4}$  M. Samples were analyzed for Cr(III) by Atomic absorption spectrophotometry.

### Results and discussion

Scatchard analysis of Cr(III)-DNA interactions over a broad range of Cr(III) concentrations is presented in Fig. 1 and in Fig. 2 at 2 mM, 50 mM ionic strength, respectively. (The dependence  $r/m$  vs  $r$ , where  $r$  is the concentration of bound chromium ions,  $m$  is the concentration of free chromium ions). At a low proportion of occupied sites (Fig. 1) corresponding up to one Cr molecule bound per 4 bases ( $r=0,25$ ), a positive slope was observed, indicative of positive cooperativity of Cr(III) binding to DNA. When the proportion of bound Cr molecules per base fell in the range between 1:5 ( $r>0,25$ ), an approximate linear relationship with a negative slope was obtained. The best fit slope for the descending portion of the binding curve revealed an affinity constant  $K = 2,14 \times 10^4\ M^{-1}$  and the analysis of a negative slope revealed that the concentration of Cr(III) binding sites was one site per two bases. Earlier studies of the DNA binding properties of chromium complexes showed that the guanines are the preferred Cr binding sites [4]. Other studies demonstrated that there is no base selectivity in the binding of Cr to DNA and that the phosphate groups are the primary Cr binding sites [5]. In [6] UV/visible and Fourier transform infrared difference spectroscopic methods are used to determine the binding affinity of Cr(III) and Cr(VI) binding to calf thymus DNA. Cr(III) chelates via guanine N7 and the nearest  $PO_2$  group with overall binding constant of  $K=3,15 \times 10^3\ M^{-1}$ , DNA condensation occurred at high

cation concentration ( $r=1:10$ ). At high metal ion content ( $r=1:4$ ) 30–35 cations/500 form pairs.

The Scatchard isotherm in the case of 50 mM Na(I) can be expressed as:

$$r = \frac{1}{2} \left[ 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 4k(m)}} \right]. \text{ The curves are the results of the computer analysis. The}$$

type of the dependence in this case means that there is a "method of neighbouring binding sites elimination" interaction between bound chromium ions. It is a marginal case of anticooperative binding. The similar nature of binding was obtained in the case of 20 mM Na(I). The parameters are presented in Table 1. The salt dependence of the binding constant defines the slope  $SK = \delta \log K = \delta \log [Na^-]$ . Record and co-workers [7] have shown that SK may be used to calculate the polyelectrolyte contribution of  $(\Delta G_{pe})$  to  $\Delta G^0$  at a given Na(I) concentration by the relation  $\Delta G_{pe} = (SK)RT \ln [Na^-]$ .  $\Delta G_{pe}$  is the portion of the binding free energy that is in excess over the value of the free energy. The difference between the Gibbs free energy and  $\Delta G_{pe}$  defines the "nonelectrostatic" free energy contribution ( $\Delta G_t$ ):  $\Delta G_t = \Delta G^0 - \Delta G_{pe}$ .

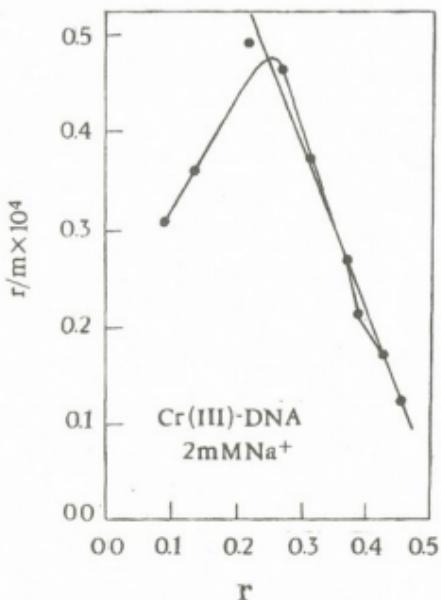


Fig. 1. The binding isotherm of Cr(III) ions with DNA at 2 mM ionic strength. (The dependence  $r/m$  vs  $r$ , where  $r = C_{\text{bound}}/[DNA]$  is the concentration of bound metal ions per DNA phosphorus;  $m$  is the concentration of free metal ions;  $n$  is the number of binding sites at saturation)

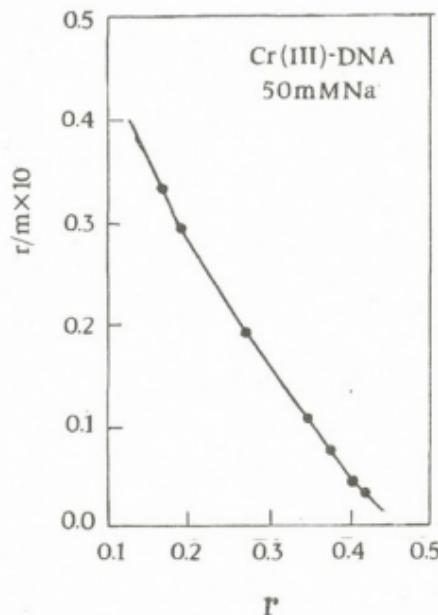


Fig. 2. The binding isotherm of Cr(III) ions with DNA at 50 mM ionic strength. The parameters are the same, as described in Fig. 1

Table 1

Parameters for Cr(III) ions binding to DNA at room temperature

Ionic strength	2 mM	20 mM	50 mM
Binding constant K $\times 10^4$ , M $^{-1}$	2,14±0,23	0,71±0,1	0,63±0,08
log K	4,33	3,85	3,80
Gibbs free energy Kcal/mol - $\Delta G^\circ$	5,89	5,23	5,17
Number of binding sites n	0,5±0,06	0,46±0,05	0,46±0,07
Correlation coefficient R	0,99	0,98	0,98

Thus, the calculations revealed that “nonelectrostatic” free energy is dominating at the Cr(III)-DNA interaction, while the contribution of polyelectrolyte is less important. The comparison of these results with interaction of other metal ions (Cd(II), Pb(II)) with DNA [8,9] in the presence of 20 mM Na(I), shows that metal ion binding to DNA strongly depends upon the metal and according to the binding affinity metals are arranged in the following sequence:



On the other hand, it is clear from the comparison of Cr(III)-DNA interaction at the different ionic strength with that of Cd(II)-DNA [29], that in all the cases the binding affinity of Cd(II) to DNA is greater. The comparison of SK of Cd(II)-DNA with SK of the Cr(III)-DNA, indicates that SK for Cd(II)-DNA (SK=0,34) and Cr(III)-DNA (SK=0,39) is the same, i.e. the influence of ionic strength upon Cr(III) ion is as effective, as that for Cd(II) ions [9].

Georgian Academy of Sciences E. Andronikashvili Institute of Physics

Received 14.07.2003

გ. ღელავათ გვილი, გ. ჯავახიშვილი

### Cr(III)-ის იონების დნმ-თან ურთიერთობის დებადება

რ ე ზ ი უ მ ე

განსაზღვრულია Cr(III)-ის იონების დნმ-თან კომპლექსების წრეასწორული გრძის კონსტანტები სხვადასხვა იონური ძალისას. ნაჩვენებია, რომ გრძის კონსტანტები 2 მლმლი, 20 მლმლი და 50 მლმლი იონური ძალისას შესაბამისად ტოლია  $2,14 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ,  $0,71 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  და  $0,63 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ .



Резюме

Определены константы связывания ионов Cr(III) с ДНК в растворах методом равновесного диализа при различных ионных силах. Они при 2 мМ, 20 мМ и 50 мМ ионных силах равны  $2,14 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ,  $0,71 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ,  $0,63 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  соответственно.

СОБЫТИЯ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Langard S. Am. J. Ind. Med., 1990, 17, 189-215.
2. Cornelis R., Wallaeys B. In: P. Braetter, P. Schramel (eds), Trace Element-analytical Chemistry in Medicine and Biology, v. 3, Walterde Cruyter & Co, Berlin, 1984, pp. 219-233.
3. Appenroth K. J., Bischoff M., Gabrys H., Walczak T., Winnefeld K. J. of Inorg. Biochem., 2000, 78, 235-242.
4. Tsapakos M., Wetterhahn K. E. Chem.-Biol. Int., 1983, 46, 265-277.
5. Bose R. N., Fonkeng B. S., Moghaddas S., Stroup D. Nucleic Acids Res., 1998, 26, 1588-1596.
6. Arakawa H., Ahmad R., Naoui M., Tajmir-Riahi H. A. J. Biol. Chem., 2000, 275, 10150-10153.
7. Record M. T., Jr., Ha, H.-H. & Fisher M. A. Methods Enzymol., 1991, 208, 291-342.
8. Гелагуташвили Э. С., Рчеулишвили А. Н., Мосулишвили Л. М. Биофизика, 2001, 46, 1006-1009.
9. Gelagutashvili E. S., Rechentishvili A. N., Mosulishvili L. M. Proc. Nat. Acad. of Science, ser. Biol., 1997, v. 23, 1-6, 293-297.



УДК 66.097.3:66.094.3:66.094

В. ІІ. БАХТАДЗЕ, Н. Д. ХАРАБАДЗЕ, Д. Г. КАРТВЕЛИШВІЛИ,  
В. П. МОСИДЗЕ, Р. В. ДЖАНДЖАВА

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА ОКИСИДНОАЛЮМОКАЛЬЦИЕВОГО НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГАЗОЧИСТКИ

Одним из перспективных в технологии носителей и катализаторов является направление, связанное с применением модифицированного алюмооксидного носителя для разработки оксидно-марганцевого и металлического (Pt, Pd) катализаторов, используемых в процессах окисления и гидрирования. Эти разработки обеспечили создание высокоактивных механически и термически стабильных катализаторов для очистки отработанных газов автотранспорта, а также для реализации некоторых химико-технологических процессов [1,2].

Технологические приемы, реализованные в способе модифицирования носителя из оксида алюминия оксидом кальция, позволяют при более низких температурах активизировать твердофазную реакцию образования алюминатов кальция, стабилизировать поверхностно-структурные характеристики, повысить термическую стойкость и механическую прочность модифицированного носителя [2].

В представленной работе, с применением рентгенофазового и термогравиметрического методов анализов изучены некоторые закономерности твердофазного взаимодействия отдельных модификаций ( $\gamma$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ - $\alpha$ -) оксида алюминия с оксидом кальция при различном их соотношении и температуре.

Основной вывод, который можно сделать по результатам рентгенофазового анализа (табл. 1), состоит в том, что добавление в носитель  $\gamma$ - $\chi$ - $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ШН-2) до 5 мас.% Ca приводит к образованию только  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ; при внесении того же количества оксида кальция в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуются значительные количества как  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  - при их ориентировочном соотношении 9:1. Внесение же в  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,0 мас.% Ca приводит к образованию только  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Увеличение количества вводимого CaO в  $\gamma$ - $\chi$ - $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к постепенному росту содержания  $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , и соотношение CA:CA<sub>2</sub> становится равным 1:1, в отличие от  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в которой увеличение содержания CaO до 15 мас.% не приводит к образованию фазы CA<sub>2</sub>.

Результаты рентгенофазового анализа исследованных нами образцов подтверждают выводы о более высокой реакционной способности  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и о том, что связывание  $\alpha$ -фазы оксида алюминия происходит по мере ее образования.

Результаты взаимодействия  $\gamma$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ - и  $\alpha$ - модификаций оксида алюминия с оксидом кальция при  $t = 900^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 16$  часов

№	Наименование образцов	Содержание фаз		Соотношение фаз (CA:CA <sub>2</sub> )
		CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CA)	CaO-2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (CA <sub>2</sub> )	
I	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5мас.% Ca	—	основная	—
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15мас.% Ca	основная	основная	1:1
II	$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5мас.% Ca	до 5 мас.%	основная	1:9
	$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15мас.% Ca	основная	основная	1:1
III	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +5мас.% Ca	основная	—	—
	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +15мас.% Ca	основная	—	—

Взаимодействие оксида алюминия с оксидом кальция должно происходить по следующей схеме: превращение полиморфных модификаций  $\gamma$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ - и  $\theta$ -оксида алюминия в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ее связывание с оксидом кальция и образование моно- и диалюминатов кальция. В пользу такого предположения говорит тот факт, что  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  отличается более высокой реакционной способностью, чем другие модификации. На вероятность такого механизма указывает также изучение параметров элементарной ячейки  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Связывание  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в виде алюмината кальция, ее более высокая реакционная способность тормозит формирование параметров элементарной ячейки  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$  нормальных размеров.

Для получения данных по фазовому составу алюмоальциевых носителей были проведены термогравиметрические анализы приготовленных образцов на дериватографе марки Q-1000<sup>0</sup>C.

В первую очередь была поставлена задача определения концентрационных пределов образования моно- и диалюмината кальция в зависимости от изменения соотношения CaO:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для этой цели термогравиметрическим методом анализировались следующие образцы:

ШН-2 + 4-5 мас.% Ca      ШН-2 + 15 мас.% Ca

ШН-2 + 8-10 мас.% Ca      ШН-2 + 25 мас.% Ca

Образцы носителей готовились путем пропитки исходного порошка оксида алюминия раствором нитрата кальция с последующей сушкой при комнатной температуре.

Дериватограммы всех четырех образцов приведены на рис. 1, а, б, в, г. Анализ кривых на дериватограммах показывает, что на всех образцах удаление адсорбционной воды происходит при температуре 120-140<sup>0</sup>C. Эндоэффекты при 160-280<sup>0</sup>C, 335<sup>0</sup>C и 400-410<sup>0</sup>C можно приспособить ступенчатому характеру удаления кристаллизационной воды. Температура же начала разложения нитрата кальция находится выше 420<sup>0</sup>C и для образцов с различным содержанием кальция проявляется одним или несколькими эндоэффектами с максимумами при температурах 500, 545, 570 и 575<sup>0</sup>C. Нами не ставилась задача идентификации эндоэффектов для определения ступенчатого характера разложения нитрата кальция на алюмооксидном носителе. В данном случае интерес представляло идентификация эндоэффекта с максимумом при температуре 950-970<sup>0</sup>C, кото-

рый присутствует на дериватограммах образцов: ШН-2 + 15 мас.% Са и ШН-2 + 25 мас.% Са. Экзоэффект отсутствует на дериватограмме образца ШН-2 + 4-5 мас.% Са, а на дериватограмме образца ШН-2 + 8-10 мас.% Са наблюдаются следы экзоэффекта в том же температурном интервале.

Согласно литературным данным [3], образование  $\text{CA}_2$  при твердофазном взаимодействии  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  не сопровождается экзоэффектом на дериватограмме. Такой эффект отсутствует и на дериватограмме соединения СА, однако присутствует на дериватограмме гидратированного цемента  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot10\text{H}_2\text{O}$ . В соответствии с данными [4]  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot10\text{H}_2\text{O}$  является первичным кристаллогидратом, образующимся в твердеющем при нормальной температуре глиноземистом цементе. Характерная кривая  $\text{CAH}_{10}$  имеет два эндотермических (при 155 и 285 $^{\circ}\text{C}$ ) и два экзотермических (при 545 и 930 $^{\circ}\text{C}$ ) эффектов. Эндотермические эффекты отвечают ступенчатой дегидратации  $\text{CAH}_{10}$ . Данные рентгенофазового анализа показывают, что продукты дегидратации  $\text{CAH}_{10}$ , нагреваемые до 600 $^{\circ}\text{C}$ , представляют собой аморфную фазу, в то время как при 880 и 945 $^{\circ}\text{C}$  эти продукты идентифицируются как  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

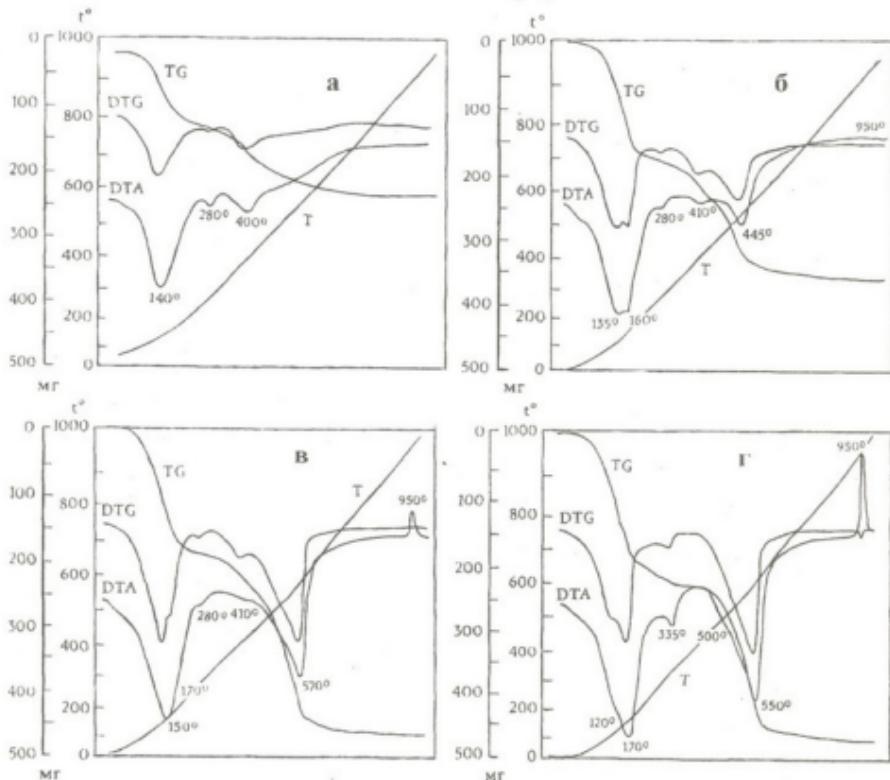


Рис. 1. Дериватограммы модифицированных алюмокальциевых носителей: а - ШН-2+5 мас.% Са; б - ШН-2+10 мас.% Са; в - ШН-2+15 мас.% Са; г - ШН-2+25 мас.% Са



Поскольку на дериватограммах изученных нами образцов, начиная с образца ПН-2 + 15 мас.% Са, при 950°С присутствует четко выраженный экзоэффект, то можно говорить об образовании в них соединения CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В образце ПН-2 + 10 мас.% Са также наблюдаются следы экзоэффекта в том же температурном интервале, что позволяет на основании имеющихся данных различить концентрационные пределы образования СА<sub>2</sub> и СА при модифицировании носителя ПН-2 оксидом кальция:

I - ПН-2 + до 8-10 мас.% Са, которому соответствует образование однокальциевого диалюмината;

II - ПН-2 + > 10 мас.% Са, при котором образуется однокальциевый моноалюминат.

Проведенные исследования позволяют заключить, что путем регулирования содержания оксида кальция в носителе из оксида алюминия, а также в зависимости от модификации оксида алюминия ( $\gamma$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ -,  $\alpha$ -), можно формировать фазы моно- и диалюминатов кальция, которые отличаются друг от друга строением кристаллической решетки и основными физико-химическими характеристиками. Поэтому сравнение свойства модифицированного носителя, содержащего СА или СА<sub>2</sub>, и катализаторов на их основе представляет интерес и может послужить одним из путей стабилизации носителей ПН-2 [2] и А-1 [5].

Для процесса конверсии метана водяным паром разработан кобальт-марганцевый катализатор на алюмокальциевой основе. Катализатор характеризуется повышенной активностью, термической и химической стабильностью. Оксиды марганца увеличивают стойкость катализатора к зауглероживанию. Кроме того, по сравнению с никелевым катализатором он более стоек против отравления сернистыми соединениями [5].

Основные положения проведенной работы реализованы на Редкинском опытном заводе (Тверская область, Россия) при отработке опытно-промышленной технологии и выпуске опытных партий марганец-пallадиевого - МПК, низкопротцентного палладиевого - серии НПК и платинового - ПЛК катализаторов. Опытные партии разработанных катализаторов в течение 1984-88 гг. внедрены на некоторых предприятиях химической, металлургической и автотранспортной промышленности.

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

Поступило 23.06.2003

აირგამზენდი კატალიზატორების მოსამზადებლად  
ოქსიდურალუმონდალციუმინისანის სინთეზის ზოგიერთი  
კანონზომიერებანი

რეზიუმე

რენტგენოფაზური და თერმოგრავიმეტრული ანალიზის მეთოდების  
გამოყენებით ნაჩვენებია, რომ ალუმინის ოქსიდის სხვადასხვა მოდიფიკაციების  
( $\gamma$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ -,  $\alpha$ -) სარჩულები კალციუმის ოქსიდის შემცველობის რეგულირებით  
ფორმირდება გამსხვავებული ფონტე-ჰიმიური მახასიათებლების შემცველებების  
მოწოდება და დიალუმინატის ფაზები.

V. BAKHTADZE, N. KHARABADZE, D. KARTVELISHVILI,  
V. MOSIDZE, R. JANJAVA

## SOME REGULARITY OF PREPARING ALUMOCALCIUM-OXIDE CARRIERS FOR GAS-WASHER CATALYSTS

S u m m a r y

By the use of Roentgenophasic and thermogravimetric methods of analysis it is shown, that in the carrier of different modifications of Alumine Oxide ( $\gamma$ -,  $\chi$ -,  $\kappa$ -,  $\alpha$ -) mono- and dialuminate Calcium phases with different physical and chemical characteristics by regulation of Calcium Oxide compound is formed.

### ლიტერატურა – REFERENCES

1. Сб. Промышленные катализаторы газоочистки. Вып. 1, Новосибирск, 1981, с. 22.
2. Бахтадзе В. Ш. Сб. Советско-французский семинар по катализу (Англ.) Новосибирск - 90, с. 18.
3. Горников В. С. Термография строительных материалов. М., 1968, с. 154.
4. Schneider S. Y. J. Amer. Ceram. Soc., 1959, 42, 4, p.28-37.
5. R. Janjava, V. Bakhtadze, V. Mosidze. Bull. Georg. Acad. Sci., 1999, 159, 1, p. 93.



ტექნიკური გვირჩევა

ტექნიკური გვირჩევა

ტექნიკური გვირჩევა

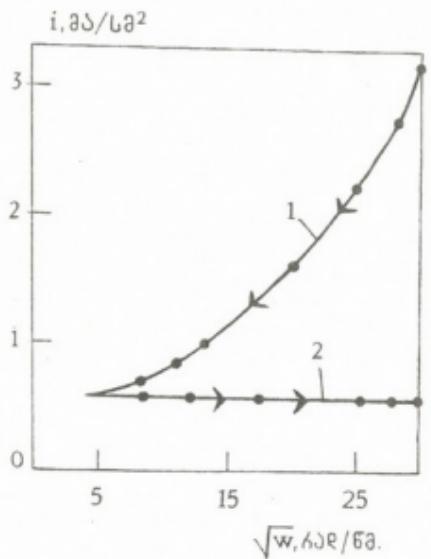
## მანგანუმის დორქსიდი წარმოადგენს მსოფლიოში ყველაზე გავრცელებულ მანგანუმ-თუთია სისტემის ელექტროტებისათვის. კარგად არის ცნობილი, რომ მანგანუმის დორქსიდი ძირითადად მიღება ელექტროტების გამოყენების უდიშესულობის მანგანუმის დორქსიდი (მდგრ. მიღება რაზე მეტოდით: 1) დაბალ ტემპერატურაზე გოგირდობების მაღალი კონცნტრაციის პირობებში და 2) მაღალ ტემპერატურაზე გოგირდობების შედარებით დაბალი კონცნტრაციის პირობებში. პირობებში შემთხვევაში მდგრ. გამოყენება სსნარის მოსულობაში და წარმოადგენს წერილობების მასალას. იგი ძირითადად როგორც ადამიანების გამოყენება. მეორე მეტოდით პროცესი მდგრ. გამოყენება მსხვილების ტალას მეტრივი მასის სახით ელექტროდის ზედაპირზე, მას უმთავრესად იყრნებონ ელექტროტების წარმოებაში. როგორც ჩანს პირობების შეცელა მკეთრად ცელის პროცესის ხასიათს, რაც ასახება პროცესტის თეოზებზე. მოუწედვად იმისა, რომ მდგ. ა. წარმოებას შედარებით ხანგრძლივი ისტორია აქვს, მისი მიღების შექანიშმი და კინეტიკის ყველა დეტალი აქამდე არ არის დადგენილი.

ჩვენს სამუშაოში მბრუნვა ელექტროდის მეტოდით შევისწავლეთ  $Mn^{2+}$  ონგების ელექტროდიმიური დაუზიგვა ნეიტრალურ და მჟავა სსნარებში სხვადასხვა ტემპერატურაზე. ნეიტრალურ სსნარში  $25^{\circ}\text{C}$  პლატინის მბრუნვა ელექტროდზე, როგორც ადრე იყრნებოდა ჩვენს ნამრობში, მიღებოდა ვოლტამპერატური მრუდები მკეთრად გამოხატული ზღვრული დენის ბაქანით. ზღვრული დენის დამოკიდებულება ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარეზე ნეიტრალურ სსნარში პროცესის დოფუნიურ ხასიათზე მიუმოითებს [1]. იგივე დასკვნა რიგ ნამრობშია გავყოფებული. აგრძელებდა შეისწავლეს პროცესი როგორც მბრუნვა, ასევე სტაციონარულ ელექტროდებზე. პროცესზე ისეთი ფაქტორების გავლენა, როგორიც არის ბრუნვის სიჩქარე, პოტენციალის გამლის სიჩქარე, სსნარის მოხევა, ტემპერატურა და ა.შ. მიუმოითებს, იმაზე რომ ნეიტრალურ სსნარებში  $Mn^{2+}$  ონგების ანოდური დაუზიგვის სიჩქარე სსნარის სიღრმიდან ელექტროდის ზედაპირისაკენ მათი დოფუზით განისაზღურება [2-4].

სულ სხვა სურაობი მიღება მჟავა სსნარებში, სადაც პროცესი მიმდინარეობს კონტრიური კონტროლით [3-7].

ამრიგად სამუშაოებრივი ლიტერატურაში დამკიდრდა აზრი, რომ ნეიტრალურ გარემოში პროცესის სიჩქარეს განსაზღვრავს დიფუზია ხოლო მჟავა გარემოში - ქიმიური სტადია.

ჩვენმა ცდებმა უჩვენა, რომ ეს მტკიცება გარკვეულ პირობებში არ შეესაბამება სინამდვილეს. ასე მაგალითად, პოტენციალს ტატურ პირობებში ზღვრული დენის პოტენციალითა ინტერვალში შევისწავლეთ  $Mn^{2+}$  ონგების ანოდური დენის დამოკიდებულება პლატინის დისკოს ელექტროდის ბრუნვის სიჩქარეზე, ნახ. 1.



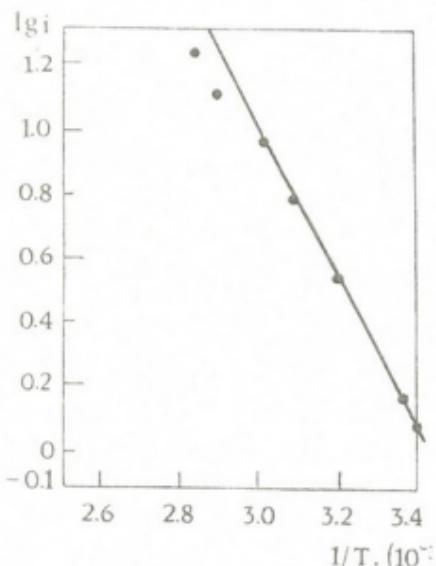
სურ. 1. i-ი დამზეუდებულება  $3 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ  
 $\text{MnSO}_4 + 0,8$  მოლ/ლ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 250  
 და 0,8 კ. ისრით ნატურალუნგებით ელექტ-  
 როდის ბრუნვები სიჩქარის ცვლილე-  
 ბის მიმართულება



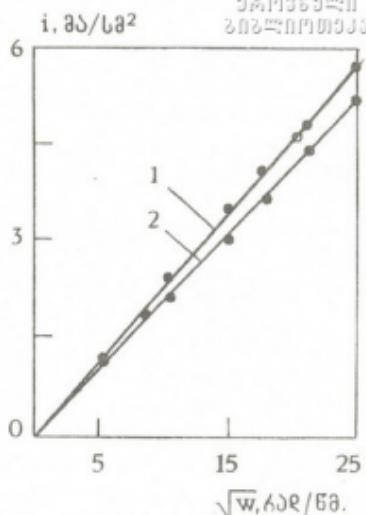
მანგანუმის დოკუმენტით წარმართვადებს ფორმულა მასალას, ამიტომ ქემისორბი-რუბული ნაწილაკების რაოდენობა საყმაოდ დოდა. ასეთი ელექტროდის ანოდუ-რი პროცესზე კი შედეგად მიიღება დენები, რომლებიც დიფუზიური დენის სი-დიდიდებს უახლოესდება. ეფექტობრივი ეს გარემოება ხელს უწლიდა მკულეობრუნვს პრო-ცესის ქემიარიტი ხასიათის დადგენაში.

გოფირდემჟავას კონცენტრაციის გზშრდისას ეოლტუმპერატული მრავალ გადაადგილდება და დატებითი პოტენციალურების მიმართ დაულებით, ხოლო დენის ზღვრული მნიშვნელობა მკეთრად მცირდება. ნახ. 2 მოტანილია 1g i-1/T დამოკიდებულება  $Mn^{2+}$  ონთია ანიდური დაუანგვისათვის 0,4 მოლ/ლ  $H_2SO_4$ -ში. ამ გრაფიკის დახრილობიდან ნაპოვნი აქტივაციის ენერგია უდრის 48 კგ/მოლ და წარმოადგენს ქიმიური პროცესებისათვის დამახასიათებელი სიდიდუების მეცნ ზღვარს. ტემპერატურის გზშრდისას  $80^{\circ}C$ -მდე პროცესის სიჩქარე სუსტია პლატინის ზედა-პირზე იძლენად იზრდება, რომ ისევ დოიუზით კონტროლდება. ასეთ პირობებში ეოლტუმპერატულ მრავალური რაოდენილი  $1,5 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ  $MnSO_4 + 0,4$  მოლ/ლ  $H_2SO_4$  სსნარში იყო გადალებული, მკაფიოდ გამოხატული ზღვრული დენის ბაქანი ჩასას. იგივე სსნარში  $25^{\circ}C$ -ზე ანიდური მრავალი საერთოდ არ ფიქსირდება.  $80^{\circ}C$ -ზე i-თ დამოკიდებულება წარმოადგენს წრფეს და პრეტრიულად ემთხვევა ანალოგიურ გრაფიკს მიღებულს ნიტრალური სსნარებისათვის (ნახ. 3).

როგორც ნახატიდან ჩანს, მრავლის გა-  
დალებას კიწყველით ბრუნვის სისტემის  
შემცირების მიმართ ულებით (ზაფრე-  
ბია ისრით). გარკვეული წერტილის  
შემდეგ, მრავლის უკუსელისას დენის ძა-  
ლა ბრუნვის სიჩქარეზე დამოკიდებუ-  
ლი აღარ იყო.



სურ. 2.  $Mn^{(II)}$  იონების დაფანგენის ზღურული ცენტრის დამოკიდებულება ტემპერატურის წენაზე  $2 \cdot 10^{-2}$  მოლ/ლ  $MnSO_4 + 0.4$  მოლ/ლ  $Na_2SO_4$ ,  $\omega = 650$  ბრუნისტო



სურ. 3.  $i_d - w$  დამოკიდებულება სუფთა პლატინზე 800 სნარებში: I -  $1.5 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ  $MnSO_4 + 0.4$  მოლ/ლ  $Na_2SO_4$ , II -  $1.5 \cdot 10^{-3}$  მოლ/ლ  $MnSO_4 + 0.4$  მოლ/ლ  $H_2SO_4$

ამჩინებდა სუფთა პლატინის ზედაპირზე  $80^0$ -ზე პროცესის სიჩქარე როგორც ნეიტრალურ ასევე მჟავა ხსნარებში განისაზღვრება მორეაგირე ნაწილაკების დიფუზიით ხსნარიდან ელექტროდისკენ.

საქართველოს მეცნიერებლათ დოფენსის ტუ დოკოდის სის. მასამდებრეობა ქიმიკური და გეოგრაფიული მასტერული

შემთხვევა 09.07.2003

Г. А. ГАГАРЕЛИ, Ш. М. МАХАТАДЗЕ, Л. И. БАЦНАДЗЕ

## ЭЛЕКТРООКИСЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА(II) В НЕЙТРАЛЬНОЙ И КИСЛОЙ СРЕДАХ НА ВРАЩАЮЩЕМСЯ Pt ДИСКОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Р е з и ю м е

Было изучено окисление ионов  $Mn^{2+}$  на вращающемся дисковом электроде в нейтральных и кислых растворах при разной температуре.

Показано, что в нейтральном растворе на свободной Pt при  $25^0$  С скорость процесса контролируется диффузией, а на поверхности диоксида марганца - кинетикой. При  $80^0$  С как в нейтральном, так и в кислом растворах, скорость процесса на свободной поверхности контролируется диффузией.

## MANGANESE(II) IONS ELECTROOXIDATION ON THE ROTATING PT DISC ELECTRODE IN NEUTRAL AND ACID ENVIRONMENT

S u m m a r y

Manganese (II) ions electrooxidation has been studied on the rotating Pt disc electrode in neutral and acid solutions at different temperature.

In neutral solutions at  $25^{\circ}\text{C}$  the process on the free Pt surface proceeds with diffusion control and on the manganese dioxide surface - with kinetic control. At  $80^{\circ}\text{C}$  both in the neutral and acid solutions the process rate on the free Pt surface is controlled by diffusion.

### СПИСОК СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Г. А. Цагарели, Л. Н. Джанариձե, III. М. Махатадзе. Сообщ. Академии Наук ГССР, 1983, 112, 3, с. 557-560.
2. Moritz M., Heckner K. H. Z.Phys.Chem.(DDR), 1975, v. 256, 4, p. 635-639.
3. Barchese E., Chages H. C., Wolgneç S. An. Acad. Brasil, 1981, v. 53, 2, p. 309-312.
4. Sato M., Macuki K., Sugawara J. Kagaky Zasshi, 1970, v. 73, 5, p.905-908.
5. Fleischman H.R., Thirsk M.R. and Tordesillas J.M. Trans. Faraday Soc, 1962, v1. 58, p. 1865-1877.
6. Sugimori M., Sekine J. Denky Kagaky, 1969, v. 37, 1, p.63-69.
7. Sato M., Macuki K., Sugawara J. Kagaky Zasshi, 1970, v. 73, 5, p.1073-1076.
8. გ. ცაგარელი, ლ. ჯანარიძე, შ. მახათაძე, დ. უფლისძე. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, 1999, ტ. 25, 3-4, 268-272.



УДК 541.15

Р. Г. ТУШУРАПВІЛИ, М. В. ПАНЧВІДЗЕ, Ц. М. БАСІЛАДЗЕ,  
Г. И. ХІДЕШЕЛІ, Г. В. ШАНИДЗЕ, Г. П. МАЧАРАДЗЕ

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ГЕТЕРОАТОМА НА ВЕЛИЧИНУ  
ВКЛАДА ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУТЕЙ  
ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ПРИ РАДІОЛІЗЕ АЛІФАТИЧЕСКИХ  
ІОДИДОВ И ТІОЦІАНАТОВ**

Изучение механизма радиационно-химических процессов имеет важное значение для современной радиационной химии и радиобиологии. В частности, это позволяет вести научно обоснованный подбор защитных добавок для различных систем. Так как многие добавки являются акцепторами ионных, возбужденных и радикальных частиц, то такие исследования имеют и важное теоретическое значение, позволяя получить информацию о начальных и промежуточных продуктах радиолиза [1,2].

Полученные ранее результаты указывают на важность процессов передачи поглощенной энергии в облученных конденсированных системах [3]. Это может осуществляться в виде переноса заряда и электронного возбуждения, а также в результате свободнорадикальных реакций. Процессы внутри- и межмолекулярного переноса широко применяются для объяснения нарушения правила аддитивности выходов paramagnитных частиц (ПМЧ). Так как эффект усложнен наложением нескольких процессов, то разделение различных путей передачи энергии имеет существенное значение.

В предыдущей работе на примере радиолиза бинарных смесей алканилов и тиоцианатов с гексаном сделана попытка разграничения эффектов внутри- и межмолекулярных путей передачи энергии от молекул гексана к молекулам серусодержащего акцептора при одной определенной концентрации последнего и предложен критерий оценки вклада этих процессов [4]. В этой связи представляет интерес исследование радиолиза бинарных систем, содержащих в качестве акцептора соединения с гетероатомами серы или галоида. Известно, что галоид- и серусодержащие соединения являются эффективными акцепторами энергии и характеризуются высокой реакционной способностью, т.е. являются удобными объектами для изучения радиолиза модельных бинарных систем с точки зрения установления механизма протекающих процессов и объяснения защитного действия серу- и галоидсодержащих протекторов.

В настоящей работе исследован низкотемпературный радиолиз алкилиодидов и тиоцианатов, как псевдогалоидов в индивидуальном состоянии и в бинарных системах с гексаном для выявления роли гетероатома в процессах передачи энергии.



На рис. 1 приведены данные по радиолизу замесов иодидов в гексане. Видно, что в чистом гексане  $G_R = 5$ . Введение в гексан малых количеств иодида вызывает значительное уменьшение  $G_R$ . При  $e_I = 0,1$ ,  $G_R = 3,3$ , а в эквимолярном растворе ( $e_I = 0,6$ ) - 1,1·1/100 эВ (рис. 1а). В индивидуальном пропилиодиде  $G_R = 0,3$ . Во всех системах наблюдается ограниченное отклонение выхода ПМЧ от правила аддитивности -  $G_R < G_{add}$  (рис. 1б). Здесь же приведены значения выхода ПМЧ для индивидуальных иодидов (рис. 1в). Видно, что в иодидах с относительно короткой алкильной цепью ( $C_3-C_5$ )  $G_R$  практически постоянен и равен 0,3·1/100 эВ. Начиная с гексилиодида эта величина растет и достигает значения 0,9·1/100 эВ для децилиодида, что значительно меньше, чем в алканах - 5-5,5·1/100 эВ. Эти факты указывают на эффективную защиту гетероатомом иода алкильной группы как в индивидуальном иодиде, так и в бинарных смесях.

Для оценки вклада различных путей переноса энергии на рис. 1б приведена кривая зависимости выхода ПМЧ от суммарной электронной доли алкильной части в бинар-

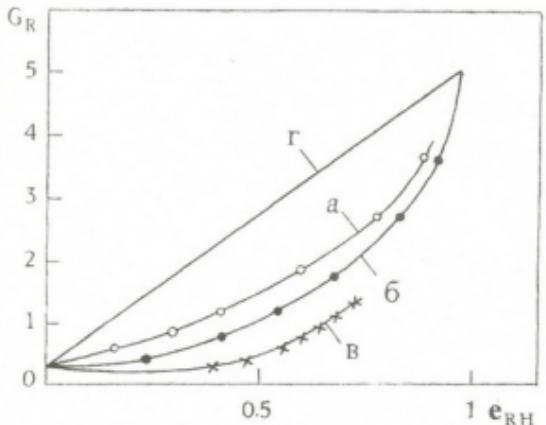


Рис. 1. Зависимость выхода ПМЧ от электронной доли алкильной части молекулы в облученных алкилиодидах: а - бинарная система: гексан-пропилиодид ( $e_{RH}$  включает только электронную долю гексана); б - та же система ( $e_{RH}$  включает также электронную долю алкильной части иодида); в - индивидуальные алкилиодиды; г - аддитивная кривая

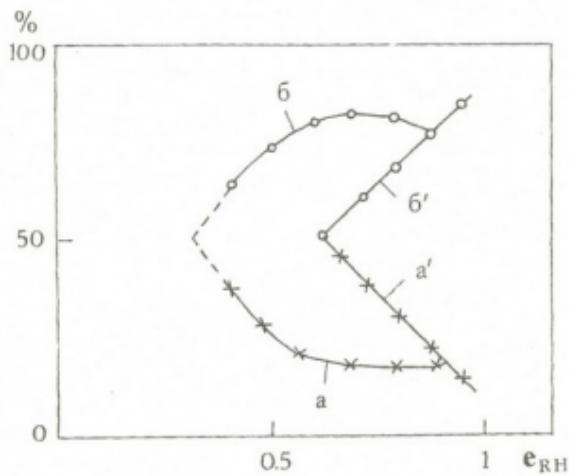


Рис. 2. Зависимость относительного вклада внутри- (а) и межмолекулярных (б) путей передачи энергии в облученных бинарных системах иодидов с гексаном: а, а' - пропилиодид; б, б' - децилиодид



ной системе, состоящей из долей как гексана, так и алкильной части молекулы иодида. Расчеты, проведенные согласно методу, описанному в работе [4], показали, что вклад различных путей передачи энергии зависит от суммарной электронной доли. При  $e_{RH}=0,9$ , внутримолекулярным путем передается ~22%, а межмолекулярно - ~78% энергии. При  $e_{RH}=0,4$  эти значения равны 38 и 62% соответственно. Надо отметить, что при  $e_{RH}=0,3$  ( $e_l=0,7$ ) эти значения равны и составляют 50% (рис. 2а, а').

Аналогично ведут себя при облучении и растворы децилиодида в гексане, в которых также имеет место передача энергии от молекул алканов к молекулам иодида. Согласно расчетам, при  $e_l=0,35$  вклад внутри- и межмолекулярных путей переноса энергии одинаков и равен 50%. С уменьшением электронной доли акцептора растет вклад межмолекулярной передачи и уменьшается вклад внутримолекулярного переноса. Например, при  $e_l=0,2$  внутримолекулярно переносится ~32%, а межмолекулярным путем ~68% энергии (рис. 2б, б').

Такая же зависимость наблюдается и при радиолизе бинарных смесей алкилтиоцианатов в гексане. Как видно из рис. 3, с изменением электронной доли акцептора меняется соотношение вкладов различных путей переноса энергии. Например, в растворах этилтиоцианата в гексане, когда  $e_{SCN}=0,3$ , ~22% энергии передается внутримолекулярно, а ~78% - межмолекулярным путем. При  $e_{SCN}=0,2$  эти значения равны 25 и 75%, а когда  $e_{SCN}=0,1$ , 19 и 81% соответственно (рис. 3а, а'). Аналогичные результаты получены и для ундецилтиоцианата. При  $e_{SCN}=0,3$  вклады этих путей равны и соответствуют 50%, а с уменьшением концентрации тиоцианата доля межмолекулярного переноса растет и становится равной 65% при  $e_{SCN}=0,1$  (рис. 3б, б').

Таким образом, установлено, что относительный вклад различных путей переноса энергии зависит как от природы гетероатома при одной и той же концентрации акцептора, так и от длины алкильной части молекулы тиоцианата, а также от суммарной электронной доли алкильной части.

Рассмотрим конкретные примеры. Если в растворах пронилиодида в гексане имеет место резкое уменьшение вклада межмолекулярного пере-

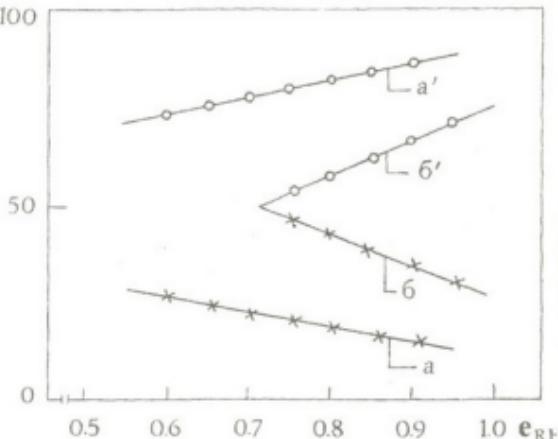


Рис. 3. Зависимость относительного вклада внутри- (а) и межмолекулярных (б) путей передачи энергии в облученных бинарных системах тиоцианатов с гексаном: а, а' - этилтиоцианат; б, б' - ундесилтиоцианат



носа энергии до постоянного значения (рис. 2а, а'), то в этилтиоцианате эта зависимость прямолинейна, а изменение концентрации иодида неизменно значительно влияет на процессы передачи энергии (рис. 3а, а'). С увеличением длины алкильной цепи молекулы картина меняется: как в децилиодиде, так и ундекилтиоцианате эта зависимость носит аналогичный характер. Разница выражается лишь значением угла наклона соответствующих кривых, который значительно больше для иодидов. В частности, в ундекилтиоцианате  $\alpha=50^\circ$ , а в децилиодиде -  $20^\circ$ . Это указывает на более эффективную роль атома серы в процессах передачи энергии.

Особо надо отметить тот факт, что при определенной концентрации акцептора вклад различных путей передачи энергии одинаков и составляет 50%. Это значение зависит от природы гетероатома. Например, в бутилтиоцианате оно равно  $c_{SCN}=0,42$ , а в соответствующем иодиде  $c_i=0,3$ . Что касается молекул с относительно длинной алкильной цепью, то наблюдается тенденция к выравниванию этих значений и в децилтиоцианате  $c_{SCN}=0,29$ , а в децилиодиде  $c_i=0,35$ . Вероятно, для  $c_n=13$  эти значения будут одинаковы.

На основании полученных данных можно заключить, что роль гетероатома в процессах передачи энергии выражается в том, что атом серы обуславливает преимущественную передачу энергии межмолекулярным путем (по сравнению с атомом иода). Такое заключение дает основание утверждать, что серусодержащие соединения наиболее эффективно могут быть применены как радиопротекторы в качестве добавок к различным органическим системам.

Работа выполнена в рамках финансирования гранта АН Грузии 2002 г.

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

Поступило 07.04.2003

რ. თუშერავალი, გ. ვანევიძე, ც. გასალაძე,  
ბ. ხილეგიძე, გ. ზანიძე, გ. გამარაძე

**პეტროგაზოგის ბუნების გაგლენა ენერგიის ზიგა-და  
მოლეკულარული გადაცემის გზებების აღინიშნული იღიღიდების  
და თიოფინანტების რადიოლიზისას**

რეზონა

შექმნავლილი ალიფატური იღიღიდების და თიოფინატების დაბალტემპერატურული რადიოლიზი ინდიკირებულ მდგრმარეობაში და ჰექსანიან ბინარულ სნარებში. დადგენილია იმდინ და გრიტიდის ატომების დაცვითი ქმედება როგორც ალკანის მოლეკულუბზე, ასევე იღიღიდების და თიოფინატების მოლეკულათა ალფალურ ფილტზე.

შეფასებულია ენერგიის გადაცემის სხვადასხვა გზების წელილი აღნიშნული სისტემების რადიოული გარდაქმნის პროცესებში. ნაჩერებშია, რომ ენერგიის



R. TUSHURASHVILI, M. PANCHVIDZE, Ts. BASILADZE,  
G. KHIDESHELI, G. SHANIDZE, G. MACHARADZE

**THE EFFECT OF HETEROATOM NATURE ON INTRA- AND  
INTERMOLECULAR WAYS OF ENERGY TRANSFER DURING  
THE RADIOLYSIS OF ALIPHATIC IODIDES AND  
THIOCIANATES**

**S u m m a r y**

The low-temperature radiolysis of aliphatic iodides and thiocyanates has been investigated in pure state and in binary mixtures with hexane. The protective action of iodine and sulphur atoms on hexane molecules as well as on alkyl groups of iodide and thiocyanate molecules has been established.

The share of various ways of energy transfer in the radiolytic transformation of mentioned systems is estimated. It is shown that the energy transfer effect depends on the heteroatom nature as well as on the acceptor electron fraction.

**ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES**

1. Воеводский Б. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Химия, 1969, с.414.
2. Пицежецкий С. Я., Милничук В. К., Рогинский В. А., Котов А. Г., Тутиков В. И. ЭГПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 480.
3. Тушурашвили Р. Г., Панчвидзе М. В. О радиопротекторных свойствах алкантиолов и диалкилсульфидов. В сб.: Радиационные исследования, т. VIII, Тб., 1998, с. 165-172.
4. Тушурашвили Р. Г., Панчвидзе М. В., Басиладзе Ц. М., Мачарадзе Г. П., Цомая Н. Н. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2003, т.29, 1-2.

УДК 543-42

А. Н. РЧЕУЛИШВІЛИ, К. Дж. ЦАКАДЗЕ, К. Д. КААДЗЕ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  И КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВЫХ КИСЛОТ НА СИГНАЛ АТОМНОЙ АБСОРБЦИИ  $\text{Cr}(\text{VI})$  И  $\text{Cr}(\text{III})$  В ПЛАМЕНИ ПРОПАН+БУТАН - ВОЗДУХ**

Определению содержания хрома методами атомно-абсорбционной (АА) и атомно-флуоресцентной (АФ) спектрометрии посвящен ряд работ [1, 2]. В [3] показано влияние ионного состояния Cr на результаты измерения концентрации методами АА и атомно-эмиссионной (АЭ) фотометрии пламени. В пламенах  $\text{C}_2\text{H}_2$  - воздух, обогащенных горючим газом, чувствительность определения трехвалентного хрома выше, чем чувствительность определения Cr (VI). Этот факт авторы объясняют тем, что хром легче восстанавливается до атомного состояния из соединений Cr (III). В работе [4] исследовано влияние на сигнал АА измерения валентного состояния хрома, содержания различных кислород и железа в анализируемых растворах, типа применяемого пламени, высоты зоны просвечивания пламени и температуры горелки. Показано, что в обогащенных горючим газом пламенах  $\text{C}_2\text{H}_2$  - воздух, чувствительность определения Cr (VI) и Cr (III) изменяется по разному при добавлении в исследуемый раствор различных неорганических кислот. В [5] изучена зависимость сигналов АА и АФ измерений от условий определения хрома (VI) и хрома (III). Показано, что в пламени  $\text{C}_2\text{H}_2$  - воздух аналитические сигналы от растворов Cr (VI) и Cr (III) одинаковой концентрации не сильно отличаются друг от друга, причем сигнал от Cr (III), как правило, превосходит сигнал от Cr (VI). При использовании пламени пропан+бутан - воздух, чувствительность определения Cr (VI) становится в два раза выше, чем чувствительность определения Cr (III).

В данной работе предлагается изучение влияния различных факторов на чувствительность АА и АФ определения концентрации Cr (VI) и Cr (III), что позволяет изучать химические процессы, происходящие в пламени. Изучение процессов, происходящих в пламени при атомизации Cr, позволяет уменьшить ошибки при измерении концентрации хрома или учитывать эти ошибки, что является актуальной задачей с аналитической точки зрения. Кроме того, изучение зависимостей сигнала атомного поглощения для растворов Cr (VI) и Cr (III) от различных факторов, вероятно, позволит нам найти такие условия определения, когда сигналы атомного поглощения от растворов Cr (VI) и Cr (III) сильно отличаются друг от друга. Нахождение таких условий указывает на принципиальную возможность определения концентрации Cr (VI) и Cr (III) в отдельности, что и является задачей данной работы.

## Экспериментальная часть



Нами был использован двухлучевой АА спектрометр "ВЕСКАН-495" с двухщелевой горелкой Бекмана, предназначенный для пламени  $C_2H_2$ -воздух. Применяли также однолучевой АА спектрометр ААС-115 [6] и АФ спектрометр, построенный нами на базе пламенного эмиссионного одноканального спектрофотометра СФП-1 [7]. В экспериментах применяли пламя пропан + бутан - воздух с соответствующими горелками. Горелку Бекмана для этой газовой смеси применяли с дополнительным введением горючего газа. В качестве источника первичного излучения применяли спектральную лампу с полым катодом типа ЛСП-1 с оптимальным режимом питания. В АФ измерениях применяли модуляцию интенсивности возбуждающего света с частотой 350 Гц и синхронным детектированием выходного сигнала. Для возбуждения флуоресценции применяли спектральную лампу с полым катодом типа ЛГ2, питаемым прибором ППСЛ-2 в режиме внешней модуляции со средним током питания  $I=23$  мА. Модуляцию производили с помощью генератора ЗГ-10. Сигнал от фотоприемника, после предварительного усиления подавался на синхронный детектор СД-9, опорный сигнал к которому подавался от ЗГ-10. Детектированный сигнал от СД-9 измеряли на лабораторном самописце ЛКСЗ.

Растворы Cr (VI) готовили из соединения  $K_2Cr_2O_7$ , которое взвешивали в количестве 1,1315 г; помещали в 100 миллилитровую колбу, заполняли дистиллированной водой и получали начальный раствор с

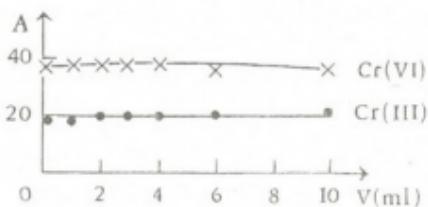


Рис. 1. Зависимость сигнала атомной абсорбции  $A$  хрома от содержания в анализируемых растворах азотной кислоты.  $C_{kp}=50$  мк/мл; Пламя пропан+бутан - воздух;  $A$  - сигнал абсорбции в относительных единицах;  $V$  (мл) - объем добавленной  $HNO_3 \times 0,1$ . Окончательный объем анализируемого раствора составлял 8 мл. Концентрация  $HNO_3$  - 70%

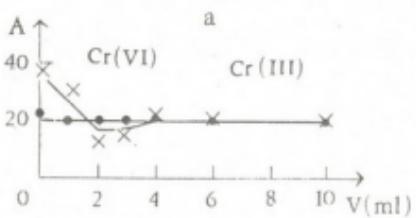
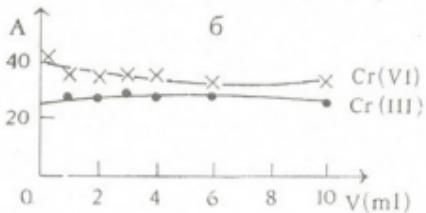


Рис. 2. Зависимость сигнала атомной абсорбции  $A$  хрома от содержания в анализируемых растворах перекиси водорода ( $H_2O_2$ ).  $C_{kp}=50$  мк/мл; Пламя пропан+бутан - воздух;  $A$ -сигнал абсорбции в относительных единицах;  $V$  (мл) - объем добавленной  $H_2O_2 \times 0,1$ . Окончательный объем анализируемого раствора составлял 8 мл. Концентрация  $H_2O_2$  - 40%

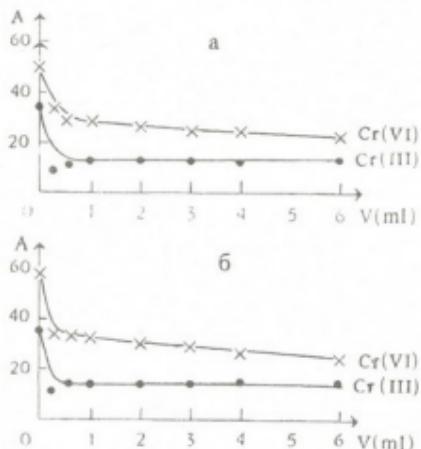


Рис. 3. Зависимость сигнала атомной абсорбции А хрома от содержания в анализируемых растворах серной кислоты ( $H_2SO_4$ ).  $C_{sp}=50 \text{ мк/мл}$ ; Пламя пропан+бутан - воздух; А-сигнал абсорбции в относительных единицах;  $V$  (мл) - объём добавленной  $H_2SO_4 \times 0,1$ . Окончательный объём анализируемого раствора составлял 8 мл. Концентрация  $H_2SO_4$  - 84%

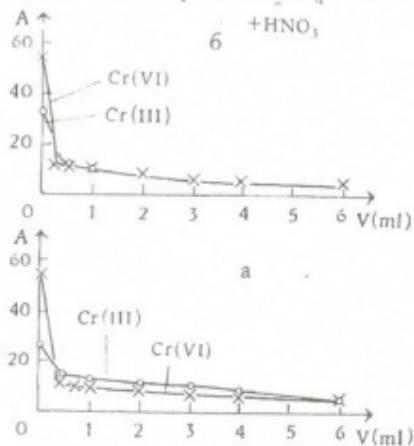


Рис. 4. Зависимость сигнала атомной абсорбции А хрома от содержания в анализируемых растворах фосфорной кислоты ( $H_3PO_4$ );  $C_{sp}=50 \text{ мк/мл}$ ; Пламя пропан + бутан - воздух; А -сигнал абсорбции в относительных единицах;  $V$  (мл) - объём добавленной  $H_3PO_4 \times 0,1$ . Окончательный объём анализируемого раствора составлял 8 мл. Концентрация 70%

концентрацией хрома  $C=4 \text{ мг/мл}$ . Для приготовления растворов Cr (III) взвешивали соль  $CrK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  в количестве 1,9207 г, помещали в 50 мл-ую колбу, заполняли дистиллированной водой и получали начальный раствор с концентрацией  $C=4 \text{ мг/мл}$ . Из полученных начальных растворов разбавлением получали нужные нам растворы. Брали 0,1 мл начального раствора и переносили в пробирки. После добавления интересующих нас реагентов объём доводили дистиллированной водой до 8 мл. Концентрация как Cr (VI) так и Cr (III) во всех пробирках составляла 50 мкг/мл.

Для изучения влияния азотной кислоты ( $HNO_3$ ) на АЛ (АФ) сигнал хрома в пробирки добавляли  $HNO_3$  в количестве: 0 мл, 0,1 мл, 0,2 мл, 0,3 мл, 0,4 мл, 0,6 мл, 1,0 мл. Полученные растворы взбалтывали и распыляли в пламени. Полученные результаты показаны на рис. 1.

Для изучения влияния перекиси водорода на сигнал AA от Cr (VI) и Cr (III) в пробирки с хромом добавляли  $H_2O_2$  в следующих количествах: 0 мл, 0,1 мл, 0,2 мл, 0,3 мл, 0,4 мл, 0,6 мл, 1,0 мл. Кроме того, готовили пробирки с аналогичным содержанием хрома и  $H_2O_2$  и добавляли в каждую из них по 0,3 мл

$\text{HNO}_3$ . После распыления этих растворов получали результаты, показанные на рис. 2 (а - без  $\text{HNO}_3$ , б - с добавлением  $\text{HNO}_3$ ).

В пробирки с хромом добавляли  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в количестве: 0 мл, 0,02 мл, 0,06 мл, 0,1 мл, 0,2 мл, 0,3 мл, 0,4 мл и 0,6 мл. В пробирки с аналогичным содержанием хрома и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляли по 0,3 мл  $\text{HNO}_3$ . Результаты исследования влияния  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на АА и АФ сигнала хрома показаны на рис.3 (а - без  $\text{HNO}_3$ , б - с добавлением  $\text{HNO}_3$ ).

Было изучено также влияние фосфорной кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) на АА (АФ) сигнал Cr (VI) и Cr (III). В пробирки с хромом добавляли  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в количестве: 0 мл, 0,02 мл, 0,06 мл, 0,1 мл, 0,2 мл, 0,3 мл, 0,4 мл и 0,6 мл. В пробирки с аналогичным содержанием хрома и  $\text{H}_3\text{PO}_4$  добавляли по 0,3 мл  $\text{HNO}_3$ . Результаты измерений показаны на рис.4 (а - без  $\text{HNO}_3$ , б - с добавлением  $\text{HNO}_3$ ).

Для изучения влияния едкого кали (КОН) на сигнал АФ от Cr (VI) и Cr (III) в пробирки с хромом добавляли КОН в следующих количествах: 0 мл, 0,1 мл, 0,2 мл, 0,3 мл, 0,4 мл, 0,6 мл, 0,8 мл, 1,0 мл, 1,5 мл и 2,0 мл. Результаты исследования показаны на рис.5.

### Результаты исследования и их обсуждение

Как видно из рис.1, добавление азотной кислоты к растворам Cr (VI) и Cr (III) практически не влияет на сигнал АА и АФ. Этот результат может иметь практическое значение, поскольку растворение некоторых твердых образцов, или озоление сухих биообразцов часто производят с помощью  $\text{HNO}_3$  (мокрое озоление). В таких случаях  $\text{HNO}_3$  всегда присутствует в анализируемых растворах. Исходя из вышеуказанного факта, дополнительно было изучено влияние  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , КОН на АА (АФ) сигнал хрома в присутствии  $\text{HNO}_3$ .

Добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  к растворам Cr (III) не меняет сигнал АА (АФ). Наоборот, добавление малых количеств  $\text{H}_2\text{O}_2$  к растворам Cr (VI) резко (вдвое) уменьшает сигнал АА (АФ) (рис. 2а). При дальнейшем увеличении количества добавленной  $\text{H}_2\text{O}_2$  сигнал не меняется. Указанный факт можно использовать для разработки метода определения концентрации Cr (VI). Добавление  $\text{HNO}_3$  к анализируемым растворам уменьшает изменение сигнала АА (АФ), вызванного добавлением  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 2б). Из этого, когда анализируемые растворы содержат  $\text{HNO}_3$ , определение концентрации Cr (VI) вышеуказанным методом становится затруднительным.

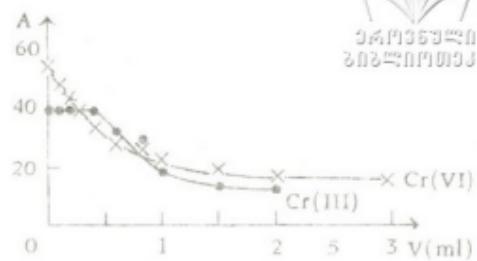


Рис. 5. Зависимость сигнала атомной флуоресценции хрома от содержания в анализируемых растворах едкой кали (КОН) с концентрацией  $C = 1 \text{ мг/мл}$ . А - сигнал флуоресценции атомов хрома (отн.ед.). V - объём добавленной  $\text{KOH} \times 0,1$  (мл)



Как видно из рис.2а, добавление  $H_2O_2$  к растворам Cr(VI), резко уменьшает сигнал AA (АФ) и этот сигнал становится равным сигналу даваемого распылением раствора Cr(III) с такой же концентрацией. Этот факт приводит к мысли, что возможно до атомизации, под влиянием  $H_2O_2$  в пламени происходит превращение Cr(VI) в Cr(III).

При добавлении серной кислоты к растворам сильно подавляется сигнал AA (АФ) как для Cr(VI), так и для Cr(III). Наличие  $HNO_3$  практически не меняет картину. Использование этих данных для разработки способа определения концентрации Cr(VI) или Cr(III) затруднительно.

Добавление фосфорной кислоты к анализируемым растворам вызывает уменьшение сигнала AA (АФ) для Cr(VI) в 5-6 раз, а сигнала AA (АФ) для Cr(III) - в 3 раза. Наличие  $HNO_3$  не меняет картину. С помощью этих данных возможно приблизительно оценить содержание Cr(VI) и Cr(III).

Добавление к распыляемым растворам едкого кали подавляет сигнал АФ хрома. Зависимости сигнала АФ от количества добавленного KOH для Cr(VI) и Cr(III) отличаются друг от друга, что даёт возможность оценить содержание Cr(VI) или Cr(III).

Работа выполнена по гранту G-348 (2000-2002 г.) и CRDF award GE-B2-2597-TB-04.

Институт физики им. Э. Л. Андronикашвили АН Грузии

Поступило 29.09.2003

ა. რევულიშვილი, ქ. დამაძე, ქ. ძაბაძე

**ჟესტავლილი  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2O_2$  და  $KOH$ -ის გავლენის ზოგადება  $Cr(VI)$   
და  $Cr(III)$  ატომურ-აპსორბციულ სიგნალზე  
პროპარ+ბუთან - ჰარის ალექ**

რეზიუმე

შესწავლილია  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2O_2$  და  $KOH$  ნაერთების გავლენა  $Cr(VI)$  და  $Cr(III)$ -ის ხსნარების ა(აფ) სიგნალებზე პროპარ+ბუთან - ჰარის ალექში. შესწავლილია, აგრეთვე,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2O_2$  და  $KOH$ -ის ნაერთების გავლენა  $Cr(VI)$  და  $Cr(III)$  ხსნარების ა(აფ) სიგნალებზე, როდესაც ხსნარებში ჩამატებულია მხოტმება. ნაჩვენებია, რომ  $HNO_3$ -ის დამატება პრაქტიკულად არ იწვევს ა(აფ) სიგნალების ცვლილებას არც  $Cr(VI)$  და არც  $Cr(III)$ -ის ხსნარებისათვის.  $H_2O_2$ -ის დამატება არ იწვევს  $Cr(III)$ -ის ა(აფ) სიგნალის ცვლილებას, მათიც როდესაც  $Cr(VI)$ -გან მიღებული აა(აფ) სიგნალი მცირდება ორჯერ. შესაძლებელია ამ ფაქტის გამოყენება  $Cr(VI)$  და  $Cr(III)$ -ის კონცენტრაციის განსაზღვრისათვის.  $HNO_3$ -ის ასუებობა გამოსაკვლევ ხსნარში ამცირებს  $H_2O_2$ -ის გავლენას  $Cr(VI)$ -ის ხსნარების ა(აფ) სიგნალზე, რის გამოც  $Cr(VI)$ -ის კონცენტრაციის განსაზღვრა მულტება.



**INVESTIGATION OF THE IMPACT OF  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$   
AND KOH ON SIGNAL OF ATOMIC ABSORPTION OF Cr (VI)  
AND Cr (III) IN THE PROPANE+BUTANE - AIR FLAME**

S u m m a r y

The influence of  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and KOH on Atomic Absorption (AA) and Atomic Fluorescent (AF) signals of Cr (VI) and Cr (III) in the Propane+Butane - air Flame has been studied. The same is done for  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  and KOH when  $\text{HNO}_3$  is added to all those solutions.

The results show, that adding of  $\text{HNO}_3$  practically does not change either of Cr (VI) or of Cr (III) (AA) and (AF) signals. Adding of  $\text{H}_2\text{O}_2$  does not change the (AA) or (AF) signals of Cr (III), but that of Cr (VI) decreases by half. This fact may be used for Cr (VI) and Cr (III) concentration determination. The presence of  $\text{HNO}_3$  in solution reduces  $\text{H}_2\text{O}_2$  influence on Cr (VI) (AA) and (AF) signals, which complicates Cr (VI) concentration determination.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. Welz Bernhard. Atom-Absorption Spectroscopy. Weinheim, Verlag Chemie GmbH, 1972.
2. Зайдель А.Н. Атомно-флуоресцентный анализ. Л.: Химия, 1983.
3. М. Э. Брилке, А. Н. Савельева. Журнал аналитической химии, том XXXI, вып. 10, 1976, 2042-2045.
4. H.Bosch und H. Weingert, Frezenius Z.Anal.Chem. 1979, 296, 128-134.
5. Rcheulishvili A. N., Tsibakhashvili G. G. and Qaadze Q. D. Georgian Engineering News, 2001, 118-122.
6. Карабегов М. А., Брагин Г. Я. Приборы и системы управления, 1977, 8, 32-34.
7. А. Н. Рчеулиშვილი, Н. А. Миріхулава. Заводская лаборатория, 1985, 2, 51, 39-40.



## ტექნოლოგია

ვ. რობილაძე, რ. რაზმაძე, მ. კერესელიძე, ლ. ჩიტვაძე

### ლუსუმის (რაპა) სულფიდური გადნიდან მითალოთერმული ალგენის გათოვით ლითონური დარიულება

ლითონური დარიშხანი და მისი ნაეროები ფართოდ გამოიყენება ნახევარგამ-ტარული მასალებისა და ოპტიკური მინის წარმოებაში, მიკროელექტრონულაში, პოლიგრაფიაში და ტექნიკის სხვა დარგებში.

ამასთან, მაღნიდან ლითონური დარიშხანის მიღების თანამედროვე მეთოდი ტაქტიკულოფიური პროცესების სისტემით და წარმოების ციკლი მრავალსაფერ-ხურიანობით ვერ უშრუწველყოფს როგორც პროცესურის მაღალ სისუფთავეს, ასევე სამუშაო აღვილისა და გარემოს დაცვის ტოქსიკური ნაეროებისაგან ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ).

რაპის სამუშაოების ფარგლებაში აღვილობრივი სულფიდური მაღნიდან, დამჯან-გველ გარემოში ხდება დარიშხანის სულფიდის ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) გადაყანა დარიშხანის ენაგები ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ), რომლის შემდგრომი ურთიერთებულებით მარილმებასთან (HCl) მიღება დარიშხანის ქლორიდი ( $\text{AsCl}_3$ ). ამ უკანასკნელის ლითონური დარიშხანამდე ალგენი მიმდინარეობს წყობადის ნაკადში  $900^\circ\text{C}$  ტემპერატურაში.

წარმოდგენილი სამუშაოს მიშანია სულფიდური მაღნიდან, მეტალოექტრომუ-ლი აღდგენის გზით, უშუალეს ლითონური დარიშხანის მიღების შესაძლებლო-ბის კვლევა და ამ პროცესის ოპტიმალური პარამეტრების დადგენა.

კლასის მოძებელი და შერჩეულ ქნა სისტემები: დარიშხანის სულფიდი - რკინა და დარიშხანის სულფიდი - რკინა.

დარიშხანის სულფიდის აღდგენა რკინით გამოისახება რეაქციით:



მოცულებული რეაქციისათვის ჭიბის თავისუფალი ენერგიის გამოსათვლელ ფორმულას ექნება სახე:

$$\Delta G_{T_0} = 3\Delta G_T(\text{FeS}) + 1/2\Delta G_T(\text{As}_4) - \Delta G_T(\text{As}_2\text{S}_3) - 3\Delta G_T(\text{Fe}) \quad (2)$$

მოცულებულ რეაქციის შემავალი კომპონენტების ჭიბის თავისუფალი ენერგი-ების მნიშვნელობები ტემპერატურულ ინტენსივურობით  $298 \pm 895\text{ T}$ , აღებული იქნა ლიტერატურიდან [1,2], რომელთა ჩასმით ფორმულაში (2) მიღება ასეთი სახის განტოლება:

$$\Delta G_{T(\text{რეაქცია)} = A + CT \frac{\text{კალ/მრალ}}{\text{კალ/მრალ}} \quad (3)$$

ამ განტოლებაში შემავალი  $A$  და  $C$  კოეფიციენტების რიცხვითი მნიშვნელობები შესაბამის ტემპერატურულ ზღვრებში წარმოდგენილია ცხრილში 1.

დარიშხანის სულფიდის ტყვიასთან ურთიერთებულ დების რეაქცია მიმდინარეობს სუსტი:



(4)

ამ რეაქციის გაბსის თავისუფალი ენერგია გამოითვლება ფორმულით და შემდეგია:

$$\Delta G_{T_0} = 3\Delta G_T(PbS) + 1/2\Delta G_T(As_4) - \Delta G_T(As_2S_3) - 3\Delta G_T(Pb) \quad (5)$$

მოყვანილ რეაქციაში მონაწილე კომპონენტების გაბსის თავისუფალი ენერგიების სიდიდეები განსაზღვრულ ტემპერატურულ ინტენსივობით, როგორც ჩვინით აღდგენის შემთხვევაში, აღვტეს იქნა ლიტერატურიდან [1,2].

ამ მათგაცემების ჩასმით (5) ფორმულაში, მიღება განტოლება:

$$\Delta G_{T(რეაქცია)} = A + CT \frac{\partial}{\partial T} \quad (6)$$

A და C კოეფიციენტების რიცხვებით მიშენებულებები განსაზღვრულ ტემპერატურულ ინტენსივობით წარმოდგენილია ცხრილი 2.

ცხრილი 1

დარიმშანის სულფიდის რეაქციის აღდგენის რეაქციების გაბსის სტანდარტული ენერგეტიკული (ფალმილ)

რეაქცია	A	C	$\Delta T_K$
$As_2S_{3,0,0} + 3Fe_{2,0,0} = 3FeS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-182960	93,2	298+368,8
$As_2S_{3,0,0} + 3Fe_{2,0,0} = 3FeS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-183696	93,49	298,8+392
$As_2S_{3,0,0} + 3Fe_{2,0,0} = 3FeS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-181967	91,64	292+412
$As_2S_{3,0,0} + 3Fe_{2,0,0} = 3FeS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-174467	73,46	412+450
$As_2S_{3,0,0} + 3Fe_{2,0,0} = 3FeS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-174537	73,61	450+585
$As_2S_{3,0,0} + 3Fe_{2,0,0} = 3FeS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-181387	85,31	585+717,8
$As_2S_{3,0,0} + 3Fe_{2,0,0} = 3FeS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-178888	80,09	717,8+838
$As_2S_{3,0,0} + 3Fe_{2,0,0} = 3FeS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-205517	111,93	838+895

ცხრილი 2

დარიმშანის სულფიდის რეაქციის აღდგენის რეაქციების გაბსის სტანდარტული ენერგეტიკული (ფალმილ)

რეაქცია	A	C	$\Delta T_K$
$As_2S_{3,0,0} + 3Pb_{3,0,0} = 3PbS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-178130	102,69	298+368,8
$As_2S_{3,0,0} + 3Pb_{3,0,0} = 3PbS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-177866	102,46	368,8+392
$As_2S_{3,0,0} + 3Pb_{3,0,0} = 3PbS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-177137	100,58	292+450
$As_2S_{3,0,0} + 3Pb_{3,0,0} = 3PbS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-177207	100,76	450+585
$As_2S_{3,0,0} + 3Pb_{3,0,0} = 3PbS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-184057	112,46	585+600
$As_2S_{3,0,0} + 3Pb_{3,0,0} = 3PbS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-191407	124,7	600+717,8
$As_2S_{3,0,0} + 3Pb_{3,0,0} = 3PbS_{3,0,0} + 2As_{2,0,0}$	-188907	119,48	717,8+838

დარიმშანის სულფიდის რეაქციასთან და ტემპერატურულების რეაქციების გამოყენების განვითარების მიშენებულობებში აჩვენეს, რომ ამ რეაქციების შედევლობა, რა იმუჟ ჰქმის განვითარების განხილულ ტემპერატურულ ინტენსივობით, თურმოდინამიკურად შესაძლებელია.

დარიმშანის სულფიდის შეტანილობული აღდგენის პროცესების ექსპერიმენტული შესწავლისათვის გამოყენებულ იქნა რეაქციებში მონაწილე კომპონენტების სხვადასხვა ფარადობის ნარევის განურების მრუდების დიფურენციული ჩანარის თერმოფრაქტული მეთოდი.

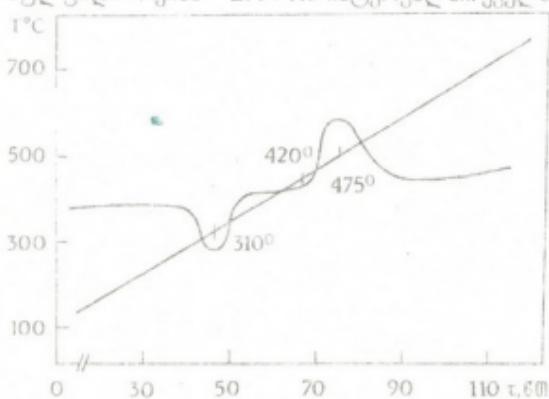


დარიმშვინის სულფიდის ლითონური ალმდენებულებთან ნაჩერების გახურების გახურების რაოდულის ჩატრიანი კირომეტრზე, რომლის შემთხვების პრეცესია და ცნობილია ლიტერატურაში [3]. ცდის თანმიმდევრობა ასეთია: დიფრაქტული ფერმოწყვეტილის თავისუფალი ბოლო ჩამეტებულია კორაცნდის ტიფელში, რომელშიც მოსასებულია ეტალონი ნივთიერება -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ხოლო მეტაზორიზმის ბოლო მოსასებულია ჩატრიანი, გამოსაცდელ ნიმუშთან. ჩემები წარმოადგინს უქანაგი ფოლადისაგან დაშალებულ დაბურულ კაფსულას, რომელიც გამოიიტავს არატელებული სულფიდის გამოსვლის სარეაქციის შინიდან და უზრუნველყოფის მის კონტაქტს აღმდეგნებლ ლითონითან. ეტალონისა და ნიმუშის აწყობილი ბლოკი თავსდება უქანაგი ფოლადის დაბურულ ჩემტორტში, რომელშიც პერის წინასწარი მოტუმების შემდეგ შეიძეგება ინგრატული ისტო - არგონი. ჩემტორტა მოსასებულია კრიტიკალურ ჭრებულში, რომლის ანდათანობით გახურების პარალელურად მიმდინარეობს თერმოგრამის ჩატრიანი.

საჭყრის ბასალად გამოყენებულ იქნა ლუტომის საბადოდან, თერმული დამუშავების ჭით, ჩემტის მიერ მიღებული დარიმშვინის სულფიდი, რომელიც ძირითადად შეიცვდა აურიკიგმენტს -  $\text{As}_2\text{S}_3$  და რეალგარს -  $\text{AsS}$  მეტრე ჩანარიების სახით, ხოლო აღმდეგნებლად - ჩემტორტი სისულთაგის რეინის ფევნილი და C-000 პარკის ტყერი. ნაჩერების წონა ცდის დროს შეადგინ 10-12 გ-ს.

დარიმშვინის სულფიდის შეტალონერმული აღდეგნის პროცესის თერმოგრაფიულ გლუვის წინ უსწრებდა სულფიდის გახურების თერმოგრამის ჩატრიანი არგონის გარემოში. თერმოგრამში აღინიშნება სამი ენდოთერმული ეფექტი: პირველი ენდოთერმული 267 $^{\circ}\text{C}$  შესაბამება ა-აურიკიგმენტის პოლიმერულ გადასვლას ხაურიკიგმენტი, რაც შესაბამება ლიტორატურულ მონაცემებს [1], მეორე ენდოთერმული 310 $^{\circ}\text{C}$  აღნიშნავს აურიკიგმენტის ლლობის ტემპერატურას, რომლითაც გადაფარებულია აგრეთვე რეალგარის დნობის ენდოთერმული - 307 $^{\circ}\text{C}$ . შესაბამის დაუქსირებულით დაუქსირებულია აურიკიგმენტის ლურილის ტემპერატურა 565 $^{\circ}\text{C}$ .

დარიმშვინის სულფიდის რეინასონ უროსიერშემცების საგელვეო ცდები ტარგებოდა კაშმის შემადგენელ კომპონენტთა სხევადასხვა წრობითი თანაფარდობით: სულფიდი რეინა = 2:1+1:3 ინტერვალში. ყველა თერმოგრამში დაფიქსირებულია სულფიდის ცნობის ტემპერატურის შესაბამისი ენდოთერმული ტემპერატურა, რომლის სიდიდე იცვლება კაშმის სულფიდის რაოდენობის ცვალებადობის შესაბამისად. ამისთვის სულფიდის ცნობის ტემპერატურა - 310 $^{\circ}\text{C}$  არ იცვლება კაშმში კომპონენტთა თანაფარდობის ცვალებაცობასთან დაკავშირებით. თერმოგრამში (სურ. 1)



სურ. 1. ნაჩერების სულფიდი 1:1 გახურების თერმოგრამი

420 $^{\circ}\text{C}$ -ზე აღნიშნება მნიშვნელოვანი უფექტური აურიკიგმენტი, რაც მიკულეობების გარენას სულფიდის რეინასონ

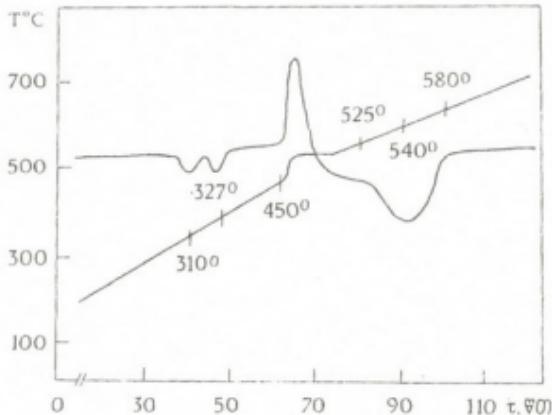


ურაოიკროსტემედების ჩემპიონას. კაზშში ჩემპინის რაოდენობის ზრდასთან ქრომად მცირდება თბური ეფუქტის სიღილე ამასთან ჩემპიონის დაწყების ტემპერატურაზე უცვლელია. ექსპერიმენტულმა გვიჩვენება, რომ ოპტიმალურად შეიძლება ჩაითვა-ლოს კაზშის თანაფარდობა: სულფიდი + ჩემპინა = 1:1.

დარიშვანის სულფიდის ტყვიასთან სხვადასხვა შეფარდების გახუ-რების თერმოგრამებზე შეინიშვნება რამდენიმე თერმული ეფუქტი. პირველი ენდო-თერმული ეფუქტი  $310^{\circ}\text{C}$  შეესაბამება სულფიდის დნობის, ხოლო მეორე  $327^{\circ}\text{C}$  ტყვიის დნობის ტემპერატურებს. კაზშში ტყვიის რაოდენობის ზრდასთან ერთად მცირდება მისი დნობის თბუ-რი ეფუქტი, რაც უკუპრო-პორციულად მოქმედებს სულფიდის დნობის თბური ეფუქტის სიღილეზე. თერმოგრა-მიტბა მოწყობა, რომ ნარევის შემადგენელი ორივე კომპო-ნენტის თხევად მდგომარეო-ბაში გადასვლის შემდეგ,  $450^{\circ}\text{C}$ -თან ახლოს, მათ შო-რის ხდება ენერგეული ურთი-ორეომედულა. პროცესის ეტა-ფირმულობა იმდენად აშე-რაა, რომ თბური ეფუქტების პიკები მცირდება და ინიციალურად აღინიშვნება თერმოგრამის ორივე მრავდ-ზე. აღმდეგნელის რაოდენო-ბის გაზრდა კაზშში იწვევს ჩე-მედების თბური ეფუქტის შემ-ცირქაბს. თერმოგრაფული კვლევის მონაცემებით ნარევის ოპტიმალურ თანა-ფარდობად შეიძლება ჩაითვალოს სულფიდი + ჩემპინა = 1:1 (სურ. 2).

ჩემპინთა ურაოიკროსტემედების ეტაფირმული ეფუქტის დამთავრების შემ-დეგ აღინიშვნება შევეორად გამოხატული ენდოთერმული ეფუქტი, რომელიც კაზ-შში ტყების რაოდენობის ზრდასთან ერთად თანდაონ მცირდება და 1:3 ფარდობისას საერთოდ ქრება. ეს ენდოთერმული ეფუქტი უნდა მიეწეოს აღდეგნილი დარიშვანის არაიზებას ჩემპიონის შედეგად წარმოქმნილი ტყვია-დარიშვანის შექანგული ხსნარიდან.

ჩატარებულმა თერმოდინამიკურმა გათვლებმა და პროცესების თერმოგრა-ფულმა ექსპერიმენტულმა კვლევამ დადასტურეს დარიშვანის სულფიდის მე-ტალოთერმული აღდეგნის შესაძლებლობა ჩემპინით და ტყებით ტემპერატურულ ზღირებში  $420\text{--}550^{\circ}\text{C}$ .



სურ. 2. ნარევის, სულფიდი ჩემპინა = 1:1 გახურების თერმოგრამა

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЫШЬЯКА МЕТОДОМ МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СУЛЬФИДНОЙ РУДЫ ЛУХУМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Р е з ю м е

Рассчитаны свободные энергии Гиббса реакций взаимодействия сульфида мышьяка с металлами-восстановителями - с железом и свинцом. Расчёты указывают на возможность протекания реакций восстановления с получением металлического мышьяка.

Экспериментальные термографические исследования подтвердили возможность прямого получения металлического мышьяка путём восстановления сульфида железом и свинцом, в температурном интервале 420-550°C, в присутствии инертного газа в реакторе.

V. RTSKHILADZE, R. RAZMADZE,  
M. KERESELIDZE, L. CHHIKVADZE

### PREPARATION OF METALLIC ARSENIC BY METALLOTHERMIC REDUCTION OF SULPHIDE ORES OF LUKHUMI

S u m m a r y

The Gibbs energy of interaction of arsenic sulphide with reducing metals-iron and lead were calculated. The obtained data showed the possibility of preparation of metallic arsenic.

Thermographical investigations confirmed the possibility of direct production of metallic arsenic from arsenic sulphide in the process of interaction with iron and lead at temperatures of 420-550°C in the presence of inert gases in the reactor.

#### СТОБІЛІБІЛІСТІЛІ ЛІТЕРАТУРА REFERENCES

1. О. Кубашевский, С. Б. Олкокк. Металлургическая термохимия, М.: Металлургия, 1982.
2. А. Н. Крестовников, А. П. Владимиров, Б. С. Гуляницкий, Я. Финнер. Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций. Металлургиздат, 1963.
3. Л. Т. Берг. Введение в термографию. М.: Наука, 1969.

რეპ 665.61:543

თ. გაგუანია, ქ. გოლიორქიშვილი, ი. გეღილავალი,  
ნ. სიმონიშვილი, ბ. ხიტირი

**სამზარეულოს საგადოოს ნავთონიშვილის მიკროელემენტების  
გეზებენილობის ცვლილება პაგურის გადამზადების სიღრმის მიხედვით**

ნავთონში ჭემავალი მყროფლებულების შედეგენილობის შესწავლა აუცილებელია ახალი ნავთონების საძირქო გეოექიმიური სამუშაოების სწორიად წარმართებისთვის, ნავთონების დიოქტინგულიაციისა და კორელაციისთვის. ამისთანავე მყროფლებულების რაოდენობრივი შედეგენილობის ცვლა აუცილებელია ნავთონგადამზადებული წარმოებისათვის - მიმეტ ჭეტალების არსებობა აროველებს ნავთონების გადამზადებულის პრიცესსა და უარყოფითად მოწმედებს სამოლდო პრიცესტრის ხარისხზე.

ამრიგად, ნავთონის მყროფლებულებული შედეგენილობა მნიშვნელოვან გეოქიმიური და ტექნიკურობიური პარამეტრის წარმოადგენს, ხოლო მათი შესწავლა - აქტუალური სამუშაოების მიღებისას.

ნავთონში მყროფლებულების შემცველობა მცირება (-0,1%). მაგ შესასწავლად აუცილებელია საკვლეული თბილების დანაცირება, რაც ჩვეულებრივ მიღწეულა პირდაპირი წევის მეორედით. მაგრამ ნავთონის პირდაპირი წევის დიდია დანაკარგები, რის გამოც ნაცრების თებერვალი რაოდენობრივი ჭისწავლის შედეგები საქმარედ მიახლოებითაა. ამასთან, პირდაპირი წევის მეორედ მეტად ხანგრძლივი და შრომატევადია.

ყველა ამ ნაცროვანებისაგან თავისუფალია ნავთონის დანაცრების ფართული მიური მეორედ, რომელიც შემუშავებულია ფიზიური და ორგანული ქიმიის ინსტრუმენტის ნავთონის ქიმიის ლაბორატორიაში [1]. ფოტოქიმიური მეორედი ხასიათდება მყროფლებულების შეღალი გამოსავლით, იგი საშუალების იძლევა აღმოვარინოვა ედემებულები, რომელიც არ ისამღერებოდა პირდაპირი წევით მიღებულ ნაცრებში.

წევნის მიერ შესწავლილი იქნა სამგორის ნავთონში მყროფლებულების შემცველობის დამოკიდებულება ჭაბურლილების სიღრმეზე.

წევნის მიზანს შეადგინდა ნავთონის ნაცრიანობისა და მყროფლებულების რაოდენობრივი შედეგენილობის შედარებითი დახსაიათება ნიმუშის ჭაბურლილის სიღრმის მნედეფით და გარკვეული ქნონზომიერების დადგენა. ამისთავის საკვლევად აღმუშავდით იქნა ნიმუშები სამგორის ნავთონის საბადოს 20 სხვადასხვა ჭაბურლილდა.

სამგორის საბადო მდებარეობს შუა ეოცენის ფულფანური დანალექი ჭანების ფართო არეზე (650-700 მ), რომელიც წარმოქმნის ორ დიდ თაღს; დასავლეთით - სამგორის და აღმოსავლეთით - პატარებულის. ნავთონის ჩამოლის სიღრმე აღმოსავლეთით შეადგინს 2200-2900 მ, დასავლეთით 2585-3000 მ, საკვლევი ნიმუშები აღმუშავდით 1500-3000 მ შეუალებელი. ნიმუშის გაფილტრურის შემდეგ ვასზღურავდით ნავთონის სიმეტრიულს პენომეტრული მეორედით, დადგინდლ იქნა.

რომ ყველა ნიმუშისათვის სიმკრიცე მცირე ინტერვალში მერყეობს 0,829-0,840 (ცხრილი 1).

გროვები  
გვ. 6 ილი

სამგორის საბადოს ნავთობის ნიცრიანობა კაბიურლილების სილრმეების მიხედვით

კაბიურლილის №	ასაზ	სიღრმე, მ	სიმკრიცე, $d_2^{20}$	ნაცრიანობა, %
2	შეა ფუტები	2448-2800	0,8392	0,0039
3	შეა ფუტები	1896-300	0,8350	0,0035
7	შეა ფუტები	1854-2014	0,8357	0,0028
8	შეა ფუტები	1848-1963	0,8376	0,0032
15	შეა ფუტები	1516-1815	0,8350	0,0025
26	შეა ფუტები	2591-2765	0,8331	0,0034
34	შეა ფუტები		0,8850	0,0022
35	შეა ფუტები	2245-2340	0,8400	0,0038
42	შეა ფუტები	1798-1908	0,8312	0,0024
52	შეა ფუტები	1872-2004	0,8352	0,0025
60	შეა ფუტები	2231-2622	0,8348	0,0024
61	შეა ფუტები	2409-2950	0,8350	0,0150
63	შეა ფუტები	2370-2622	0,8348	0,0030
65	შეა ფუტები	2400-2630	0,8353	0,0020
66	შეა ფუტები	2265-2376	0,8361	0,0025
77	შეა ფუტები	2549-2727	0,8314	0,0036
82	შეა ფუტები	2630-2800	0,8291	0,0032
84	შეა ფუტები	2600-2770	0,8350	0,0037
101	შეა ფუტები	2067-2820	0,8372	0,0030
111	შეა ფუტები	2606-2830	0,8328	0,0110

ნავთობის დანაცრება ხდებოდა ფოტოფიტოფიტი მეთოდით. საკელეუ ნიმუშებს გაფილტრის და გასწყლულების შემდეგ გასივებდნო ძრIII-120 ულტრაინფრა რაონდურების გამური სხივებით 8 სა განმავლობაში. ფოტოლინის პროდუქტების გამოყოფა და გარეცხვა ხდებოდა პეტროლუნინის ეფექტით. მიღებული ფოტოლინის მარი პროდუქტების გამოწვა ხდებოდა კვარცის ტიგელებით მუფულის ღუმელში 550-600 °C. ნავთობის ნიმუშების ნაცრიანობა შესახებ მონაცემები მოცემულია ცხრილში 1. სამგრავის ნავთობის ნაცრიანობა დაბალია 0,002-0,004%, რადგან იგი მიეკუთხება ნაცრენურ-პარაფინული ტიპის ნავთობებს ფისოფანსფალტენური ნაცრობის მცირე შემცველობით [2], რაც განაპირობებს მურაველემენტების შედარებით დაბალ კონცენტრაციას.

ფოტოფიტოფიტი შეიმ მიღებულ ნაცრებში მიკროლემენტების რაოდენობრივი შემცველობის განსაზღვრა ხორციელდებოდა ემისიური სპექტრალური ანალიზის მეთოდით კარბონი სპექტროგრაფზე იცII-28.

დადგინდა, რომ ყველა ნიმუშში Si, Al, Ca შემცველობა  $>3\%$ ; Na და Mg  $>1\%$ . აღსანიშვნება, რომ შესწყლილ ნიმუშებში ჰქმინული ქნა ნავთობების მშენიანელურები Be, B, Zr, Ag (ფალის სახით). სამკრავის ნავთობის 20 სხვადასხვა ჭაბურღლილი და დადგინდა, რომ ყველა ნიმუშებში ნავთობისათვის დამახასიათებელი კიდევ 14 მცირელემენტის რაოდენობრივი შემცველობა მოცემულია ცხრილში 2.

ჩაღევით მიღებული შედეგების საფუძველზე შეგვიძლია დაგისტენათ, რომ ვაბურღლიდან ნიმუშის აღების სიღრმეში გაზრდა იწყებს ნაცრიანობის მომატებას,



Համայնքական 20 խթ. լրացուցան ռազմական տեխնիկա և սպորտի մասնակի թիվը՝  
Արդի 2050 թվական  
ՏՈՒՂԴՈՒԹՅՈՒՆ

Համարական №	Խթ. լրացուցան թիվը՝ մ.մ. մ.մ.												
	V	Ni	Cr	Co	Mn	Mo	Cu	Ti	Pb	Sn	Zn	Si	Ba
2	5,07	10,53	0,78	0,59	0,98	0,007	1,17	1,64	0,14	0,23	3,90	0,47	0,94
7	3,53	7,48	0,17	0,41	0,51	0,0025	0,24	1,09	0,23	0,02	0,68	0,61	2,3
8	2,11	13,2	0,22	0,31	0,22	0,007	0,44	0,40	0,22	0,11	0,41	0,43	2,2
14	3,40	11,2	0,60	0,30	0,30	0,002	0,60	0,52	0,10	0,10	0,54	0,20	0,90
26	5,10	21,0	1,02	0,75	0,36	0,005	0,90	0,36	0,86	0,14	1,78	0,34	0,86
34	3,96	11,0	0,33	0,39	1,10	0,004	0,37	0,44	0,22	0,07	0,20	0,13	0,66
35	2,24	9,50	0,27	0,31	0,68	0,003	1,14	0,57	0,15	0,18	0,15	0,31	1,90
42	2,88	7,20	0,26	0,38	0,53	0,003	0,72	0,62	0,07	0,07	-	0,29	0,67
52	5,75	10,20	0,75	0,25	1,02	0,01	0,25	0,62	0,05	0,03	0,07	0,30	0,75
60	6,50	12,20	0,48	0,48	0,45	0,02	0,24	0,91	0,24	0,07	0,24	0,38	0,48
61	7,35	19,50	0,33	0,60	1,30	0,09	4,50	3,15	0,35	0,06	2,10	2,10	7,50
63	2,42	15,60	0,27	0,51	0,66	0,003	0,75	0,39	0,24	0,15	0,90	0,07	0,63
65	2,02	3,20	0,40	0,32	0,30	0,006	0,14	0,52	0,01	0,04	0,32	0,26	0,50
66	2,75	5,75	0,28	0,35	0,25	0,005	0,75	0,53	0,15	0,18	1,0	0,30	1,12
77	2,99	5,76	0,15	0,18	0,36	0,003	1,08	0,68	0,05	0,93	0,72	0,28	0,54
80	3,20	8,64	0,80	0,45	0,54	0,006	0,96	0,74	0,08	0,03	0,86	0,48	0,61
82	9,0	15,0	0,90	0,45	0,66	0,006	0,90	1,20	0,27	0,09	0,90	0,15	0,90
84	1,49	3,40	0,03	0,19	0,24	0,001	0,71	0,19	0,16	0,24	0,71	0,16	0,30
101	5,78	10,50	0,61	0,48	0,44	0,014	1,02	0,75	0,05	0,05	0,02	0,31	0,68
111	6,12	17,0	0,75	0,43	1,25	0,003	1,0	0,45	0,50	0,13	2,2	0,20	0,83



ჩატური გავლენას ახდენს მიკროელემენტების რაოდენობრივ შემცვევა. ეს კარგად ჩანს ჟაბ. 61 და ჟაბ. 111 ნიმუშების მაგალითზე.

მიკროელემენტებიდან განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს ვანალიუმი (V) და ნიკელი (Ni), რადგან მათი რაოდენობა და მათ შორის თანაფარდობის სიღრიცე სამუალების იძლევა დავადგენოთ მოცუმული ნაეთობის ასაკი და მისი მიგრაცია [3]. შესწავლის ნიმუშებში ვანალიუმის შემცველობა ყველაზონ ნაელექტრულ ამიტომ თანაფარდობა  $V/Ni < 1$ , რაც ზოგადად დამახასიათებელია მესამეული ნაეთობებისათვის (ჩრდ. კავკასია, აზერბაიჯანი). ეს ფაქტი კიდევ ერთი არგუმენტია კავკასიის რეგიონის ნაეთობების ერთნაირი გენეზისის იდეის სასარგებლობიდან.

საქართველოს მუნიციპალური აკადემიის პ. შელიქიშვილის სახ.  
ფინანსები და მომსახული ჭიმის მისტიკური

შემცველი 15.07.2003

Т. И. ГАБУНИЯ, К. Г. ГОДЕРДЗИШВИЛИ, И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ,  
Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ, Г. Ш. ХИТИРИ

## ИЗУЧЕНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ САМГОРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ГЛУБИНЕ СКВАЖИН

Р е з у м е

Изучены пробы 20 скважин различной глубины Самгорского месторождения. Зольные остатки нефтей выделяли разработанным нами фотохимическим способом и анализировали методом эмиссионного спектрального анализа на содержание 14 наиболее характерных для нефтей элементов.

Установлено, что зольность проб нефтей увеличивается в зависимости от глубины скважин, что, соответственно, влияет и на содержание микрэлементов.

По содержанию характерных для нефтяной золы элементов и по их соотношению  $V/Ni$  изученные нефти Самгорского месторождения относятся к третичным нефтям Кавказского региона.

T. GABUNIA, K. GODERDZISHVILI, I. EDILASHVILI,  
N. SKHIRTLADZE, G. KHITIRY

## STUDY OF THE MICROELEMENT CONTENT OF SAMGORI OILS FROM DIFFERENT WELLS

S u m m a r y

Photolytes have been isolated from Samgori oils from 20 different wells by the photochemical method and 14 elements most typical for oils have determined by spectral analysis of the ashes of the photolytes.

It is shown that the content of Ni exceeds that of V and their ratio is  $< 1$  similar to other tertiary oils of the Caucasus.



1. *Л. Д. Меликадзе, К. Г. Годердзишвили, Дж. Н. Зулфугарлы. К изучению микроэлементов нефтей Грузии.* Тбилиси, 1976, 98 с.
2. *ლ. მოფურიძე ვ. ხიტირი, ლ. ბერიძე საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1979, ტ. 5, 1, 63:*
3. *С. А. Пунанова. Микроэлементы нефтей, их использование при геохимических исследованиях и изучении процессов миграции.* М.: Недра, 1974, 215 с.

N. KHETSURIANI, G. SHAVGULIDZE, I. EDILASHVILI,  
R. AKHOBADZE, E. USHARauli

## EFFECT OF DEPRESSOR ADDITIVES ON LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIESEL FUELS

Summer diesel fuel is one of the industrial products processed by the Sartchala Oil Refining Plant of the Georgian-American Company GAOR. In its market characteristics it corresponds to the trademark "L", GOST 305-82, and in some indices - to the European standards [1]. In the present work the results of the investigation carried out to improve the low-temperature properties of diesel fuel and to make it agreeable to the standards are given.

To improve the low-temperature characteristics of diesel fuel two methods are used in the oil refining industry. One of them consists in isolation of high-temperature normal paraffin hydrocarbons from the fuel by the use of zeolites or by forming complexes with carbamide. The second method consists in addition of depressor additives into diesel fuel, which significantly reduces freezing and filtration temperature. Thus it becomes possible to use the obtained diesel fuel at low ambient temperatures [2]. The second method ensures better low-temperature working characteristics of diesel fuel and distillate oils by relatively rational and economic way and wide application thereof in the USA and European countries.

To solve this problem depressor additives supplied by DBM-OFC company (the Netherlands) under trademarks T3014(A), T 3019(B), DMAD(C), HFA 360 DA, HFA 1011 DA, HFA 1012 DA, HFA 1120 FA, HFA 4030 DA, HFA 5028 DA, HFA 5030 DA were used. The amount of depressors in diesel fuel varied within 100-500 ppm.

Investigations to establish the efficiency of depressors were performed at the GAOR oil refining plant using the summer diesel fuel "L" produced from Georgian oils. To establish the content and structure of paraffin hydrocarbons in the fuel the complexation reaction with carbamide [3] was used. Identification of N-paraffin hydrocarbons in the isolated concentrates was performed on the chromatograph "ILIBET-500M" in the programmed regime at  $50-360^{\circ}\text{C}$  ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Separation of hydrocarbons took place in the column 3 m high and 3 mm in diameter. The stationary phase was a silicon elastomer on SE-30 chromaton N-AW. The gas carrier (helium) rate was 40 ml/min, the duration of the analysis was 40 min.

The analysis (Table 1) showed that the light diesel fuel contained 12,5% of normal paraffin hydrocarbons  $\text{C}_9-\text{C}_{26}$ , while the heavy diesel fuel contained 16,9% of  $\text{C}_9-\text{C}_{27}$  hydrocarbons.

At the initial stage of the investigation the effect of the above-mentioned depressors (concentration: 200 ppm) on the threshold freezing and filtration



ISO 3060:2000  
ISO/DIS 3060:2000

## Effect of depressors on low-temperature properties of diesel fuel

Diesel fuel	Normal paraffin hydrocarbons		Temperature, °C, without additives			Depressor trademark	Temperature, °C									
	Composition	Content	Turbidity	Filtration	Freezing		100 ppm			200 ppm			500 ppm			
							Turbidity	Filtration	Freezing	Turbidity	Filtration	Freezing	Turbidity	Filtration	Freezing	
Summer diesel fuel (light)	C <sub>9</sub> -C <sub>21</sub>	12.5	-4	-5	-7	T-3014	-4	-7	-10	-4	-9	-12	-4	-15	-20	
Summer diesel fuel (heavy)	C <sub>9</sub> -C <sub>27</sub>	16.9	-2	-4	-6	T-3019	-2	-6	-8	-2	-8	-11	-3	-10	-13	
Summer diesel fuel (heavy)	C <sub>9</sub> -C <sub>27</sub>	16.9	-2	-4	-6	DMAD	-2	-6	-6	-2	-8	-8	-3	-10	-10	
Summer diesel fuel (heavy)	C <sub>9</sub> -C <sub>27</sub>	16.9	-2	-4	-6	HFA 1011-1012	-2	-6	-10	-2	-8	-13	-3	-10	-18	

temperature of diesel fuel (light) was established and proceeding from the obtained results the efficient depressors: T-3014, DMAD, HFA-1011 and T-3012 were selected. Further investigations were carried out using summer light "L" ( $150\text{-}340^{\circ}\text{C}$ ) and heavy ( $180\text{-}360^{\circ}\text{C}$ ) diesel fuels. The obtained results (Table 1) suggest that the addition of the above-mentioned depressors with the concentration of 200 ppm reduces freezing temperature to  $-11\text{-}13^{\circ}\text{C}$  (for DMAD - to  $-8^{\circ}\text{C}$ ) and filtration temperature to  $-8^{\circ}\text{C}$ . The diesel fuel low-temperature characteristics thus obtained fully meet the requirements of GOST 305-82 for diesel fuel "L". Proceeding from the above and taking into consideration the depressor cost the GAOR oil refining plant produces T-3019 depressor-containing diesel fuel "L" whose characteristics (including the ecological ones) are fully agreeable to the standards.

Academy of Sciences of Georgia  
 P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
 Jikia street 5, Tbilisi, Georgia  
 Georgian-American Oil Refining Company "GAOR"

Received 16.10.2003

Н. Т. ХЕЦУРИАНИ, Г. Г. ШАВГУЛИДЗЕ, И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ,  
 Р. Н. АХОБАДЗЕ, Е. А. УШАРАУЛИ

## ВЛИЯНИЕ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

### Р е з ю м е

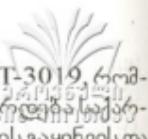
С целью улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива, вырабатываемого на нефтеперерабатывающем заводе Грузинско-Американской компании GAOR, изучено влияние депрессорных присадок фирмы DBM-OFC Нидерланды. В результате выявлен эффективный депрессор T-3019, добавление которого в количестве 200 ppm значительно снижает предельную температуру фильтруемости и застывания дизельного топлива марки "Л", вырабатываемого из высоконапарфинистых нефей Грузии.

ნ. ხეცურიანი, გ. შავგულიძე, ი. ედილაშვილი,  
 რ. ახობაძე, ე. უშარაული

დეპრესორების გავლენა დიზელის საფარის  
 დაგალტების რატიოულ თვისებები

რეზუმე

ქართულ-ამერიკულ ნაეთობგადამუშავებელ კომპანია "GAOR"-ის მიერ  
 წარმოებული დოზების სპეციალური დაბალტემპერატურული თვისებების გაუმჯობესების მიზნით შესწავლილია ნიდერლანდ დეპრესორი DBM-OFC ფირმის დეპრესა-ტორული დანამატების გაელენა.



კვლევების შედეგად დადგენილია ეფექტური დეპრესატორი T-3019, რომელის 200 ppm-ის რაოდენობით დამატებისას მნიშვნელოვნად მცურჭები ფიზიკურ-ტექნიკური მარაფინული ნაეთობებიდან “Л” მარკის დიზელის საწვავის გაყინვის და გაფილტვრის ზღვრული ტემპერატურები.

#### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. ახალიანი გ. გვერდები საქართველოს ნაეთობი და გაზი, 2000, 1, გვ. 240.
2. ҟнегин Б. А. Применение жидкких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1980, 208 с.
3. Мартишиненко А. Г. Производства и применение нефтяных парафинов. Сб. трудов Гроз. НИИ, 1974, т. 28, с. 11.

ურა 541.135.3

ნ. გასციანი, რ. კოკილაშვილი, ც. გაგიშვილი,  
 ა. ხუციშვილი, ბ. ჭიჭიანი

## რძინის გალვანური ზედირება მოლიბდენით ოქსიჰალოგენიდურ ლეგანილებზე

მნელადლობადი ლითონებით (Mo, W, Nb, Ta, V და სხვა) რკინა-მასალების დაფარება და ლეგირება ზრდის მათ ცეცია-ბ თერმი- და კოროზიამედევობას. ამ ლითონებით გალვანური დაფარება და ზედაპირული ლეგირება ხელსაყრელია მოქლი რიგი მიწიწოდა გამო: მათი განხორციელება შესაძლებელია ზედარებით დაბალ, 600-800<sup>0</sup> C ტემპერატურებზე მაშინ რაღდესაც დასატარითა მიღების სხვა მეორები: ცხელი ჩაუტრესა, პლაზმური გაფრენევა, ორთქლით დაფარება და სხვა ხორციელდება გაცილებით მაღალ ტემპერატურებზე გალვანური დაფარება ლეგირების შემთხვევაში მალეგირებელი ლითონის წინასწარ მიღება არაა საჭირო, ის უშუალოდ პროცესის შეცელობაში მიღიღება, რაც ტემპოლოგიას ამარტივებს და აიფებს; მოცულობითი ლეგირების ნაცვლად გალვანოდიფუზური ზედაპირული ლეგირება იძლევა ფენიციტური მაღლებრებელი ლითონთა ეკრანის საშუალებას.

კვლევის მიზანი იყო აქსიპალოგენიდურ ნალიბებში მოლიბდენით ფოლად CT-3 და ფოლად X18H10T გალვანური დაფარება და ზედაპირული ლეგირება. ამისარენის საჭირო იყო საიმედო ფონის შეჩევა და დასატარი საჩიულის ზედაპირის სათანადო მომზადება. ფონად გამოვიყენეთ იაფი მარილები ტუტე და ტუტე-მიწალითონთა ქლორიდების ნარევის სახით: K, Na/Cl; K, Na, Ba(Sr)/Cl, დეკალარიზატორად - ნატრიუმის მოლიბდატი.

მოლიბდენის დანაფარების მისალებად აქსიპალოგენიდური ელექტროლიტების ნაკრნახევი იყო მოქედი რიგი მოსაზრებებით: ტუტე და ტუტემიწალითონთა ქლორიდები იაფია, ნაკლებად ჰიდროკალიუმია, მდგრადებია 600-1000<sup>0</sup> C ტემპერატურის ზღურებში. აქსიპალოგენიდურ ლოგებებში მოლიბდენის კომპლექს-ნაეროჰების მდგრადობა მაღალია, ანაორთქლი დანაფარები მცირეა. აქსიპალოგენიდურ აბაზანას ჰალოგენიდურ აბაზანებთან შედარებით აქეს ის უპირატესობაც, რომ მასში მოლიბდენი ხდება ნაკლებ კოორდინაციით, ვიდრე სპილენძი, რკინა, ვერცხლი, ნიკელი [1]. ასეთ აბაზანებში მოლიბდენით დასატარი ლითონთა რიცხვი იზრდება. პლატინის ფულის ლითონების, ვოლფრამის, მოლიბდენის, გრაფიტის გარდა შესაძლებელი ხდება მოლიბდენის გალვანური გამოლევება ნიკელზე, ვერცხლზე, სპილენძზე, რკინზე და სხვა. მოლიბდენი ბუნებაში ძირითადად ეანგადანაეროჰების სახით მოპოვება, რომელთა ელექტროჰიმიური გადამუშავება მოლიბდენის ნაეროჰების მისალებად კველაზე მოკლე და რაციონალური გზაა ტემპოლოგიურ ჯაჭვში "მადანი-პროდუქტი".

მოლიბდატ-იონის მსგავსი რთული ანიონების  $MO_{\frac{n}{2}+1}^{2-}$  ელექტროალდენის

თეორიიული კონცეფცია ჩამოყალიბდა შრომებში [2,3], რომელიც მოლიბდატ და ვოლფრამატ იონების მაგალითზე ექსპერიმენტულად დადასტურდა შრომებ-



ში [4,5]. აღნიშნული ანიონები წარმოადგენენ ელექტროქიმიურად არააქტივურ ნაწილაკებს - ფუძეებს. ისინი გამხსნელში ფუძე-მჟავური წონას წარმოადგენენ მაჟმნიან ელექტროქიმიურად აქტიურ  $\text{Mo}_{n/2}^{2-}$  ნაწილაკებს, რომლებიც მუხრის გადატანაში მონაწილეობენ:



ელექტროქიმიური რეაქციის (2) შედეგად წარმოქმნილი იონები წონას წორობას (1) გადახრიან ელექტროქიმიურად არააქტიური ნაწილაკების  $\text{MO}_{\frac{n}{2}+1}^{2-}$

კონცენტრაციის გაზრდის შზარეს, რაც იწვევს პროცესის აეტონპიბირებას. იმისათვის, რომ ელექტროქიმიური პროცესი განხორციელდეს, სჭიროაა წონას წორობის (1) და რეაქციის (2) შედეგად მიღებული ფანგბად იონთა შეზომვა. ამის განხორციელება შეიძლება ელექტროლიტში ფანგბად იონთა აქტიურების  $\text{PO}_3^{3-}$  ( $\text{NaPO}_3$ );  $\text{Ba}^{2+}$  ( $\text{BaCl}_2$ );  $\text{Sr}^{2+}$  ( $\text{SrCl}_2$ ) დამატებით [6].

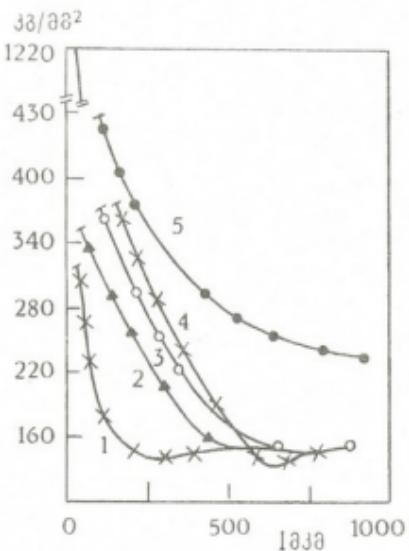
ექსპერიმენტის შეთოდისა დანაფარების მიღებისას დიდი მნიშვნელობა აქვს დასაფარი ნაფორმბის ზედაპირის მიმზადებას. ის შეიძლება განხორციელდეს სხვადასხვა შეთოდით, დასაფარი ლითონისა და მის ზედაპირზე წარმოქმნილი ოქსიდის ზურგბიდან გამომდინარე, ფოლადებს CT-3X და 18H10T ფანგეულებისაგან ვასუფთავებდით მარილშეავას სსნარით. მარილშეავასა და ჩინის შროინდის რეაქციის შენელებისათვის ვამატებდით ინტიბიტორს -  $\text{NaCl}$ . ანელებს რა რეაქციის  $\text{NaCl}$  და  $\text{Fe}-\text{S}$  შროინდის, ამავდროულად  $\text{NaCl}$  აჩქარებს რეაქციას  $\text{HCl}$  და რეინის ზედაპირზე არსებულ შესაძლო მინაწევათან და ხერხთან. რიგ შემთხვევებში კათოდის ზედაპირს ვასუფთავებდით მექანიკურად, ვაპრინალებდით წვრილმარცვლოვანი ზურგარის საშუალებით, დაფარების წინ კათოდს 10-20 წუთის განმავლობაში "წარმლავდით" სსნარით: (მასური %)  $\text{HCl}$  20-50,  $\text{HNO}_3$  5-10,  $\text{NaCl}$  0,5. შემდეგ ურეცხავდით გამოხდილი წყლით, 2-3 წუთით ვათავსებდით 30-35%-იან ფოსფორმევას სსნარში, კვლავ ირეცხებოდა გამოხდილი წყლით და გაშრობის მიზნით თავსდებოდა ფორმში. კათოდს ელექტროლიტში უშენებდით "დენის" ქვეშ ელექტროლიზს ვატარებდით კორუნდის ჭიკაში  $700-800^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე პარის ატმოსფეროში, კათოდუბად ფიცენებდით 10 სმ<sup>2</sup> ფართის ფოლადების CT-3 ან X18H10T-გან დამზადებულ ფირფიტებს, ანოდებად - მოლიბდენის ან გრაფიტის ლეროებს, რომელთა ფართი 20-30 ჭრა დღიმატებოდა კათოდის ფართს. კათოდური სიმკვრივეს ვცვლიდით 0,01-0,5 ასმ-ზღვრებში. ელექტროლიზი ტარდებოდა კათოდური დენის გარკვეულ სიმკვრივეზე 10-60 წუთის განმავლობაში. შემდეგ დენის სიმკვრივე 5-6 საათის განმავლობაში თანდათანობით მცირდებოდა იმ გათვლით, რომ საბოლოო დენის სამკვრივე ყოფილობა 0,005 ა/სმ<sup>2</sup>. შემდეგ ლეგირებული შრის გზზრდის მიზნით ელექტროლიზი გრძელდებოდა გარკვეული დროით. ექსპერიმენტის დამთავრების შემდეგ კათოდს პარის ვარივებლით და ელექტროლიტს საჩქრებს წყლით ვაშრობდით.

ელექტროლიზის შემდეგ ხდებოდა მიღებული დანაფარების მიურისტრუქტურული და მეტალურგიული გამოკვლევა ნეფტონ-2 და МИМ-7მიკროსკო-

କ୍ଷେତ୍ରାନୁଷ୍ଠାନିକ ପରିମାଣରେ ଏହାର ଉପରେ କ୍ଷେତ୍ରକୁ ଅଧିକ ପରିମାଣରେ ଉପରେ ଥିଲା.

గడ్డమానులుకురాద విభజించిన ర్యూట్ర్యూ దా ర్యూట్ర్యూమింసిల్ లోడ్జ్స్ K, Na / Cl దా K, NaBa (Sr) / Cl. గామార్ట్రైబ్లాషిట గార్జ్యూప్పుల రాండ్రెనమీ  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , ఫోనాద క, Na / Cl గామాప్యూన్బెర్సి శైమిత్క్షేవ్వాశి గామార్ట్రైబ్లాషిట శాంగ్బాద రింబొ ఎంప్రెట్రిటిస్ పో<sub>3</sub>-(Na<sub>2</sub>PO<sub>3</sub>). ఇంటి ర్యూట్ర్యూమింసిల్ లోడ్జ్స్ Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> ఎల్క్యూబోథిసిస్ నాపో<sub>3</sub> డామార్ట్రైబ్సా శాంగ్బాద అనిస్, రాండ్రెనమీ ప్రైమింసిల్ లోడ్జ్స్ రింబొ ట్రిపోటిమాన్సిస్ [6].

**୭. ଉଲ୍‌ପ୍ରତିରୋଧିକ ଶୈଳେଜେଷନ୍:** ୧ ଲାଙ୍ଘନିକିଲାଇସ ଉଲ୍‌ପ୍ରତିରୋଧିକ ୭୦୦-୮୦୦°C ଅନ୍ତର୍ଭିତ୍ତିରେ ଉଲ୍‌ପ୍ରତିରୋଧିକ ୦,୦୧-୦,୨ ଏକ୍‌ରୁମ୍ବିଟିକ୍‌ରୁମ୍ବିଟିକ୍ ଅନ୍ତର୍ଭିତ୍ତିରେ ଉଲ୍‌ପ୍ରତିରୋଧିକ ୦,୦୧-୦,୨ ଏକ୍‌ରୁମ୍ବିଟିକ୍‌ରୁମ୍ବିଟିକ୍



ნახ. 1. მოლიბდეური ტული ფოლადების CT-3 (1-4) და X18H10T (5) მცრისობისას სხვადასხვა გათვალისწინებული დენის სიმძიმეების  $D_j$  და ელექტროლოგიზის ხარჯების მიმართულების კონტროლის შემთხვევაში:

მცრისობის მიმართულების კონტროლის მიმართულები	$D_j = 0,015 \text{ А/см}^2$	$\tau = 6 \text{ საათი}$
I ლოგობილი;	$2 - D_j = 0,015 \text{ А/см}^2$	$\tau = 12 \text{ საათი}$
II ლოგობილი;	$3 - D_j = 0,02 \text{ А/см}^2$	$\tau = 12 \text{ საათი}$
III ლოგობილი;	$4 - D_j = 0,015 \text{ А/см}^2$	$\tau = 36 \text{ საათი}$
IV ლოგობილი;	$5 - D_j = 0,02 \text{ А/см}^2$	$\tau = 12 \text{ საათი}$

ამავე ლომბილში  $0,2 \text{ а/с}^2$  დენის სიმკერივეზე ჩატარებული ელექტროლოგიური ზით ( $\tau = 100-120$  წთ) მიიღება მშინავი, ორივე სარჩულოთან CT-3 და X18H10T მტკიცებული დანაფარები. ელექტროლოგიური ხანგრძლობის შემდგენის ზრდით დანაფარები წარმოქმნება წარვეტებული წარმონაქმნები - "დენდრიტები".  $0,2 \text{ а/с}^2$ -ზე მაღალი დენის სიმკერივის დროს მიიღება მუქი ფერის ფაშარი დანაფარები. I ელექტროლოგიური მიღებული დანაფარების შეტალოვნაული, სტრუქტურული და კოროზიული მახასიათებლები მოცემულია 1 და 2 ცხრილებში.

II ლომბილში  $0,01-0,2 \text{ а/с}^2$  დენის სიმკერივის ზღვრებში  $700-800^\circ\text{C}$  ტემპერატურებში ჩატარებული ელექტროლოგიური დროს, სარჩულად ფოლად CT-3 გმოყნებისას მიიღება ერთგაბრუვანი, სარჩულოთან მტკიცებული, მშინავი დანაფარები. 6-საათიანი ელექტროლოგიური დროს ლეგირებული შრის სისქე 150 მეტ-ს აღწევს. ამ სინჯების სტრუქტურულმა ანალიზმა აჩვნენა, რომ ლეგირებული შრის სტრუქტურა შეესაბამება მოლიბდენის მყარ სნარის რეინაში.

0,1 ა/ს $^2$  დენის სიმკერივეზე ჩატარებული 12-საათიანი ელექტროლოგიური მიღებული ლეგირებული შრის სისქე 460 მეტ-ს აღწევს, რომლის მიკროსისალე ზედაპირიდან 10 მეტ-ის დაშორებით სილიმისავენ 350 კგ/მ $^2$ -დან 150 კგ/მ $^2$ -მდე მცირდება (ნახ. 1, მრუდები 2,3). ზედაპირი იფარება 12-15 მეტ სისქეის მოლიბდენის შრით. ხანგრძლივი ელექტროლოგის (36 საათი) შედეგად სარჩულის მიკროსისალე ჩვეულებრივები ნაკლებია (ნახ. 1, მრუდი 4), რაც შეიძლება აისნას სარჩულში ნახშირბადის შეცვევლობის გაღარიბებით.

III ლომბილში  $700-800^\circ\text{C}$  ტემპერატურის ზღვრებში  $0,01-0,05 \text{ а/с}^2$  დენის სიმკერივის პირობებში, ფოლად CT-3-ზე მიღებული გალვანოდიფუზიური დანაფარების მიკროსტრუქტურულმა და მეტალოგრაფიულმა ანალიზებმა აჩვნენა, რომ 6-საათიანი ელექტროლოგიური მიღებული ლეგირებული შრის სისქე 140-150 მეტ-ს არ აღემატება. კათოდის ზედაპირი კი იფარება 15-20 მეტ სისქეს მოლიბდენის შრით. ამ ელექტროლოგიური 0,1 ა/ს $^2$  დენის სიმკერივეზე 2-2,5 საათის განმავლობაში  $750^\circ\text{C}$  ტემპერატურაზე მიღებული დანაფარების მიკროსტრუქტურული ანალიზის თანახმად ლეგირებული შრის სტრუქტურა შეესაბამება მოლიბდენის მყარ სნარის რეინაში. ზედაპირი დაფარულია 10-12 მეტ სისქეის მოლიბდენის შრით. ზედაპირიდან 10 მეტ დაშორებით ლეგირებული შრის მიკროსისალე შეადგენს 290 კგ/მ $^2$ , რომელიც 120 მეტ სილიმეში 150 კგ/მ $^2$ -მდე ეცემა. ყველა სინჯის შემთხვევაში დანაფარის ზედაპირის მიკროსისალე მოლიბდენის მიკროსისალის 1220 კგ/მ $^2$ -ს ტროლია.

მიღებული დანაფარების მეტალოგრაფიული და მიკროსტრუქტურული ანალიზების შედეგები მოყვანილია 1, 2 ცხრილებში.

კოროზიული გამოცდა. მოლიბდენით დაფარული ფოლადები გამოვცადეთ კოროზიამედეგობაში მარილმჟავას 10%-იან ხსნარში. კოროზიული მედეგობის შეფასებისათვის გამოიყენეთ კოროზიის სიჩქარის განსპეციალურის გრავიტაციული მეთოდით [7]. ვიფენებდით ფორმულას:

$$\bar{K} = \frac{g_1 - g_2}{St}$$

სადაც  $\bar{K}$  - უარყოფითი წონითი მაჩვენებელია  $\frac{g_1}{g_2} \cdot \text{საათი}, g_1$  და  $g_2$  - საწყისი და საბოლოო წონები გრავიტაციი,  $S$  სინჯის ზედაპირის ფართი  $\text{m}^2$ -ში,  $t$  - კოროზიის საცდელი დროსათვებში.



## ՏԵՇԱՐՄԱՆ ՅՈՒՆԻՑԻ ՀԱՅԱՍՏԱՆ ԲԱՆԱԿՑՈՒԹՅԱՆ ԾԱՌԱՐԴՅՈՒՆ ԽՈԲՐՈՒԹՅՈՒՆ

T = 750°C, S<sub>p</sub> = 10 kN, մուգ՝ Mo of Armenia

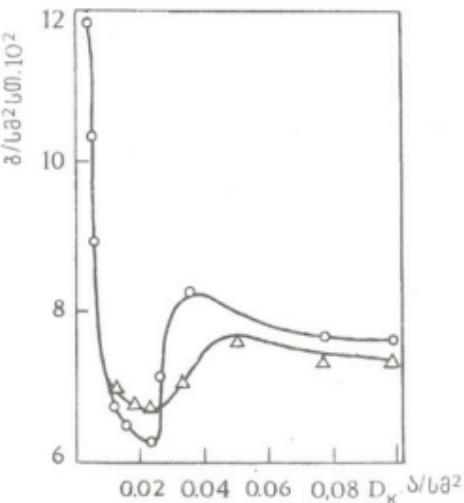
Առավելագույն Ցիկլոպերան, մարտ. %	քառակ. տարբ.	սարքային տեղաշարժական համար, մաս	առավելագույն ցանքական համար, մաս	ընթաց դիմումական համար, %	գնացած ցանքական համար Մ350 մաս ՑՈՑՈՎՈՅՈՒՅՈՒՆ
KCl-NaCl 89 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 10 NaPO <sub>3</sub> 1	ցողոց CT-3	0,01	24,0	2,4	96 ցանքական տարբ ցանքային, ուժից պարզ համարական խորհրդացուցչական համար, ցանքական, առելական նույնա կանության ցանքային
		0,05	5,0	2,5	96 " "
		0,1	2,5	2,5	92 " "
		0,15	2,0	3,0	89 " "
		0,20		2,5	87 " "
		0,25			Ցանքական ցանքային, ուժից, պարզաց ցանք ցանքական ցանքային, ուժից պարզ համարական խորհրդացուցչական համար.
KCl 50 BaCl <sub>2</sub> 25 SrCl <sub>2</sub> 15 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 10	X18H10T	0,01	24,0	2,4	84 Ցանքական տարբ ցանքային, ուժից պարզ համարական խորհրդացուցչական համար.
		0,05	5,0	2,5	79 Ցանքական, առելական նույնա կանության ցանքային
		0,12	2,0	2,4	77 " "
		0,15	2,0	3,0	76 " "
		0,20	1,5	3,0	82 " "
		0,25	1,0	2,5	- Ցանքական ցանքային, ուժից, պարզաց ցանք ցանքական ցանքային, ուժից պարզ համարական խորհրդացուցչական համար.
KCl 50 BaCl <sub>2</sub> 25 SrCl <sub>2</sub> 15 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 10	ցողոց CT-3	0,01	24,0	2,4	84 ցանքական տարբ ցանքային, ուժից պարզ
		0,05	5,0	2,5	79 " "
		0,12	2,0	2,4	77 " "
		0,15	2,0	3,0	76 " "
		0,20	1,5	3,0	82 ցանքական տարբ ցանքային, ուժից ցանքական անցանցացչական, պարզաց տարբ պարզ հապատակ տարբ համար, առելա կանության ցանքային, ուժից
		0,25	1,0	2,5	- " "
KCl 50 BaCl <sub>2</sub> 25 SrCl <sub>2</sub> 15 Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> 10	ցողոց CT-3	0,01	24,0	2,4	91 ցանքական տարբ ցանքային, ուժից պարզ նույնա
		0,05	5,0	2,5	84 ցանքական տարբ ցանքային, ուժից " "
		0,10	2,5	2,5	83 " "
		0,20	1,5	3,0	90 " "
		0,25	0,2	2,5	- ցանքական տարբ ցանքային, ուժից ինչնեմին, պարզաց տարբ պարզ

№№	დანართის სახე	სატექნიკო	
		ფორმატ CT-3	X18H10T
1	მილიმეტრის განაკვეთების მრავალის სისქე, შეტ	8	12
2	სისტემური მიკროსისტერი, ტბშ	150	275
3	დაფარული მასალის მიკროსისტერ ზედაპირისან 10 მეტ დაშინებით, ტბშ	310	435
4	დაფარული მასალის მიკროსისტერ ზედაპირისან 100 მეტ დაშინებით, ტბშ	295	400
5	დაფარული მასალის მიკროსისტერ ზედაპირისან 500 მეტ დაშინებით, ტბშ	200	292
6	დაფარული მასალის მიკროსისტერ ზედაპირისან 1000 მეტ დაშინებით, ტბშ	150	275
7	დაფარული მასალის ტერმიტერი	მოლიბდენის შეკრინია ტერმიტერი	

ສິນຂະດີ ຜ້າກມາວະດູງນັດ 10 ສະ<sup>2</sup>  
ຜ້າກມາວະດູງນັດ ມາລືບຕົ່ງເຈົ້າຕາມ ຕາມ  
ລາຍງະດີ CT-3 ແລະ X18H10T ຜ້າກ  
ຮູ້ອຸປະກອບ. ພົມຄະນິຫຼາມ ສຳຄັນດີໃນ ມີນິງ  
ນິ້ງລົມໃນ ຮ້າຍເປົ້າທີ່ໄວ້ ມີນິງນູ່ລົມທີ່  
ສູ່ມີປຸກລູ່ບໍ່ລົມ ຮົມ ອົບ ສົດງາງລົມ,  
ກ່າວຊັບຊັດ ວິດລູ່ບໍ່ລົມ ຢ Cl- ອີ ສົນຍາກ. ສິນ  
ຂະດີ ມີນິງນູ່ລົມ ສົນຍາກ ວິດລູ່ບໍ່ລົມ  
ແລ້ວສະຕະມັກໃນ ສຳຄັນດີ. ສິນຂະດີ ສຳຄັນດີ  
ງາງລົມ ສົນຍາກ ວິດລູ່ບໍ່ລົມ.

კორონიულმა დაციტირებებმა აჩვენა: ის სინგები, რომლებიც იყვნენ  
მოღლიბდენით ერთგვაროვნად დაფარ-  
ულნი მიღებული 0,01-0,025 ას<sup>2</sup>  
დენის სიძლვრიეს დროს და არ ჰქონ-  
დათ განვაწრები და შზარები - კო-  
რონიამედიკები აღმატებინ (ნახ. 2).

ფირფიტების ლეგანიული ზე-  
დაპირი კორისის ახ განიცდის. კო-  
რისია შედარებით ეტუკუად მიმდი-  
ნარეობს ფირფიტების წიბოებზე,  
სადაც, ჩოგორი წესი, დანათარის  
ხარისი შედარებით დაბალია.



№ №	დანართის მარების ლიტერის სიმეტრიული, ამბ-	კორიზითის ხინჯარები, გ/მ <sup>2</sup> -სათი						
		კორიზითის ხინჯარების დანართის ხინჯარების						
		6 სთ	12 სთ	24 სთ	48 სთ	72 სთ	144 სთ	264 სთ
1	0,01	-	0,060	0,066	0,085	0,087	0,094	0,098
2	0,015	-	0,36	0,40	0,045	0,052	0,053	0,051
3	0,02	-	0,058	0,066	0,065	0,069	0,065	0,070
4	0,025	-	0,052	0,052	0,057	0,064	0,065	0,067

კორიზიული გამოცდის შეფეგბი მოცემულია მე-3 ცხრილში. როგორც ცხრი-  
ლებიდან (1-3) და ნახაზებიდან (1-2) ჩანს, რეინა-მასალების გალვანური დაფარ-  
ვა და ლეგირება მოლიბდენით საგრძნობლად ზრდის მათ სისალეს და კორიზია-  
მედეგობას.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის 6. აგლობის სის.  
არაორგანიზებული ქიმიკისა და ელექტროექიმიის ინსტიტუტი

შემთხვევა 01.02.2002

Н. А. ГАСВИАНИ, Р. КОКИЛАШВИЛИ, Ц. Д. ГАБИСОНДЯ,  
М. Ш. ХУЦИШВИЛИ, Г. Н. КИПИАНИ

## ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗА МОЛИБДЕНОМ В ОКСИГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Р е з ю м е

В расплавах  $\text{Na}$ ,  $\text{K}/\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaPO}_3$ ;  $\text{Na}$ ,  $\text{K}/\text{Cl}$ ,  $\text{Ba}(\text{Sr})/\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  при  $700-800^\circ\text{C}$  и катодной плотности тока  $0,01-0,2 \text{ A/cm}^2$  получены молибденовые гальванопокрытия на подложках СТ-3 и X18H10T. Одновременно получены легированные поверхностные слои толщиной до 500 мкм. Микротвердость легированного молибденом поверхностного слоя в 2 раза превышает микротвердость подложек СТ-3 и X18H10T.

Коррозионные испытания полученных покрытий, проведенные в течение 264 часов в 10% HCl при  $20^\circ\text{C}$ , не выявили видимых разрушений.

N. GASVIANI, R. KOKILASHVILI, TS. GABISONIA,  
M. KHUTSISHVILI, G. KIPIANI

## GALVANIC ALLOYAGE OF IRON BY MOLYBDENUM IN OXYHALOGEN MELTS

S u m m a r y

The molybdenum electroplatings on backings CT-3 and X18H10T have been obtained in  $\text{Na}$ ,  $\text{K}/\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaPO}_3$ ;  $\text{Na}$ ,  $\text{K}/\text{Cl}$ ,  $\text{Ba}(\text{Sr})/\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  melts at  $700-800^\circ\text{C}$  temperature and at the cathode current density of  $0,01-0,2 \text{ A/cm}^2$ . Simultaneously alloyed surface layers in thickness up to 500 mm

were obtained. Microhardness of the molybdenum-alloyed surface layer was twice as large as that for backings CT-3 and X18H10T.

Corrosive tests of the obtained platings, carried out during 264 hours in 10% HCl at 20°C did not show any visible damages.



#### ЛІТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Барабошкин А. Н., Салтыкова Н. А. Труды Ин-та электрохимии УФАН СССР, 1972, вып. 1887, т. 18, 628.
2. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И. Теоретическая и экспериментальная химия, 1972, 8, 459.
3. Шаповал В. И., Делимарский Ю. К. Теоретическая и экспериментальная химия, 1973, 9, 748.
4. Делимарский Ю. К., Шаповал В. И. ДАН СССР, 1972, 205, 859.
5. Гасвиани Н. А., Шаповал В. И. Способ электролизного легирования молибденом металлических изделий. Авт. свид. СССР №841394, февраль, 1981.
6. Шаповал В. И., Авадиани А. Ш., Гасвиани Н. А. Электрохимия, 1976, 12, с. 1097.
7. Жук Н. П. Коррозия и защита металлов. М.: Машгиз, 1957.

Э. Г. ГРДЗЕЛИШВИЛИ, Ф. Н. АПХАЗАВА

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОПТИМИЗАЦИИ  
ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ НА  
ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СТРУКТУРАХ ТИПА  $A^{III}B^V$   
МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ПЛАНИРОВАНИЯ  
ЭКСПЕРИМЕНТА

Металлические покрытия с каждым годом находят все более широкое и разностороннее применение в промышленности. Это связано с изменением условий эксплуатации и созданием новых изделий, особенно в электронной промышленности, возникновлением новых, подчас непростых технических требований, для удовлетворения которых не всегда можно идти традиционным путем. В настоящее время с их помощью решается большой комплекс специальных функциональных задач [1].

Основными технологическими процессами при изготовлении приборов из epitаксиальных светоизлучающих структур являются процессы создания [2-4] омических контактов просветящих покрытий, которые должны иметь линейную характеристику, малое сопротивление и не должны инжектировать в полупроводник неосновные носители тока.

Обычно омические контакты получают выплавлением или напылением на полупроводник контактных материалов: металлов и сплавов.

С этой точки зрения определенный интерес представляет никель, который наносится на структуру типа  $A^{III}B^V$  гальваническим методом.

Как известно, определяющими факторами варьирования степени монтажа соединений являются толщина покрытия металла ( $H$  микр), сила тока ( $J$  мА), и время гальванического осаждения никеля ( $R$  мин). В зависимости от характера процесса и толщины металлического покрытия лимитирующим фактором может быть один или несколько из них [5].

В таблице 1 и на рис. 1 даются результаты лабораторных испытаний никелевых покрытий для выявления характера изменения степени монтажа соединений, в зависимости от силы тока, толщины и времени покрытия.

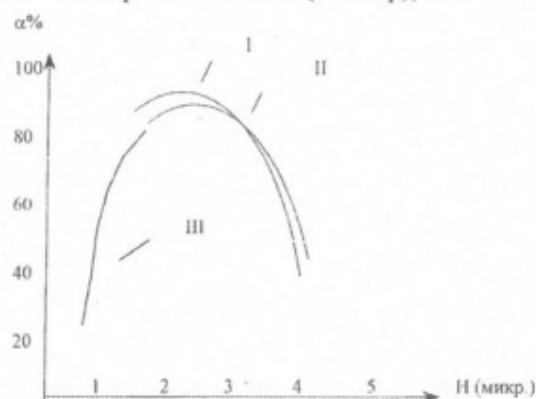


Рис. 1. Зависимость степени монтажа от толщины и времени процесса осаждения никеля: I - 5 мин; II - 3 мин; III - 1 мин

Условия испытаний			Результаты испытаний
Время осаждения никеля R, мин	Сила тока J, мА	Толщина покрытия никеля H, микрон	Степень монтажа никеля, %
1	10	0,2	2
	20	0,5	24
	40	0,8	65
	60	1,1	80
3	10	0,6	25
	20	1,3	72
	40	2,4	68
	60	3,6	32
5	10	0,9	69
	20	1,7	89
	40	3,8	47
	60	5,5	26

Полученные данные позволяют сделать вывод, что во взятом интервале времени значение степени монтажа никеля зависит как от силы тока J (мА), так и от толщины покрытия H (микр.). В пределах 1-5 мин повышение силы света при прочих равных условиях благоприятствует процессу осаждения никеля на структуру типа А<sup>III</sup>В<sup>V</sup>, так при 20 мА тока в течение 3 мин соотношение степени монтажного соединения составляет 72%, а при 5 мин эта величина достигает 89%.

С целью установления оптимальных условий процесса монтажного соединения был применен хорошо известный метод планирования эксперимента.

Применение метода планирования эксперимента дало возможность определить оптимальные значения параметров, влияющих на степень монтажного соединения никеля, в частности времени R, сила тока J мА и толщины покрытия H микр. [6].

На первом этапе для линейного описания степени монтажа соединений, был использован полный факторный эксперимент типа 2<sup>3</sup> [7,8]. Условия и матрица планирования полного факторного эксперимента приведены соответственно в таблицах 2 и 3.

Таблица 2

Условия планирования эксперимента

Факторы	-I	0	+I	Интервал варьирования, Р
H	0,4	0,6	0,8	0,2
J	30	40	50	10
R	0,5	1	1,5	0,5

$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_0$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_0, \%$
0,4	30	0,5	+1	-1	-1	-1	31,43
0,4	30	1,5	+1	-1	-1	+1	30,18
0,4	50	0,5	+1	-1	+1	-1	31,26
0,4	50	1,5	+1	-1	+1	+1	31,51
0,8	30	0,5	+1	+1	-1	-1	47,68
0,8	30	1,5	+1	+1	-1	+1	50,04
0,8	50	0,5	+1	+1	+1	-1	39,16
0,8	50	1,5	+1	+1	+1	+1	44,07

За исходную точку исследования была принята точка с координатами:  $H_0 = 0,6$  микр.,  $J_0 = 40$  мА,  $R_0 = 1$  мин. Матрица планирования представляет собой таблицу действительных и кодированных значений варьируемых факторов и содержит все возможные комбинации уровней варьирования факторов. Переход от натуральных переменных  $H, J, R$  к безразмерным кодированным  $X_1, X_2, X_3$  осуществляется согласно условиям кодирования:

$$X_1 = (H - 0,6)/0,2; X_2 = (V - 40)/10; X_3 = (R - 1)/0,5 \quad (1)$$

Опыты реномизировались во времени. Результаты опытов приведены в табл. 2, столбец  $Y_0$ .

По данным полного факторного эксперимента были рассчитаны коэффициенты линейного регрессионного уравнения в кодированных переменных

$$Y = 38,17 + 7,07X_1 - 1,67X_2 + 0,41X_3 \quad (2)$$

Проверка полученного регрессионного уравнения на адекватность осуществляется по Г-критерию. Оценка дисперсии опыта  $Y$ , вычисленная по данным двухкратного повторения опытов в центре плана, равнялась 37,82%. Так как расчетное значение критерия Фишера  $F_p = 3,6$  меньше критического  $F_{tab} = 3,84$  [9], следовательно, уравнение (2) адекватно описывает изучаемый процесс.

Из уравнения (2) следует, что с увеличением толщины покрытия никеля и времени и уменьшением силы тока степень монтажного соединения будет увеличиваться.

Поскольку процесс описывается линейным уравнением, то для нахождения области оптимума целесообразно применение метода крутого восхождения. Расчет направления крутого восхождения производится согласно известной методике [7] с использованием шагового процесса движения. Условия нового плана представлены в таблице 4.

Экспериментальная проверка восьми точек линии крутого восхождения показали, что наилучший результат - 55,78% достигается в шестой точке при  $H = 1,1$  микр.,  $J = 15$  мА,  $R = 2$  мин. Полученная наилучшая точка была принята за центр нового плана, условия которого представлены в таблице 5, а условия для кодированных переменных - в табл. 6.

**Реализация крутого восхождения**

Интервал варьирования и уровень факторов	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y, %
Основной уровень О <sub>x</sub>	0,6	40	1	37,82
Интервал варьирования, Е	0,2	10	0,5	
Коэффициент регрессии, Е	+7,07	-1,67	+0,4	
Произведение Е	+0,41	-1,67	+0,2	
Шаг Е	0,1	5	0,2	
Опыты 2	0,7	35	1,2	40,15
3	0,8	30	1,4	43,31
4	0,9	25	1,6	46,52
5	1	20	1,8	50,46
6	1,1	15	2	55,78
7	1,2	10	2,2	53,16
8	1,4	5	2,4	48,07

Таблица 5

Условия планирования для переопределения направлений крутого восхождения

Факторы	-1	0	+1	Интервал варьирования
H	0,7	1,1	1,5	0,4
J	10	15	20	5
R	1	2	3	1

Таблица 6

План второй серии опытов и их результаты

Опыт	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y%
1	-1	-1	-1	71,16
2	-1	-1	+1	72,75
3	-1	+1	-1	79,98
4	-1	+1	+1	80,43
5	+1	-1	-1	88,26
6	+1	-1	+1	89,51
7	+1	+1	-1	95,19
8	+1	+1	+1	92,81

По данным этого плана были рассчитаны коэффициенты регрессии и получено новое регрессионное уравнение в кодированных переменных

$$Y = 83,76 + 7,68X_1 + 3,34X_2 + 0,11X_3$$

Это уравнение адекватно описывает экспериментальные данные, так как расчетное значение критерия Фишера  $F_p = 2,00$  меньше критического  $F_{tab} = 3,84$ .

Однако коэффициент  $X_3 = 0,11$  является незначимым, так как по величине он меньше доверительного интервала. Эта означает, что в данном интервале 1-3 влияние 0,11 минут на степень монтажного соединения незначительно. После его исключения уравнение регрессии принимает следующий вид:

$$Y = 83,76 + 7,68X_1 + 3,34X_2 \quad (4)$$

Для нахождения области оптимума применяем метод крутого восхождения. Условия нового плана представлены в таблице 7.

Таблица 7

Реализация крутого восхождения

Интервал варьирования и уровень факторов	$X_1$	$X_2$	Y, %
Основной уровень $O_x$	1,1	15	95,36
Интервал варьирования, E	0,4	5	
Коэффициент регрессии, E	7,68	3,34	
Произведение	3,07	16	
Шаг	0,3	2	
Опыты 2	1,4	17	96,57
3	1,7	19	98,24
4	1,9	21	100

Поскольку после опыта 3 степень монтажного соединения достигает 100%, можно заключить, что оптимальная точка гальванически покрытого никеля, создающий омический контакт на эпигаксиальной структуре типа  $A^{III}B^V$ , характеризуется координатами: H = 1,9 микр; J = 20 мА; R = 2 мин.

Грузинский технический университет

Поступило 17.06.2003

В. ШИЛОВИЧИКОВ, З. АЗКАЧУАДА

АЛГОРИТМЫ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭПИГАКСИАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ВАНДЕМУЛА  
СЕТИЛЛАКСИУМЕВИХО РИТАНДАТОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рукопись

Шеллаксийони  $A^{III}B^V$  სახის ნახევარგამტარების ზედაპირზე ელექტროჭიმიურად მიღებული ნიერლის ფენების პროცესის ოპტიმალური პარამეტრების მეტა-ლური ფენების სისქე (H), მეტალიზაციის პროცესის ხანგრძლივობა (R) და დენის ძალა (J).

პირველ საფუძვლზე ნიკელის ფენების მიღების ელექტროჭიმიური პროცესის შესწავლისათვის გამოყენებულია სტანდარტული გეგმა 2<sup>3</sup> ტიპის სტაული ფაქტორული ექსპერიმენტი. საწყისი პირობები და ცვლილებების ინტერვალები განსაზღვრულია წრინაშარი ცდების საფუძველზე. მიღებული წრფივი რეგრესიის განტოლებიდან ჩამს

$$Y = 38,17 + 7,07X_1 - 1,67X_2 + 0,41X_3$$

ელექტროქიმიური მეთოდით ნიველის ფენების მიღების პროცესში დაგვიტინობა გავლენას ახდენს მეტალური ფენების სისქისა და პროცესის ჩატარებულის გაზრდა, დენის ძალის შემცირება.

წროგივი რეგრესიული მოდელის გამოყენებით ელექტროქიმიური მეთოდით ნიველის ფენების მიღებისათვეს საჭირო მნიშვნელობების მისაღწევად გამოჯუნებულია უსწრაფესი ასელის ანუ ბოქს-უილსონის მეთოდი. ჩატარებული კვლევის საფუძველზე დადგენილია ელექტროქიმიური მეთოდით ნიველის ფენების მიღების ოპტიმალური წერტილები:

$$H = 1,9 \text{ მიკრონი}; J = 20 \text{ მა}; R = 2 \text{ წთ.}$$

E. GRDZELISHVILI, P. APKHAZAVA

### STUDIES OF OPTIMIZATION PROCESS OF ELECTROCHEMICALLY OBTAINED NICKEL LAYERS ON THE A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> TYPE SEMICONDUCTORS' SURFACE BY MATHEMATICAL PLANNING OF THE EXPERIMENT

#### S u m m a r y

Mathematical planning has been used for determination of optimal parameters of the process of electrochemically obtained nickel layers on the A<sup>III</sup>B<sup>V</sup> type semiconductors surface: H - thickness of metallic layers, R- duration of metalization, J - current strength

Full factor-experiment of 2<sup>3</sup> type has been used for the linear description of electrochemical process of getting nickel layers.

The initial point of survey and variance interval were established on the base of experiments.

It results from the linear equation that

$$Y = 38,17 + 7,07X_1 - 1,67X_2 + 0,41X_3$$

The increase of metal layers thickness and the duration of the process and the decrease of current strength has a positive effect on the process of getting nickel layers by electrochemical method.

To find the optimum field of electrochemically obtained nickel layers, the application of high ascent method or such called Box-Wilson method is expedient.

On the basis of the experiment the optimal points of electrochemically obtained nickel layers are determined:

$$H = 1,9 \text{ mikr}; J = 20 \text{ mA}; R = 2 \text{ min.}$$

#### ლიტერატურა – REFERENCES

1. Справочник по электрохимии. Под ред. А. М. Сухотина, Л.: Химия, 1931, с. 488.

2. А. Берг, Г. Дин. Светодиоды, М.: Мир, 1979, с. 320.
3. Қарламбетов Ә. З., ғұрдегендік ғылыми ж. Қазақстандағы ғылыми және инженерлік 1997, №762. 1997, №762. 1997, 3 (12), 02.07.
4. Қарламбетов Ә. З., ғарышаудағы ғылыми ж., ғұрдегендік ғылыми ж., ғылыми ж. 1997, №1140. 1997, №1140. 1997, 11 (20), 05.07.
5. Ұғымғанов Ә. Әмбеноландыруға 3-жылдық ғылыми ж. 1969, 109 ғз.
6. Преобразователи феритовые ультразвуковые. Паспорт ОХИЗ 507.048 ПС. УЗСМ-2,5.
7. В. В. Налимов, Н. А. Чернова. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. М.: Наука, 1965, с. 340.
8. С. Н. Саутин. Планирование экспериментов в химии и химической технологии. М.: Химия, 1975, 48 с.
9. В. Г. Горский, Ю. П. Адлер, А. М. Таладаш. Планирование промышленных экспериментов. М.: Металургия, 1978, с. 111.

## ЭКОЛОГИЯ

Н. А. ДЖАНДЖАВА, М. А. КАРДАВА, Т. Г. АНДРОНИКАЦВИЛИ

### **ДВУХЛЕТНИЙ ПОЛЕВОЙ ОПЫТ ВЫРАЩИВАНИЯ РЕПЧАТОГО ЛУКА НА МАЛОПЛОДОРОДНЫХ ПОЧВАХ ЗАПАДНОЙ ГРУЗИИ, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНО-ЦЕОЛИТОВЫХ УДОБРЕНИЙ**

В связи с развитием в Грузии мелких фермерских хозяйств возник вопрос о применении рациональных методов ведения растениеводства, в том числе использования дорогостоящих минеральных удобрений для получения высоких урожаев.

Однако, принимая во внимание тяжелое экономическое положение в нашей республике, развитие растениеводства на современном научном уровне становится практически невозможным, поэтому нам приходится ограничиваться локальными средствами, способствующими подъему урожайности сельскохозяйственных культур. К таковым относятся природные цеолиты седиментационного происхождения, промышленные месторождения которых широко представлены в нашей республике [1]. Как показал мировой опыт, их использование в растениеводстве ограничивает, а в некоторых случаях полностью исключает, применение минеральных удобрений при выращивании растений [2,3].

Еще более эффективно их применение в практике в сочетании с органическими удобрениями, в частности с иттичным пометом [2,3,4]. Большим положительным свойством этих систем, в отличие от минеральных удобрений, является характерный для них эффект пролонгации, т.е. способность положительного воздействия в течение трех-пяти и более лет после внесения в почву [2,3].

Так как наша страна богата природными цеолитами, а иттичий помет, практически имеется во всех фермерских хозяйствах Грузии, нам весьма целесообразным кажется использование этой системы в качестве удобрений в растениеводстве.

Исходя из вышеизложенного, целью нашего исследования было изучение вопроса возможности замены минеральных удобрений цеолитсодержащими горными породами и приготовленными на их основе органо-цеолитовыми удобрениями - на примере выращивания репчатого лука на сравнительно малоплодородных почвах окрестностей г. Зугдиди (Западная Грузия).

#### Экспериментальная часть

Тестовой культурой служил репчатый лук (*Allium cepa L.*), который относится к семейству лилейных (*Liliaceae Hall* род луковых (*Allium L.*))

- двухлетнее травянистое растение [5]. Особенno высокие требования лук предъявляет к плодородию почвы, так как при достаточно развитии листьев имеет слабую корневую систему (лук репку выращивают в течение двух лет: в первый год из семян выращивают севок (мелкие луковицы диаметром 1-2 см), а на второй год из севка - крупные зрелые луковицы [5]).

В настоящее время самый распространенный и освоенный способ выращивание лука репки из севка [6]. В нашем эксперименте выращивался местный сорт репчатого лука "Местный Ванский", районированный для I зоны, к которой относится и район Зугдиди. Этот сорт лука по своим данным близок к сорту "Каба" - полусладкий, позднеспелый, малогнездовой [7].

Полевые опыты проводились в течение 2001-2002 годов в мелком фермерском хозяйстве села Цаиши, вблизи г. Зугдиди (Западная Грузия). Тип почвы - подзолистая. Для внесения в почву были использованы цеолитсодержащие горные породы месторождения Грузии, которые в основном представлены такими минералами, как клиноптилолит и филлипсит.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что из всех цеолитовых минералов в практике растениеводства наиболее широко используются клиноптилолитсодержащие туфы [2,3,8] и, сравнительно реже филлипситсодержащие горные породы, месторождения которых представлены главным образом в Италии [9,10]. Клиноптилолитсодержащие туфы (месторождения вблизи Дзегви, Восточная Грузия) в породе содержат вышеуказанный минерал в количестве 75-85%; в катионном составе в основном представлен кальций, а также натрий.

Филлипситсодержащая горная порода (месторождение вблизи села Шухути, Гурия, Западная Грузия) содержит около 60-90% филлипсита; в катионном составе превалирует калий.

Опыты проводились в двух сериях, в десяти вариантах, в четырех повторностях на делянках площадью 10 м<sup>2</sup> (всего 80 делянок общей площадью 880 м<sup>2</sup>).

Первый и второй варианты соответственно - чистая почва (абсолютный фон) и почва, в которую были внесены минеральные удобрения из расчета N<sub>45</sub>P<sub>50</sub>K<sub>40</sub> кг/га - агротехническая норма принятая для лука в нашей республике (контроль).

Оба эти варианта служили объектами сравнения, в первой серии эксперимента (3-6 варианты) в почву вносились только мелкоизмельченная (0,5-1,0 мм) цеолитизированная порода из расчета 5, 10, 15 и 20 т/га. Во второй серии эксперимента (7-10 варианты) в почву вносились комбинации смеси мелкоизмельченной цеолитизированной породы и свежего птичьего помета в соотношении 1:1, из расчета 10, 20, 30 и 40 т/га.

Перед посевом севка лука в почву, вспашкой вручную, в каждую делянку, согласно вариантам, вносились необходимое количество минеральных удобрений, цеолитизированных горных пород и их смеси с птичьим пометом. Посев севков лука мелкими зубками (средний вес зубка 1,3-1,4 г) в количестве 50 штук на 1 м<sup>2</sup> в 2001 году осуществлялся 19 марта; сбор

луковиц-14 июля. Продолжительность эксперимента от посева до сбора урожая - 146 дней; а в 2002 году - посев зубков осуществляли 4 февраля, сбор луковиц - 7 июля, продолжительность эксперимента - 15

Таким образом, эксперимент был ограничен одним годом: посев севка - сбор луковиц. Во второй год эксперимента (в 2002 году) высевались только севки лука; на опытные участки не вносились ни удобрения, ни цеолитизированные породы, ни их смеси с птичьим пометом, т.е. выявлялся эффект последствий как цеолитов, так и органо-цеолитовых удобрений.

Размещение посадочного материала - рядовой посев. Расстояние между лунками, куда были высажены севки лука- 10 см, между рядами - 20 см. Орошение естественное.

Урожайность лука репки определялась путем усреднения полученных результатов из четырех повторностей для каждого варианта в пересчете на ц/га. Кроме того, определялся сравнительный индекс урожайности в процентах по формуле используемой в работе [11].

$$СИУ\% = 100 \left[ \frac{\text{урожай на опытном участке} - \text{урожай на участке сравнения}}{\text{урожай на участке сравнения}} \right]$$

Все полученные данные были подвергнуты математико-статистической обработке [12], вычислением наибольшей существенной разницы ( $HCP_{0,5}$ ) и относительной точности эксперимента  $S_x\%$ . Полученные данные свидетельствуют о достоверности результатов наших исследований по всем вариантам.

### Результаты и обсуждение

Для получения высоких урожаев в растениеводстве очень важным является то, сколько из высаженных в почву семян прорастет и даст начало развитию полноценного растения. Все это, кроме качества семян, определяется и рядом других факторов: плодородие почвы, климатические условия, географическая зона, качество используемых минеральных и органических удобрений и т.д.

В нашем эксперименте изучалось влияние внесенных в почву цеолитсодержащих пород, как в отдельности, так и в сочетании с птичьим пометом, на прорастание и развитие репчатого лука.

На всех делянках подсчитывалось количество всходов репчатого лука, усреднялось из четырех повторностей для каждого варианта и затем определялся их процент по отношению к общему количеству высаженных севков лука (50 зубков на один квадратный метр).

Приведенные данные (Габл. 1) для отдельных вариантов имеют несколько разноречивый характер и не подчиняются определенной закономерности, но в целом свидетельствуют о том, что в течение двух лет эксперимента (2001-2002 гг.) предложенные нами заменители минеральных удобрений в большей мере способствовали прорастанию и развитию зубков репчатого лука, чем воздействие только минеральных удобрений. Причем этот эффект воздействия характерен в более или менее одинаково-



вой степени как для клиногтиолит, так и для филлипситсодержащих пород. Такое положительное влияние стабильно и на втором году (2002 г.) эксперимента, хотя воздействие минеральных удобрений ослабевает. Эффект воздействия смеси органических удобрений и природных цеолитов (вторая серия эксперимента) практически идентичен результатам полученным в первой серии эксперимента.

Таким образом, если минеральные удобрения в среднем на 2-4% (только в первом году эксперимента) улучшают процесс прорастания и развития репчатого лука, то неолитизированные породы в среднем на 6% более эффективны, чем минеральные удобрения.

Т а б л и ц а 1

Влияние природных цеолитов и изготовленных на их основе органо-цеолитовых удобрений на прорастание севков лука и их развитие в полноценное растение  
(в процентах по отношению к количеству высаженного севка лука - 50 зубков на квадратный метр)

№	Вариант	Усредненная величина из 4-х повторностей каждого варианта			
		Клиногтиолит содержащий туф		Филлипсит-содержащая горная порода	
		2001	2002	2001	2002
1	Абсолютный фон	88,0	86,0	78,0	86,0
2	Контроль N <sub>45</sub> P <sub>40</sub> K <sub>40</sub>	90,0	84,0	82,0	80,0
Первая серия эксперимента					
3	Цеолит 5 т/га	94,0	90,0	86,0	94,0
4	Цеолит 10 т/га	96,0	98,0	88,0	88,0
5	Цеолит 15 т/га	96,0	98,0	78,0	78,0
6	Цеолит 20 т/га	92,0	98,0	88,0	96,0
Вторая серия эксперимента					
7	Цеолит 5 т/га и птичий помет 5 т/га	90,0	88,0	90,0	92,0
8	Цеолит 10 т/га и птичий помет 10 т/га	92,0	86,0	94,0	96,0
9	Цеолит 15 т/га и птичий помет 15 т/га	92,0	82,0	94,0	92,0
10	Цеолит 20 т/га и птичий помет 20 т/га	92,0	84,0	90,0	86,0

В табл. 2 приведена урожайность репчатого лука по отдельным вариантам усреднения из четырех повторностей за 2001 и 2002 годы, их усредненная урожайность за два года, а также сравнительные индексы урожайности, подсчитанные из усредненных величин урожайности за два года.

Анализ данных, приведенных в этой таблице, указывает на то, что внесение цеолитсодержащих пород в почву при выращивании репчатого лука более эффективно, чем воздействие минеральных удобрений.

Так, клиногтиолитсодержащие туфы повышают урожай лука в среднем на 8% больше, чем минеральные удобрения, а филлипситсодержащие горные породы лишь на 3,2%. Этот результат находится в противоречии с данными, полученными при выращивании чеснока, где, наоборот, филлипситсодержащая порода оказывает более активное воздействие, чем клиногтиолитовые туфы [13]. По-видимому, это можно связать

Влияние природных щелолитов и органо-щелочных удобрений, внесенных в почву, на урожайность зернобобовых культур  
(средняя из четырех повторностей для каждого варианта в шта за 2001-2002) №03-2010103

№	Вариант	Классификация щелочесодержащих почв				Щелочесодержащие горизонты почвы			
		Урожайность 2001 г.	Урожайность 2002 г. предыдущий год, т/га	СИУ% по относительно абсолютного фону	СИУ% по относительно контроля	Урожайность 2001 г.	Урожайность 2002 г. предыдущий год, т/га	СИУ% по относительно абсолютного фону	СИУ% по относительно контроля
1	Абсолютный фон	176,9	187,9	107,3	-	207,0	205,7	205,6	-
2	Контроль НарГиКи	181,2	217,8	109,4	6,5	202,1	212,9	212,4	4,3
<i>Первая серия эксперимента</i>									
3	Щелот 5 г/га	188,4	214,3	120,2	6,7	215,1	218,9	216,0	5,9
4	Щелот 10 г/га	204,4	222,4	215,9	14,7	211,2	228,2	219,7	7,8
5	Щелот 15 г/га	211,6	226,1	218,8	16,8	204,6	231,5	218,3	7,4
6	Щелот 20 г/га	202,4	231,2	214,8	14,2	211,0	234,0	229,6	9,9
<i>Вторая серия эксперимента</i>									
7	Щелот 5 г/га и известь 5 г/га	203,8	234,7	210,2	13	215,4	235,3	223,8	10,6
8	Щелот 10 г/га и известь 10 г/га	199,4	236,2	218,8	16,8	224,4	243,8	234,0	14,8
9	Щелот 15 г/га и известь 15 г/га	196,3	244,7	220,5	17,7	224,8	248,2	236,8	16,9
10	Щелот 20 г/га и известь 20 г/га	203,8	240,2	226,5	20,5	210,9	254,1	237,1	14,3

$$HCP_{0,5} = 3,1\%$$

$$S_1 = 1,2\%$$

$$HCP_{0,5} = 3,4\%$$

$$S_1 = 1,5\%$$

Влияние природных цеолитов и органо-цеолитовых удобрений, внесенных в почву, на биометрические показатели  
луковицы репчатого лука, выращенного в течение 2001-2002 годов

№	Наряд	Контроль, содержание г/т										Фосфорно-кальциевая смесь № 13630									
		2001 г.					2002 г.					2001 г.					2002 г.				
		Средний вес головки, г	Длина луковицы, см	Ширина луковицы, см	Высота фасции, см	Противогородка, см	Средний вес головки, г	Длина луковицы, см	Ширина луковицы, см	Высота фасции, см	Противогородка, см	Средний вес головки, г	Длина луковицы, см	Ширина луковицы, см	Высота фасции, см	Противогородка, см	Средний вес головки, г	Длина луковицы, см	Ширина луковицы, см	Высота фасции, см	Противогородка, см
1	Абсолютный фон	34,5	2,5	3,1	0,5	1,34	35,5	2,5	3,1	0,5	1,34	35,5	2,5	3,1	0,5	1,32	35,5	2,5	3,1	0,5	1,32
2	Комплекс NPK-K <sub>2</sub> O	33,9	2,5	3,0	0,5	1,34	43,6	2,5	3,1	0,5	1,34	43,6	2,5	3,1	0,5	1,32	43,6	2,5	3,1	0,5	1,32
	Первая серия эксперимента	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	Цено-лит 5 г/т	37,1	2,5	3,1	0,5	1,34	42,8	2,5	3,1	0,5	1,34	42,8	2,5	3,1	0,5	1,32	42,8	2,5	3,1	0,5	1,32
4	Цено-лит 10 г/т	40,5	2,5	3,4	0,5	1,37	44,5	2,5	3,3	0,5	1,37	44,5	2,5	3,3	0,5	1,34	44,5	2,5	3,3	0,5	1,34
5	Цено-лит 15 г/т	42,8	2,6	3,6	0,4	1,37	45,5	2,6	3,6	0,4	1,37	45,5	2,6	3,6	0,4	1,35	45,5	2,6	3,6	0,4	1,35
6	Цено-лит 20 г/т	40,1	2,5	3,4	0,5	1,35	46,4	2,5	3,3	0,5	1,35	46,4	2,5	3,3	0,5	1,32	46,4	2,5	3,3	0,5	1,32
	Вторая серия эксперимента	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Цено-лит 5 г/т и комплексный 5 г/т	40,7	2,5	3,4	0,5	1,35	42,9	2,5	3,3	0,5	1,35	42,9	2,5	3,3	0,5	1,33	42,9	2,5	3,3	0,5	1,33
8	Цено-лит 10 г/т и комплексный 10 г/т	40,9	2,6	3,4	0,4	1,38	47,2	2,6	3,4	0,4	1,38	47,2	2,6	3,4	0,4	1,35	47,2	2,6	3,4	0,4	1,35
9	Цено-лит 15 г/т и комплексный 15 г/т	39,5	2,6	3,3	0,5	1,36	48,5	2,6	3,3	0,5	1,36	48,5	2,6	3,3	0,5	1,33	48,5	2,6	3,3	0,5	1,33
10	Цено-лит 20 г/т и комплексный 20 г/т	40,8	2,5	3,5	0,5	1,34	46,8	2,5	3,4	0,5	1,34	46,8	2,5	3,4	0,5	1,32	46,8	2,5	3,4	0,5	1,32

с различием природы лука и чеснока и, в связи с этим, различием соотвествия внесенных в почву добавок.

При использовании смеси природных цеолитов и птичьего помета разница в воздействии этих двух типов цеолитов несколько сглаживается и в среднем, для второй серии эксперимента, составляет 11%, для клиноптиолита содержащего туфа и 9,8% для филлипсита содержащей горной породы. При этом вместе с увеличением дозы органоцеолитовых удобрений, внесенных в почву, урожайность репчатого лука возрастает и составляет около 230-240 ц/га, что превышает среднюю урожайность этой культуры на территории бывшего Советского Союза, которая колеблется в пределах 120-180 ц/га [5]. Ранее болгарские ученые [14, 15] показали, что внесение в почву цеолитсодержащих пород оказывают положительное влияние на биометрические показатели различных сельскохозяйственных растений.

Такое же благоприятное влияние на биометрические показатели луковицы репчатого лука установлены и в нашем эксперименте (табл. 3).

В табл. 3. приведены изменения биометрических показателей луковицы (средний вес, высота, ширина, объем и индекс формы) при воздействии на нее цеолитовых горных пород и органо-цеолитовых удобрений. Приведенные в таблице показатели представляют собой усредненные величины из сорока луковиц каждого варианта. Так как в эксперименте произведен высев мелкого севка, то нами получены крупные луковицы близкие к величинам луковиц, указанных в литературе - 53 г [6].

Луковицы лука, выращенные в 2001-2002 годах на чистой почве (абсолютный фон), имеют средний вес, который колебляется в пределах 35,4-41 г.

Во втором варианте под влиянием минеральных удобрений происходит увеличение среднего веса луковиц приблизительно на 10-11% (исключение составляют луковицы, выращенные в 2001 году, где минеральные удобрения не способствуют увеличению среднего веса луковицы).

Внесение в почву обеих цеолитсодержащих горных пород, независимо от их типа, увеличивает средний вес луковиц на 10%, по сравнению с луковицами лука, выращенного на участках, где были использованы минеральные удобрения (в течение двух лет). Использование комбинации природных цеолитов и птичьего помета по эффекту воздействия на биометрические показатели луковиц идентично результатам, полученным в первой серии эксперимента. Таким образом, применение цеолитсодержащих горных пород для улучшения биометрических показателей луковиц лук-репки вдвое эффективнее, чем воздействие минеральных удобрений.

В итоге показано, что внесение в почву цеолитсодержащих горных пород способствует лучшему росту и развитию репчатого лука, чем использование минеральных удобрений. Эти минералы вполне конкурентоспособны, а по ряду показателей даже превосходят положительное воздействие минеральных удобрений.



ორგანული მინერალის ცდები, ორგანო-ცეოლიტური სასუქებების  
გამოყენებით საბოლოო ხახვის მოვალეა დასავლეთ  
საქართველოს დაბალნაყოფილ ნიადაგებზე

რ ე ზ ი უ მ ე

ნაჩინენებია, რომ საქართველოს საბადოების ცეოლიტურმცველი, კლინოპტილოლიტი და ფილიტისიტატარებელი მოსის ქანების შეტანა ნიადაგში, ახდენს და-ფენით გავლენას ხახვი კერძის ზრდა-განვითარებაზე, მოსაულიანობაზე და ბიო-მეტასტულ მაჩვენებლებზე. მიღებული შედეგები იძლევა უფლებას გაყიდვეს დასკვნა, რომ ცეოლიტური ქანები და მათ ქანების საფუძველზე მომზადებული ორგანულ-ცეოლიტური სასუქები (ფრინველის ახალი ნაკედის და ცეოლიტების ხარჯი) სრულიად კონკურენტუნარიანია მინერალური სასუქების მიმართ და რიგი მაჩვენებლებით სჭირდის მათ დადგებით ზემოქმედებას საბოლქვე ხახვის მოყვანის პროცესში.

N. JANJGAVA, N. KARDAVA, T. ANDRONIKASHVILI

**TWO-YEARS FIELD EXPERIENCE OF ONION GROWING IN  
LOW-FERTILITY SOILS OF WEST GEORGIA USING ORGANO-  
ZEOLITE FERTILIZERS**

S u m m a r y

It is shown that application of zeolite-containing rocks of Georgia, such as clinoptilolite- and phillipsite-bearing rocks into soil has a positive effect on growth and development of an onion seedling, bulb productivity and their biometrical indices. The obtained results suggest that zeolite rocks and organo-zeolite fertilizers (poultry and zeolite mixture) obtained on their basis are quite competitive with mineral fertilizers and even surpass in a number of indices their positive action on the onion growing process.

ლიტერატურა – REFERENCES

1. И. И. Схиртладзе. Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: изд-во ТГУ, 1991.
2. K. Tori. In "Natural Zeolites, Occurrence, Properties", Use - NY. Pergamon Press, 1978, p.441-450.
3. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андronikashvili, М. А. Кардава. Природные цеолиты в земледелии, Тбилиси: Мецниереба, 1993.
4. R. J. Leggo. Plant and Soil, 2000, 219, 135.
5. Н. Л. Родников, Н. А. Смирнов, Я. Х. Пантилев. Овощеводство, М.: Колос, 1984.
6. В. К. Трутневич. Лук и чеснок, М.-Л.: Сельхозгиз, 1958.



ЗАЯВЛЕНИЕ

о публикации

7. Справочник по овощеводству (Составитель В.А. Брызгалов) /  
Ленинград: Колос, 1982.
8. D. W. Ming, E.R. Allen. In Natural Zeolites for the Third Millennium,  
C. Colella and F.A. Mumpston (eds) De Frede Editore, Napoli, Italy, 2000,  
p.417-426.
9. A. Langella, M. de' Gennaro, C. Colella, A. Buondonno. Proceedings III  
Convegno Nazionale Scienza e Technologia Delle Zeoliti, Centraro, Italy,  
September 28-99, 1995, Edited by R. Aiello, 277-285.
10. A. Buondonno, C. Colella, E. Coppola, M. de' Gennaro and A. Langella.  
In Natural Zeolites for the Third Millennium, C. Colella and F. A. Mumpston  
eds, 2000, p. 449-458, de Frede Editore, Napoli, Italy.
11. M. de' Gennaro, A. Langella, C. Colella, E. Coppola, A. Buondonno. In  
“Natural Zeolites”, Edited by G. Kirov, L. Filizova, O. Petrov, Pensosf,  
Sofia, Moscow, 1997, 93-100.
12. Б. А. Доспехов. Методика полевого опыта, М.: Колос, 1973.
13. И. А. Джанджава, М. А. Кардava, Т. Г. Андроникашвили. Труды  
микросимпозиума “Природные цеолиты в растениеводстве”,  
21.06.2002, стр. 42.
14. К. Д. Димитров. Природные цеолиты. АНБ, София, 1986, 405-408.
15. Г. П. Стоилов, Ст. П. Горбанов. Природные цеолиты, АНБ., София,  
1986, 99-404.

## მთხოვნელობის მსახიობის მისტრილი

წერ 63 1.8:54(09)

ქ. გრიშელიძე, გ. სამსონია, დ. ტუღუში, რ. ჩატვაცავა

### ტემინი “არაყი” ძველ ქართულ ლერწონით და რომელი

ტერმინი “არაყი” რომ უძველესი დროიდან საქართველოში არაბებიდან გავრცელდა და მისი შენარჩის არაბების გაგებას თანხვდებოდა ეს კარგად ჩანს ერთ-ერთი უძველესი ქართული სამელი ცინობის წყაროდან. კრისტი, ქანანელის “უსწორის კარაბალიშვი” (XII ს.) მოყვანილია შემდგენ ცნობა: “წწორისა ფურულისა ოფლი, რომე არაყი ზედი ჭერი” [1, გვ. 283]. “წწორი”, როგორც საბა იუსტიუტის ტრიიფს ქრისტით სახეობაა [2, გვ. 130], ასე რომ წინადაღების პირველ ნაწილში ქართული ტერმინოლოგიით მოხსენებულია ქრისტით მცენარის ფურულებისაგან გამოხდილი დისტილატი, ხოლო მეორე ნაწილში მის არაბულ შესატყისს უნდა წარმოადგენდეს (მხოლოდ ფურულის მოხსენების გარეშე). აქ მოყვანილი “არაყი” ქართულ რაფლის შესაბამება, ხოლო “ზედი” კი სპარსულიდ ტირიფს (სპ. - ბიდ, ე. ი. ტირიფი).

წწორის ფურულის დისტილატი ქართულად წარმოდგენილია, როგორც “წწორის ფურულის რასტერი”, რომელსაც სპარსულა-არაბულად “არაყი ზედი” შეუსაბამება. არ არის გამორიცხული რომ სულინა-საბა თურქელიანს სიტყვა “არაყის” განმარტებისას - “არაყი არაბულად რაფლია, ვინაიდან იგიცა ქაბისა რაფლი არას...” [3, გვ. 60] - “უსწორო კარაბალინის” ციტირებული ცნობით ესარგებლა.

“უსწორო კარაბალინის” ქრისტით რეცეპტებიდან ჩანს, რომ ტირიფის არაყი ტირიფის წევნისაგან განსხვავებული უნდა იყოს, ვინაიდან იქ როგორც ქრისტით იყო, ტირიფის არაყი და მისი წევნი ქენით” [1, გვ. 172]. აქედან ჩანს, რომ როგორც ნიუოიტრებუბს, ქანანელი ქრისტინეოსაგან განასხვავებს დისტილირებით მიღებულ ტირიფის ფორმის არაყის ტირიფის ფორმის წევნისაგან, რომელიც როგორც ეტყობა წევნებისათვის დამახასიათებელი წესით, ე. ი. ფორმის დაწნებით მიღებოდა.

ტირიფის არაყი ვარდის წყლის შემცველად “უსწორო კარაბალინის” სხვა რეცეპტშიც არის დასახელებული [1, გვ. 174, 283], ხოლო ერთ-ერთ რეცეპტში ის წამლის შემაღებელობაშიც არის შევანილი. ტირიფის არაყის გარდა მოხსენებულია და ისიც შეოლოდ ერთხელ “არაყი ქასინი” იმავე ფრაგმენტში, რომელიც არაყი ბედი იყო წარმოდგენილი [1, გვ. 283]. ქასინი ქართულად “ვარდფაქას” ნიშნავს, ისე რომ “არაყი ქასინი” ვარდფაქას დასტილატს უნდა წარმოადგენდეს.

“უსწორო კარაბალინში” დისტილატების არც თუ ისე ფართო სახით წარმოდგენება იმპშე მიუთითოთ, რომ ამ დროის სამეცნიერო პროცესებში მათი გამოყენება საქმიანო შემდეგულით. ტრაქერატში დასახელებულია მხოლოდ ტირიფის არაყი რამდენჯერმე და ერთხელ ვარდფაქას ანუ ქასინის არაყი. ამავე დროს ერთ-ერთ რეცეპტში წევნი ყურადღება მიიქცა შემდგება წინადაღებამ - “ღვინისა ცე-



რითა დაშილე” [1, გვ. 177]. აქ “ცვარი” რომ წვეთს გულისხმობს, ეს კარგად ჩნდს “წიგნი საქმიოდად” (XIII ს.). რომელშიც სისტემატურად “წვეთი” უკავშირდება ხოლო “წევიწვეთად” – “ცვარი ცვარით” არის წარმოდგენილი (“ცვარი ერთ ყურადღისა ჩაუწოდოს...” “ორი ცვარი ჩაიწოდოს...”, “ცვარი ცვარიად არ ჩამოვიდეს...”) – [4, გვ. 71, 120, 222].

დისტილაციის პროცესთან დაკავშირებით “ცვარი” ორთქლის კონფერსატონ და საბოლოოდ დისტილატუმ არის გაიგივებული დავით ბაგრატიონის (1767–1819) ცნობილ სახელმძღვანელოში “შემოულებული ფისიკა საქმითი”. ამ ავტორის თანახმად დისტილატუმის პროცესში წარმოქმნილი ორთქლი “ცივას აფილასა შესქელდების და გარდაიქმნების ცვარიად და იწყებს წვეთასა მილით გამოსახდელით” ანუ “აღვალს ხუფასა სახითა ღიზისათა და იწყებს ძირს შთამოცდენასა სახითა ცვარისათა” [4, გვ. 10, 14]. ე. ი. რომელი ცხედავთ, დავით ბაგრატიონი “არაყის” ქართულ შესატყვისად “ოულის” ნაცვლად “ცვარი” იყენებს, რომელიც უფრო ზუსტად გამოხატავს დისტილატის ცნებას. დავით ბაგრატიონის შონაცემების გამოვალისწინებით “უსწორო კარაბადინის” ტექსტში ღვინისთან მიმართებაში გამოყენებული ტექმინი “ცვარიც” სხვას არაფერს უნდა ნიშნავდეს, თუ არა ღვინის დისტილატს, ვ. ი. ციტირებულ წინადადებაში ჩვენ საჭმე გვაქვს ღვინოს სპირტის კულტიზე ადრეულ მოხსენებასთან ქართულ წყაროებში. აქვე ისიც უნდა აღინიშნოს, რომ ტექსტში ეს ღვინის სპირტი ჩეკომენდირებული სხეულის დაზღულვისათვის, ვ. ი. იმ დანიშნულებით, რა დანიშნულებითაც ის ხშირად გამოიყენდობდა საშედეცინო პრაქტიკაში.

“ღვინის ცვარის” ნამდვილი მიშნეულობის დადგენის შემდგომ უნდა აღინიშნოს ის გარემოება, რომ ქანანეული შორლოდ არაბული სიტყვა-სიტყვითი გაეცირ, ვ. ი. “ოულის” მიშნეულობით როდი იყენებს ტექმინ “არაყი”. ის ამ ტექმინს თავის გაფეხითაც, ვ. ი. “ცვარის” მიშნეულობითაც ხმარობს, რომელიც უფრო ზუსტად პასუხობს საქმის გოთარების.

“ღვინის ცვარის” ნამდვილი მიშნეულობის დადგენა საყურადღებოა იმ მრიკაც, რომ ის თუმცა მოკრძალებულ მასტუბებში, მაგრამ მაინც ადასტურებს ადრეული საუკუნეების ქართულ სინამდვილეში ღვინის სპირტის მიღებისა და გამოყენების პრაქტიკას. ამავე დროს აქვე უნდა აღნიშნოთ, რომ არ არის გამორიცხული რომ აღნიშნული დროისათვის საქართველოში სიტყვა “არაყი” უკვე კრძო, ვ. ი. ისახელი არაყის ანუ ღვინის სპირტის აღსანიშნავადაც ეხმარათ.

“უსწორო კარაბადინისაგან” განსხვავებით სხვა ქართულ საშედეცინო წყაროებში ტექმინ “არაყი” უფრო იშვიათად ვხვდებით. კრძოდა, ამ ტექმინს საქართოდ არ იცნობს “წიგნი სატემოა” (XIII ს.). ჩაც შექება ზოგანსყრელის ფუნდამენტურ ნაშრობს “სამურნალო წიგნი – კარაბადინი” (XV ს.), “არაყი” აქ მხოლოდ ერთხელ მოხსენება, ისიც იმ ფრაგმენტში, რომელიც აეტორს მოღიანად “უსწორო კარაბადინიდან” აქვს გადმოღებული და რომელიც “არაყი ბედი” ანუ “წნორისა ფურცლისა ოველს” შექება [6, გვ. 471].

არაყი რამდენჯერმე არის მოხსენებული “იადაგარ დაუდში”. აქ ერთ-ერთ რეცეპტში წარმოდგენილია დისტილატუმით მიღებული ისეთი სურნელოვანი წყლები, რომელებიც მიხაյის, დარიჩინის ან ილის ეფერზეთებს შეიცავს და ტექსტში მოხსენებული არიან რომელიც “ან მიხაის, ან დარიჩინის ან პილის არაყი” [7, გვ. 275]. მეორე რეცეპტში მოხსენება “არაყი სუსა”, რომელიც დაუდგენელი მცინარისაგან არის მიღებული [7, გვ. 582].

განსაკუთრების საინტერესოა დისტილატი, რომელიც “ვარდფაქაქადან” მიიღება. ერთ შემთხვევაში ასეთ დისტილატს ვარდფაქაქის ყვავილი იძლევა ქართველი დისტილატის კატეგორიაში არაუგ გამოახადონ” [7, გვ. 163]), ხოლო ყვავილის უქონლოსტერებით თხელები რეკომენდებულია ვარდფაქაქის ფუქსის ქერქის დანაყვა და მისი გამოხდით დისტილატის მიღება (“თუ ეს ყვავილი არ იმუშნებოდეს, ამავ ვარდის კაქაჭის ძირის ტყავი დანაყონ, წყალი გამოხადონ” [7, გვ. 163, 169]).

“უსწორო კარაბადინის” შემდგომი ქართული სამკურნალო ტრაქტატებიც, როგორც ირყევა, არ გამოიჩინევიან გამოყენებული დისტილატების მრავალფეროვნებით. მაგრამ როგორც ზემოთ გვქონდა აღნიშნული ამ მხრივ ვითარება მკლეთრად შეიცავა XVIII საუკუნის დასწუხისიდან, როგორც ქართლის შპარაზულად დაინიშან ვახტანგ VI. ამ დროს მისი ინიციატივით საფუძველი ჩაეყარა დისტილატების და მასთან ერთად სასმელი არაყის წარმოებას, რაც განაპირობა ამ პროდუქტებზე მზარდდა მოთხოვნილებამ როგორც სამკურნალო, ასევე ყოფილ პრაქტიკები.

იქ ჯეგაბერებულის სის. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შექმნელი: 10.03.2003

К. Р. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Ш. А. САМСОНИЯ,  
Д. С. ТУГУШИ, Р. В. ЧАГУНАВА

## К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ТЕРМИНА “АРАКИ” В СТАРЫХ ГРУЗИНСКИХ ПИСЬМЕННЫХ ИСТОЧНИКАХ

Р е з и м е

Показано, что с старых грузинских письменных источниках в начале (с XI в.) термин “араки” использовался в общем смысле для обозначения любого дистиллята. Позднее (примерно с XVIII в.) термин закрепился за питьевой “водкой”, когда на фоне резкого увеличения ее производства выпуск других дистиллятов почти прекратился.

K. KERESELIDZE, SH. SAMSONIA,  
D. TUGUSHI, R. CHAGUNAVA

## WORD “ARAKI” IN THE ANCIENT GEORGIAN MANUSCRIPTS

S u m m a r y

The usage of the word “Araki” in the ancient Georgian manuscripts is studied in the present article. It is shown, that started from the XI-th century this word described all kinds of distilled liquid. Only later (starting from the XVIII-th century) this word described the drinking “Vodka”, when with the increased production of the later the production of the other distillers almost stopped.

1. ქანიძე ლი. უსწორო კარაბადინი. ტექსტი გამოსცა ლ. კოტეტიშვილის. თბ.: საქ. მედ. გამი, 1940.
2. სულხან-სამა ორაბელიანი. ლექსიკონი ქართული, II, თბ., 1993, გვ. 87.
3. სულხან-სამა ორაბელიანი. ლექსიკონი ქართული, I, თბ., 1991, გვ. 7.
4. “წიგნი საქიმოა”. ლ. კოტეტიშვილის რედაქციით. თფილისი, 1936.
5. ნ. ბოლქვაძე, მ. უკლიუმა, ჩ. ჩაგუნავა, ნ. ნებიგრიძე ქიმიის საქიონები და იმ ბაგრატიონის “შემოკლებულ ფისიკაში”. თბ., 1996.
6. შ. ფანასკურტელი-ციცაშვილი. სამუზინალო წიგნი - კარაბადინი, II, თბ., 1988.
7. იადიგარ დაუდი. ლ. კოტეტიშვილი. მედიცინა ძველ საქართველოში XVI საკუნძულო. თბ.: საქ. მედ. გამი, 1938.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.944.945

Л. Г. КИНЦУРАШВИЛИ, В. Ю. ВАЧНАДЗЕ

**ХРОМАТО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД  
КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ГАЛАНТАМИНА В  
GALANTHUS WORONOWII A. LOS.**

Galanthus Woronowii A. Los - подснежник Воронова (сем. Amaryllidaceae - Амариллисовых) - многолетнее травянистое растение, содержит фармакологически активное основание - галантамин, который применяется в медицине при лечении миастении, миопатии, прогрессивной мышечной дистрофии, а также в восстановительном периоде после перенесенного полиомиелита [1]. Однако производство галантамина ограничено из-за недостаточности сырьевой базы - луковицы *Galanthus Woronowii* (и этот вопрос решается сегодня созданием промышленных плантаций в Алжарском регионе). Для воспроизведения препарата галантамина гидробромида появилась необходимость в разработке современной методики количественной оценки галантамина в сырье, субстанции и в готовой лекарственной форме, а также проведение исследований по разработке хромато-спектрофотометрического метода количественного анализа галантамина.

При изучении зависимости оптической плотности раствора индивидуального алкалоида от его концентрации была установлена подчиняемость закону Бера в области рабочих концентраций  $\lambda_{max}$  286 нм, ( $lg\Sigma=3,32$ ) от  $1,05 \cdot 10^{-4}$  до  $10,5 \cdot 10^{-4}$  г/100 мл [2,3,4]. Хроматографическое отделение анализируемого алкалоида от сопутствующих ему в сумме веществ проводили на ТСХ в системе: хлороформ-метанол-аммиак (86:14:1) (силикагель LS 5/40  $\mu$ ). Как показали наблюдения, оптическая плотность рабочего стандартного образца галантамина (РСО) и галантамина после хроматографирования на ТСХ не изменялась в течение 24 часов.

На основании проведенных экспериментов предложена методика определения галантамина в сырье: 10,0 г (точная навеска) предварительно высушивших и измельченных до 1 мм луковиц подснежника Воронова помешают в круглодонную колбу объемом 200 мл, подщелачивают 8% раствором аммиака и экстрагируют хлороформом при температуре кипения смеси трижды - по 80, 60, 60 мл. Объединенные хлороформенные извлечения фильтруют через тампон из стеклянной ваты в круглодонную колбу и отгоняют растворитель до 30 мл. Жидкость переносят в делительную воронку и алкалоиды исчерпывающе экстрагируют 10%-ным раствором серной кислоты. Объединенные сернокислые извлечения под-



щелачивают 25% аммиака до pH 9 и алкалоиды извлекают хлороформом по 15, 10, 5 мл. Хлороформенные извлечения упаривают до 5 мл, наносят в мерную колбу вместимостью 10 мл, и объем жидкости доводят до метки тем же растворителем. 0,3 мл раствора наносят на стартовую линию хроматографической пластиинки силикагеля размером 18x24 см в форме узких полосок длиной 5 см. Рядом с интервалом в 5 мм наносят 100 мкг/0,1 мл РСО галантамина и хроматографируют на ТСХ в системе: хлороформ-метанол-аммиак (86: 14: 1) до подъема растворителей на 18 см. После высушивания пластиинку опрыскивают реактивом Драгендорфа. Проявленное пятно РСО удаляют с силикагеля и помещают в пробирку с 10 мл этанола и центрифицируют в течение 8-10 мин. Полученную жидкость фильтруют, фильтрат доводят до объема 10 мл, и замеряют оптическую плотность при длине волнны 286 нм (1 мл при толщине слоя 1 см); параллельно измеряют оптическую плотность стандартного образца. Расчет содержания алкалоида в растении проводят по формуле:

$$C_X = \frac{K \cdot D_X \cdot C_{ct} \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot 100}{D_{ct} \cdot V_2 \cdot a},$$

где K - поправочный коэффициент для определенного алкалоида при ТСХ разделении для галантамина - 1,03;  $D_X$  - оптическая плотность элюата анализируемого алкалоида;  $D_{ct}$  - оптическая плотность РСО; a - навеска сырья, в пересчете на абсолютно сухую массу, г;  $C_{ct}$  - содержание галантамина в пересчете на абсолютно сухой вес в 1 мл РСО;  $V_1$  - начальный объем раствора, мл;  $V_2$  - объем хлороформенного раствора, нанесенного на пластиинку, мл;  $V_3$  - объем этанольного элюата с сорбента, мл. Содержание галантамина в луковицах подснежника Воронова в зависимости от фазы вегетации колеблется в пределах 0,08-0,32%.

Институт фармацевтической химии им. И. Г. Кутателадзе АН Грузии

Поступило 19.04.2003

Л. კონაურავალი, З. ვაჩეაძე

## GALANTHUS WORONOWII A. LOS. - ვორონოვის თეთრყვავილზებიგალანთამინის რაოდენობრივი ანალიზის მრომათოსპარავითომეტრული მეთოდი

რ ა ზ ი უ მ ე

შემუშავებულია გალანთამინის რაოდენობრივი ანალიზის ქრომატოსპექტროფოტომეტრული მეთოდი Galanthus Woronowii - ვორონოვის თეთრყვავილის ბროლქერისმი.

დადგუნდილია, რომ გალანთამინის შემცველობა ვორონოვის თეთრყვავილის ბროლქერისმი გაგეტაციის ფაზების მიხედვით მერყეობს 0,08%-დან 0,32%-მდე.

**CHROMATOSPECTROPHOTOMETRICAL METHOD  
OF QUANTITATIVE ANALYSIS OF GALANTAMINE  
IN GALANTHUS WORONOWII A. LOS.**

S u m m a r y

The chromatospectrophotometrical method of quantitative analysis of galantamine in raw material-bulbous Galanthus Woronowii and alkaloids amount is elaborated.

It is determined that the content of galantamine in the bulbous Galanthus Woronowii from 0,08 to 0,32% varies according to the phase of vegetation.

СПИСОК СОЧИНЕНИЙ — ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

1. *Машковский М. Д.* Лекарственные средства. М.: Медицина, 1988, ч. 1, 222 с.
2. ГФ XI. М.: Медицина, 1990, 2, с. 60.
3. ГФ XI. М.: Медицина, 1987, 1, с.33;
4. *Булатов М. И., Калинкин И. И.* Практические руководства по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976, с. 107-117.

В. Н. ГАПРІНДАШВІЛИ, Л. В. БАГАТУРІЯ,  
Ц. Г. СУЛАКАДЗЕ, Л. А. ЦКАЛОБАДЗЕ

## СТАБІЛІЗАЦІЯ ДВУОКІСІ ЦІРКОНІЯ

Большая химическая стойкость, высокая температура плавления и кипения и еще ряд других свойств сделали двуокись циркония важным соединением для ряда развивающихся отраслей современной техники. Однако, наряду с ценными свойствами, двуокись циркония, полученная любым способом, подобно другим оксидам металлов четвертой группы, обладает полиморфизмом, что всегда следует иметь в виду при применении двуокиси циркония. Полиморфное превращение протекает сравнительно быстро, и изделия из оксида циркония растрескиваются.

Двуокись циркония существует в двух модификациях: моноклинной, которая устойчива до  $1000^{\circ}\text{C}$  и тетрагональной, причем параметры решетки ( $a = 5,07 \text{ \AA}$  и  $c = 5,16 \text{ \AA}$  и  $a:c = 0,96$ ) указывают на близость к кубической структуре. Как известно, переход из моноклинной модификации в тетрагональную сопровождается уменьшением объема на 7%, но процесс при этом обратим.

Ряд авторов [1-6] отмечают, что выше  $1500^{\circ}\text{C}$  в присутствии некоторых оксидов металлов тетрагональная модификация двуокиси циркония переходит в кубическую форму и практически стабилизируется.

Как было отмечено в [7] полученная при "сжигании" тетрахлорида циркония в расплаве хлоридов щелочных и щелочноzemельных металлов, в атмосфере кислорода без добавки "стабилизаторов", двуокись циркония имеет моноклинную структуру.

В предлагаемой работе рассматривается возможность осуществления стабилизации структуры двуокиси циркония в процессе сжигания тетрахлорида в расплаве KCl в атмосфере кислорода. Эксперименты реализованы на установке, приведенной на рис. 1.

В качестве стабилизатора ис-

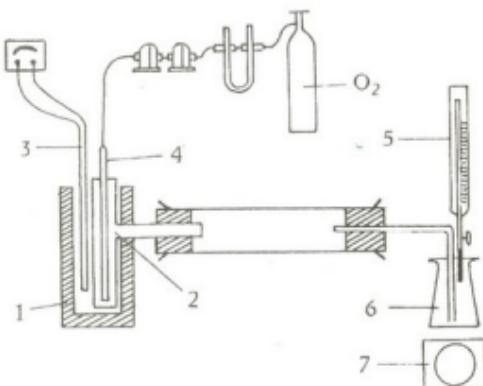


Рис. 1. Схема установки для изучения термического разложения хлоридов:  
1 - электропечь; 2 - кварцевый реактор; 3 - термопара; 4 - подвод кислорода; 5, 6, 7 - система непрерывного титрования



пользовали оксиды и хлориды металлов, исходя из того, что при сжигании хлориды сами претерпевают превращения из солей в оксиды, <sup>при этом</sup> вероятность образования комплексов ионов циркония с этими ионами больше, чем при введении оксидов металлов.

В реализованных экспериментах условия опытов были идентичны: масса расплава - 20 г; хлорид циркония (х.ч.) - 5%, скорость подачи кислорода - 5 л/ч, и температура - 830-1000<sup>0</sup> С. Стабилизаторы добавлялись в количестве 10% от содержания хлористого циркония в расплаве. Полученные образцы подвергались рентгенографическому анализу.<sup>1</sup>

Результаты рентгенографического и электронномикроскопического анализов показали, что в образцах, полученных при добавлении в качестве стабилизаторов  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Se}_2\text{O}_3$ , полученная двуокись циркония имеет моноклинную структуру, т.е. изменения не происходят.

Однако при применении в качестве стабилизаторов  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в интервале температур 830-1000<sup>0</sup> С, как показывают рентгенограммы, в системе появляется тетрагональная структура двуокиси циркония.

В образцах, полученных при добавлении в качестве стабилизатора  $\text{YCl}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  в интервале температур 830-1000<sup>0</sup> С, наблюдаются включения кристаллов кубической формы.

Эти кристаллы выделяются заметными размерами и четко оформленными гранями.

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

Поступило 25.10.2002

З. გავრიძეგვილი, ლ. ბადათურია, ვ. ცელაკაძე, ნ. ჯავახაშვილი

### ცირკონიუმის დიოქსიდის სტაბილიზაცია

რ ე ზ ი გ მ ე

წარმოდგენილ სამუშაოში შესწავლილია ცირკონიუმის ქლორიდის  $\text{KCl}$ -ის ნალეობში გამოწვისას მიღებული ცირკონიუმის დიოქსიდის სტაბილიზაციის განხორციელების შესაძლებლობა.

გამოცდილი რიგი სტაბილიზატორებიდან კუტური მოდიფიკაციის ცირკონიუმის დიოქსიდი მიღებულ იქნა სამარიუმის ოქსიდის და იტრიუმის ქლორიდის გამოჯებისას.

<sup>1</sup> Рентгенографические исследования проводились на установке УРС -50 К, а электронномикроскопические исследования - на микроскопе марки УЭВМ-10 К.

## STABILIZATION OF A ZIRCONIUM DIOXIDE

S u m m a r y

In the present work the possibility of stabilization of a zirconium dioxide structure is investigated. The zirconium dioxide was obtained as a result of annealing of a melt of zirconium chloride in KCl.

The zirconium dioxide of cubic modification was obtained from a number of tested stabilizers using samarium oxide and yttrium chloride.

### СОБЫТИЯ – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Б. Вебер, Г. Гарретт, М. Мауэр, М. Шварц. Химия и технология силикатов, М.: 1957, с. 3-20.
2. Э. Келлер, Н. Годин. ДАН СССР, 103, 2, 1955, 247 с.
3. А. Черепанов, С. Гресвятинский. Высокоогнеупорные материалы и изделия из окислов. М.: Металлургия, 1964, 92-96, с. 259-288.
4. Плинер С.Ю., Торопов Ю. С. А. с. 539494(СССР) Опубл. в БИ, 9, 1991.
5. Соловьева Л. В., Башмаков И. А., Новиков В. А. с. 1708764 (СССР). Опубл. в БИ, 4, 1992.
6. Пархоменко В. Д., Верещак В. Г. А. с. 1708765 (СССР). Опубл. в БИ, 4, 1992.
7. В. Гаприндашвили, Л. Багатурия, Ц. Сулакадзе, Л. Цкалобадзе. Изв. АН Грузии, сер. химич., 2003, 1-2, 111 с.

საკ 547.59

დ. იოსელიძე, ვ. ნაცილაშვილი, გ. ბურჯანაძე,  
თ. გარეშემიძე, ხ. გელაშვილი, ხ. ყალაგაზვანიძე, გ. გიორგიძე

### ეპიტელის დათაღიზური იზომირიზაცია

ტერპენოიდები ფართო გამოყენებას პოულოვნენ სხვადასხვა სფეროში, კერძოდ პარტიუმერიაში, ჟედიკინში და კუტების მრეწველობაში. ამ ნაერთოთა სპეციფიკური თეისებების გამო, მათი სინოქსური მიღება და გარდაქმნები გარემონტის სისხელეებთან არის დაკავშირებული. მრომები ამ მიმართულებით ლიტერატურაში მცირე ჩაოდენობით გვხვდება [1, 2].

მოცუმული სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს ერთ-ერთი ტერპენოიდის - ვეგინოლის კატალიზური ძირმერიზაციის რეაქციის შესწავლა ძირევების მიღების მიზნით. განსაკუთრებული გამოყენება აქვს ძირევების ტრანს-ძირმერს, რადგან ის გამოიჩინა ძლიერ ნაზი მიხაელ სურნელებით. ვეგინოლის ძირმერიზაციის რეაქციაში გამოყიდოთ იყო ბუნებრივი ცეოლითის ხეკორდულას საბადოს კლინბრილოლოტის და X, Y ტიპის სინოქსური ცეოლითების პალადიუმის, რეინის და სპილენის ფორმები, რომელთა ჩამონათვალი და მომზადების მეთოდები მოცუმულია ცხრილში 1.

ც ხ რ ი ლ ი 1

#### კატალიზატორების მომზადების მეთოდები

კატალიზატორი	მოდიფიცირებისათვეს გამოყენებული მარილი	მომზადების მეთოდი	კატალიზატორის სახელი
PdNaX	0,1 N PdCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ობსტროცილი	NaX
Pd/კლინბრილ.	0,1 N PdCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	ობსტროცილი	კლინბრილოლოტი
Fe/კლინბრილ.	0,1 N FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	ობსტროცილი	კლინბრილოლოტი
CuNaY	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	კლინბრილისტორი	NaY

ცდები ტარდებოდა თხევად ფაზაში სათანადო აღჭურებილობის მქონე, მრგვალია, თხეველა კოლბაში, როგორც ინერტული აირის, ჰელიუმის, ასევე ჰაერის არაუმ 160 °C და 200 °C ტემპერატურის პირობებში. კატალიზატორის და რეაგინტის მასური თანაფარდობა იყო 1:3.

მიღწეული პროცესი იდენტიფიკაცია ჩატარდა PERKIN-ELMER F-22 ტიპის განვითარებულ ქრომატოგრაფზე.

ეფექტულის ძირმერიზაციის რეაქციაში PdNaX და Pd/კლინბრილი, კატალიზატორების თანაბრისას, ვეგინოლის გარდაქმნის ხარისხი იყვლება 54,4%-61,8%-ის ფარაგლებში. პალადიუმის ფორმის კლინბრილოლოტის კატალიზატორში სარეაქციო აქციები ჰელიუმის და ჰაერის გამოყენებისას წარმოქმნილი პროცესის შედეგის მიღება 6,9% ცის-ინოვენოლი, ჰელიუმის არაუმ ცის-ინოვენოლი მიღება 9,5% რაოდენობით, ხოლო ტრანს-ინოვენოლი პირველ შემთხვევაში მიღება 26,8%, მეორე შემთხვევაში - 29,1%. PdNaX კატალიზატორშე ვეგინოლის გარდა-

მნის ხარისხი შემცირებულია, თუმცა სხვა კატალიზატორებთან შედარებით კატალიზი სულიერობით მიღის (უჩ. 2).

### უაგრძლის იზომერიზაციის რეაქციის შედეგები

კატალიზატორი	ცდის ტემპერა- ტურა, °C  სარიაფ- ციო არე	კატალიზატორის შედეგის დონობა, %				
		არე	ცინკი	ურინა- მან	ტი- ტონი	მარ- ტინი
Fe/კლინიკტილ.	160°/პარი	81,9	2,1	10,6	2,9	2,5
CuNaY	200°/პელიუმი	85,0	3,9	9,0	1,2	0,9
Pd/კლინიკტილ.	200°/პელიუმი	38,4	9,5	29,1	7,4	15,6
Pd/კლინიკტილ.	160°/პელიუმი	44,8	7,0	24,5	12,6	10,8
Pd/კლინიკტილ.	200°/პარი	36,5	6,9	26,8	10,6	19,2
Pd/NaX	200°/პელიუმი	46,2	22,8	23,5	7,5	-
CuNaY	200°/პარი	87,3	3,4	6,0	-	3,3

Fe/კლინიკტილ. და CuNaY კატალიზატორების თანაობისას, ევგენოლის გარდენა არ აღემატება 19%-ს და ინტენსიურობის გამორი გამოსავალიც უმნიშვნელოა.

როგორც შედეგებმა აჩვნეს, გამოყდილი კატალიზატორებიდან, ევგენოლის იზომერიზაციის რეაქციაში შედარებით მაღალი აქტივობა გამოაღლინებს პალადიუმის ფრაქტის ცერილიუმის კატალიზატორებმა. Pd/NaX კატალიზატორის თანაობისას, ცინკი და ტრანს-ინტენსიურობის გამორი გამოსავალი კატალიზატორი აღწევს 46,3%-ს, ხოლო Pd/კლინიკტილ. - 38,6%-ს, რაც გარდაქმნილი ევგენოლის მიმართ, შესაბამისად შეადგენს 89,6% მას. და 60,6% მას.

მიღებული შედეგები საფუძველს გვაძლევს გავაგრძელოთ მუშაობა აღნიშნულ რეაქციაში უფრო ეფექტური კატალიზატორების შერჩევის მიზნით.

საქართველოს მეცნიერებლად დაცვითის პ. შედეგების სისტემური და უმცირესი ქამატის მიზნებით

შემთხვევა 29.09.2003

Д. К. ИОСЕЛИАНИ, Ц. И. НАСКИДАШВИЛИ,  
М. Н. БУРДЖАНАДЗЕ, Т. В. ШАРАПЕНИДЗЕ,  
Н. К. ГЕЛАШВИЛИ, Н. Г. КАЛАБЕГАШВИЛИ, Н. Г. ГИОРГАДЗЕ

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЭВГЕНОЛА

Р е з ю м е

В реакции изомеризации эвгенола изучены палладиевые формы синтетического цеолита типа X и природного цеолита клиноптиолита.



Показано, что на палладиевой форме клиногиалита суммарное количество изоэвгенола в катализате составляет 38,6% масс., а в присутствии PdNaX - 46,3% масс., что превращенный эвгенол составляет, соответственно, 89,6% и 60,5% масс.

D. IOSELIANI, TS. NASKIDASHVILI, M. BURJANADZE,  
T. SHARASHENIDZE, N. GELASHVILI, N. KALABEGASHVILI,  
N. GIORGADZE

## CATALYTIC ISOMERISATION OF EUGENOL

### Summary

To study isoeugenol eugenol was subjected to isomerization. Iron, copper and palladium forms of synthetic zeolites of types X, Y and of natural zeolite clinoptilolite, with the origin of Khekordzula (КлХ) and gained through electric-chemical and ion-exchange methods, were studied as catalysts

Experiment were carried out in liquid phase within range of temperature of 160-200°C. Inert helium gas and air were used as a reactive medium. In both cases, the percentage of products in the presence of PdКлХ catalyst is nearly the same. If in air medium 33,7% of isoeugenol is formed, in the medium of helium the yield of this product is 38,6%.

The degree of transformation under the isomerization reaction of eugenol in the presence of catalysts PdNaX and PdКлХ varies within the range of 54,4-61,8%. The transformation degree for the catalyst PdNaX is lower compared with that for the catalyst PdКлХ, however, in the first case the process takes place more selectively.

The transformation degree in the presence of catalysts FeКлХ and CuNaY does not exceed 19%. Volume and yield of isoeugenol are insignificant.

The results obtained through the study demonstrated that in the reaction of isoeugenol isomerization, the palladium forms of zeolite catalysts were characterized by higher activity. Yield of izocugenol under PdNaX in the catalyst is 46,3%, and thaty under PdКлХ is 38,6%; the yield for the transformed eugenol is 89,6% by mass and 60,5% by mass, accordingly.

### СОДЕРЖАНИЕ / ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. *H. de Mayo*. Терпеноиды, М.: Наука, 1960.
2. Рябичев К. А., Тухачова В. М. Изв. АН Казахской ССР, 1989, т. 21, 1, с. 40.

საქ 549.67(09)

ქ. მოსკოვისი, რ. ციხესიმაგრესი, ც. ჩერგიანის ვილი, ა. ღოლიძე, გ. გველის ანალიზი

## მინისტრის ფარმაცოგის პრეტიციდების შესახებ

ბუნებრივი წარმომობის პესტიციდები, როგორც შორეულ წარსულში, ასევე დღევანდელ პირობებში მცნარეთა დაცვის განვითარებისათვის აუცილიბელი კომპონენტია. მცნარეთა მავნე ორგანიზმების წინააღმდეგ მათი გამოყენება უზრუნველყოფს მაღალ მოსახლეობა და გარემოს დაცვას დანაგენინებისაგან.

ქმრიული პესტიციდების ფარმაციური და კურალოვის პირობებთან არის დაკავშირებული. ცნობილია მათი უარყოფითი ზეგავლენა ადამიანზე, ცხოველებზე და ფრინველებზე, სასარგებლო მცნარეებზე და სხვ. სპეციალისტთა შეფასებით ქმითური პესტიციდებით მიუწერებული ჭრელ-წლოვერი ზარალი შეადგინს დახლოებით ერთ მილიარდ ლიტარს.

მცნარეული კლასების შელევად ცხადი გახდა, რომ ახალი თაობის პესტიციდებს მავნე ორგანიზმების მიმართ უნდა ახასიათებდეთ სპეციალური მიუწერების უნარი, უნდა იყოს ბიორგანული და შედარებით იაფად ღირებული. ამ თვალსაზრისით ხელსაყრელია ბუნებრივი პესტიციდების გამოყენება, რომლებიც ნაკლებ ზიანს მიაუზინებონ გარემოს. ამ მხრივ ფრიად საყვრადლებო მიკრობული პესტიციდები [1]. მცნარეობითობებური (მცნარეული) პრეპარატები გამოიყენება მავნე ორგანიზმების წინააღმდეგ ბრძოლისათვის. ისინი, როგორც მოქმედ საწყისს, შეიცვალ მცნარეობანიზმებს (ბაქტერიები, ვირუსები, სოკოები და სხვ.) ან მათი მეტაბოლიზმის პროდუქტებს. პრეპარატებისათვის დამახასიათებელია სელექტიურობა - ამორტიზებით მოქმედების უნარი, ტრაქსიფურია მშოლოდ მავნე ორგანიზმების განსაზღვრული ფაფულისათვის, რაც საშუალებას იძლევა შენარჩუნებულ იქნას სასარგებლო ფაფულა. მცნარეული პრეპარატებს განსაზღვრული ადგელი უკავიათ მავნე ორგანიზმებისაგან მცნარეთა დაცვის ინტეგრირებულ სისტემებში.

ბუნებრივი კომოდითოვენური ბაქტერიები იწვევენ მწერების დაავადებებს. ამის ტიპიური მაგალითია *Bacillus thuringiensis* (Bt) ჯუფის ბაქტერიები, რომელია საფუძველზე შექმნილია რიგი მცნარეული ინსექტიციდები - სამამულო წარმოების: ენტოპაქტერინი, ფენდრობაცილინი, ბიტოქსიბაცილინი, ლეპიდოციდოციდი, ისექსეტინი, ბიპ და სხვ., ასევე სტრონგიგარესტის - დიპელი, გამომწვევების ძალაში; რა ფაფულისათვის პერსაპლიული საშუალებისა მცნარეთა მცნარეულ დაცვაში. განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს სოკოებისა მცნარეთა მცნარების პერსპექტივა და ეფექტურობა სასაოურე შეუზრუნებელი.

ტურიციდი, ბაქტომეპინი, ლეპტოქესი, ნოვაბაკი, ვეტრონი - ეფექტური დაცვის საფუძვლის მიერ (EPA) და დღეისათვის ითვლება როგორც ფრიად მნიშვნელოვანი საშუალება 150 სახეობაზე მეტიმანებლის მართვისათვის, ბაქტერიის სეციფიურობის, ადამიანის, ცხოველების და მრავალი სახეობის მწერის ბუნებრივი მრავალის მიმართ არააქტიურობის გამო.



Bl. 3ირგელად გამოყოფილი იქნა 1915წ. შემდგომში თანდათანიშით გამოიყენებოთ დაფინანსირებული მისი სერტიფიცია ან ველსახეობები ისინი შეიცავენ ბაზურების ულ სპირტისა და კრისტალურ ინფუსების ჩანარიცებს - წერატოქსინსა და ძენოტროქსინს. ენტომოპათოგენური ბაქტერიული პრეპარატები წარმოების ტექნილოგიის მიხედვით, შეიცავენ ბაქტერიის თოთოვულ კომპონენტს, როგორც ცალ-ცალკე, ისე მათ კომპლიქსს.

დღეისათვის ბაქტერიული პრეპარატები მოყენ მსოფლიოში ფართოდ გამოიყენება მარჯნი რაგვანიშებრივანი საოფლო სამეურნეო ჟულტურების (ეაზი, ხეხილი, ბოსტნიული და სხვ.) და ტყის მცენარეების (ფოთოლუანი, წიწილუანი) ინტენსიური დაცვის სისტემებში [2].

მარჯნ მწერებს შორის გარეცალებულია სხვადასხვა სახის გირუსული დაავადება - ბირთვული და ციტოპლაზმური პოლიედროზი, გრანულოზი, დენსომუკლესი მის და სხვ. მავალდებული გათავისულებისა და ციტოპლაზმური მწერის რაგვანიშებრივი სურველი და ციტოპლაზმური მარჯნის სხვადასხვა ქსოვილის უკრავდების ბირთვულისა და ციტოპლაზმური. ამ დროის ქსოვილი იშლება, სხეული დღნდება, ისექტა ინფუსეციური, მრავალწახნაგოვანი (პოლიედრული) ან გრანულური სხეულაცებით, შემთხვევის სისხლე იქცევა და მწერი ილუცება დაავადების გამომწვევი ეს ბიოლოგიური აგენტები მიეკუთხნებიან ჩხირისებრი და სფერულ ეკრანებს, რომელთა საფუძველზე შზადება ენტომოპათოგენური გირუსული პრეპარატები. ბაქტერიულებისაგან განსხვავებით გირუსები არ მრავლდებიან ხელოვნურ საჯება არევშტე, ისინი რეპროდუცირებიან მხოლოდ პატრონის რაგვანიშებრის ცოცხალ უკრავდებულ ეს კი განაპირობებს სინერეცებს, და აეჭმირებულს გირუსის ბიომასის მასიურ მიღებასთან პრეპარატის წარმოებისათვის.

საბჭოთა კავკავის მუნიციპალური იურიდიული კორიუსული პრეპარატების წარმოება: ვირინ-ენშ, ვირინ-ქს, ვირინ-აბბ, ვირინ-ზს, ვირინ-გავა სახოფლო სამეურნეო ჟულტურების უმთავრესი მავნებლების წინააღმდეგ მიწოდებილოფიური ბრძოლისათვის. გირუსული პრეპარატები რევისტრირებულია სხვადასხვა ქეყყანაში: აშშ, ჩინეთი, გრძმანია, შეკორარია, საფრანგეთი და სხვ.

მარჯნ მწერებს შორის გარეცალებული ენტომოფილური სოკურები სხვა პათოგენებისაგან განსხვავებით, ორგანიზმში იქრებიან საფარისულის ჭით და იშვეულებ დაავადებებს - მცემშებს, რომლებსაც დიდი მნიშვნელობა აქვთ მათი რიცხოვნობის უკალებადობაში. ცნობილია, რომ დაახლებით 750 სახეობის სოკურავლებს აქტივობის მწერების მიმართ. მათგან აღსანიშნავია - *Coelomomyces*, *Entomophthora*, *Cordyceps*, *Cephalosporium*, *Beauveria*, *Metarrhizium*, *Hirsutella*, *Aschersonia*.

დღეისათვის მსოფლიოს მრავალი ქვეყნის სამეცნიერო ცენტრში მიმღინარეობს გამოყლებული მავნე მწერების სოკურავლების პათოლოგიასა და მისი გამოწვევების ძიებაშეც, როგორიც ერთ-ერთი პერსპექტიული სამსულებისა მცენარეთა მცრომულ დაცვაში. განსაკუთრებით უნდა აღინიშნოს სოკურავლების პრეპარატების გამოყენების პერსპექტივა და ეფექტურობა სასამარტინო მეურნეობებში.

საქართველოში მწერების პათოლოგიის შესწავლას სათავე დაედო 1887წლიდან, კავკასიის მეაბრეშუმებების სადგურის დაარსების დღიდან. მეაბრეშუმებების ინსტიტუტის დაარსების შედეგად, 1930წლს აბრეშუმების ჭით (თუთის პარავეკურია) დაავადების სექტორში იქნავლებოდა გირუსული დაავადება - სიყვითლე, ნოზემატოზი და სხა. 1936წლიდან საქართველოში საფუძველი ჩაეყარა სახალხო მცენარებისათვის მეორე სასამარტინო მწერის - ფუტრის დაავადების - სიღამპლეების (სამყაფებების) შესწავლას.



60-იან წლებში საქართველოს მცენარეთა დაცვის სამეცნიერო კოლეგიის ინსტიტუტში, ვაზის მაცნე მწერის - სფინჯის ვირუსული დაავადების შენსახულებისა და აღწერით (ჩხეიშიანიშვილი, 1960; ხელმძღვანელი პროფ. კალანდაძე), საფუძვლით ჩაეყარა ვირუსული პათოლოგიის შესწავლისა და შემდგომში მაცნე მწერებისაგან მცენარეთა დაცვას.

საქართველოში დღეისათვის შემუშავებულია მაცნე მწერებისაგან სასოფლო სამეცნიერო კულტურების, დეკორატიული ნარჩენებისა და ტყის მცენარებით გაუცილებელი დაცვის რეცემულდაცვიში [3].

საქართველოს შეცნობულია აფაღულის პ. შელაფიშვილის სახ.

ფინანსურით და ინტერნეტ-გვერბის მისამართზე

საქართველოს შეცნობულია აფაღულის პ. ჭავაშვილის სახ.

მცენარეების დაცვის მისამართზე

შეცნობულია 25.10.2003

**К. Н. КОЧИАШВИЛИ, Р. П. ЦИСКАРИШВИЛИ,  
Ц. А. ЧХУБИАНИШВИЛИ, А. В. ДОЛИДЗЕ, М. Г. ГВЕЛЕСИАНИ**

## О ПЕСТИЦИДАХ МИКРОБНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Р е з ю м е

Микроорганизмы или образуемые ими химические соединения, способные уничтожать насекомых и других вредителей, называются микробными пестицидами. Они высокоселективны и биоразрушаемы, не оказывают вредного действия на полезную фауну и поэтому вполне приемлемы при организации интегрированной системы борьбы с вредителями. В связи с этим природным патогенным микроорганизмам уделяется особое внимание. Они действуют на все группы насекомых, и ряд из них нашел практическое применение в качестве микробных инсектицидов. Определенные виды насекомых-вредителей могут подвергаться действию нескольких типов патогенных микроорганизмов.

**K. KOCHIASHVILI, R. TSISKARISHVILI,  
TS. CHKHUBIANISHVILI, A. DOLIDZE, M. GVELESIANI**

## ON PESTICIDES OF MICROBIOLOGICAL ORIGIN

S u m m a r y

The microorganisms or chemical combinations formed by them, which are able to destroy the insects or other blights are called microbe pesticides. Being highly selective and biodegradable they do not exert a harmful effect on useful fauna and that is why they are quite applicable to organize an integrated system of struggle against blights. In this connection a particular attention is paid to natural photogenic microorganisms.



1. Саксена Р.К. В кн.: Химия и обеспечение человечества. М.:Мир, 1986, 616 с.
2. Ignoffo C.M. In: Proc. Tall Timbers Conf. on Ecological Animal Control of Habitat Management, Tallahassee (USA), Feb. 1970, p. 44.
3. Чхубинишвили Ц. А. Микробиологическая защита растений и продовольственных продуктов от вредителей. Информационный Бюллетень. Информационный Центр "Эко XXI Век", Тбилиси.

სეზ 665.61:543

თ. ჩაგვია, ქ. ზოდერძივალი, ი. ღეღილაშვილი,  
ნ. საირტლაძე, ე. თომაშვილი

## სამორის ნავთობის მიპროელების გადაწყვეტის ცვლილება დროის მიხედვით

ინჟინერული საკონსენტო, როგორიცაა ნაეორბის საბაზოს ფორმირება, ნაეორბის წარმომაზნები, მიგრაცია, გარემოულ ქანქანით მისი ურთიერთებულების ფური იქნება სრულყოფილი შესწავლითი ნაეორბის მიკროელემენტური სექტრის გათვალისწინების გარეშე. ამას გარდა, მძიმე მეტალების არსებობა ართულებს ნაეორბის გადამუშავების პროცესს - ხელს უმდის თერმული თუ კატალიზიური კრიკენების პროცესებს, უარყოფითად მოქმედებს სასაქონლო პროცესებს ხარისხზე [1].

ამდენად, ნავთობში მიკროულებური მენტურის შედეგენილობის შესწავლა მნიშვნელოვან გეოექიმიურ და ტექნიკური მოვალეობას წარმოადგენს.

ამგამად ნავთობებში აღმოჩენილია 40-ზე მეტი ელემენტი, მიკროელემენტების კონკრეტურაციის ცვლილების თავისებურებაზე ნაკლებადაა შესწავლითი. ლიტერატურაში არ არსებობს ცნობები მიკროულებური შედეგენილობის ცვლილების დროში დამოკიდებულების შესახებ. ამდენად სამგორის საბაზოს ნაეორბის ჩეცენს მიერ მიკროულებური მენტურის კონკრეტურაციის ცვლილების ხსიაონის დადგენა დროის მიხედვით წარმოადგენს პირველ ცდას ამ მიმართულებით.

შესწავლითი იქნა სამგორის საბაზოს 37 სხევადასხვა ჭაბურღილიდან აღებული ნაეორბის მიკროულებური შედეგენილობა 5 წლის განმავლობაში.

ნაეორბში მიკროულებური მენტურის შემცველობის დასაღვენად აუცილებელია საკვლეული იმიტოს დანაცრება. ნიმუშის დანაცრებისათვის გამოყენებული იქნა ჩეცენს მიერ შემუშაებული ახალი ფოტოგრამიტური მეთოდი, რომელიც იძლევა ნაცრების და შესაბამისად მიკროულებური მენტურის დოდგინილობას [2].

ფოტოგრამიტური გზით მიღებულ ნაცრებში მიკროულებური მენტურის რაოდენობრივი განსაზღვრული ხორციელდებოდა ემისიური სექტრალური ანალიზის მეთოდით გვარუცის სპექტროგრაფზე ИСП-28.

შესწავლითი ნაეორბისათვის დამახასიათებელი ციც ელემენტის შემცველობა სამგორის ნაეორბის ხელი სხევადასხვა წლის ნიმუშისათვის. დადგინდა, რომ დროის ამ პერიოდში რამატ ცვლილება მიკროულებურ შედეგენილობაში არ ხდება. კლევის ხელი წლის მონაცემები მოცემულია ცხრილში 1.

ნაეორბის ნაცრების ანალიზით დადგინდა, რომ სამგორის ნაეორბის ყველა წლის ნიმუშში Fe, Si, Al, Ca > 1%, Zn > 0,3%. ასევე ყველა ნიმუშში აღმოჩნდა ნაეორბისათვის საკმაოდ იშვიათი ელემენტები - B, Ag, Ga, Be, Zr. დაკირქების პერიოდი თითქმის არ შეცვლილი ძირითადი ელემენტების V, Ni, Cr, Co, Mn, B, Sr საშუალოა შემცველობა. შეიმჩნევა მხოლოდ ელემენტების Ti, Ba, Pb საშუალოა რაოდენობის დანაკვეთში შემცველება.

ნაეორბის მიკროულებური მენტური და ფერების შემცველობის დანაკვეთში შემცველი სამგორის ნაეორბი გამოიიჩინა რეანის მაღალი შემცველობით (>3%),

რაც სპეციფიური ფაქტია. ასევე ორიგინალურია სამგრაძის საბადოს ნაერთის მო-  
რის შემცველობით, რომლის არსებობა საქართველოს სხვა ნაკორეცხმის მუნიციპალი-  
ტების შემცველობით არ არის [3].

## ცხრილი 1

მყროლებულებულების საშუალო შემცვლობა სამგრაძის ნაკორეცხმი (ხუთი წლის  
მონაცემები)

დროის, წელი	მყროლებულების შემცვლელობა, %										V/Ni
	V	Ni	Cr	Co	Mn	Ti	Pb	Sn	B	Ba	
I	1.2	3.8	0.16	0.5	0.3	0.44	0.55	0.25	0.14	0.43	0.27
II	1.35	4.1	0.18	0.4	0.3	0.42	0.25	0.08	0.18	0.62	0.19
III	1.8	5.4	0.36	0.4	0.4	0.90	0.65	0.18	0.17	0.71	0.29
IV	1.6	4.7	0.13	0.15	0.21	0.25	0.11	0.04	0.03	0.26	0.11
V	1.2	3.2	0.11	0.18	0.13	0.22	0.29	0.03	0.03	0.25	0.12
											0.37

ნიკელი და ვანადიუმი ნაკორების შეცდივი კამპონენტებია. მათი თანაფარდობა V/Ni არის უნივერსალური საყრდენი საკონსტრუქციო სტერეოსიმეტრისა და თეისებების ნაკორებებისათვის. მაგალითად, ძირითად პალერიზაციური ნაკორებებისათვის თანაფარდობა  $V/Ni > 1$ , ხოლო შედარებით ახალგაზრდა მეზოზოორული და კიონიზოორული ნაკორებებში  $V/Ni < 1$ . სამგრაძის ნაკორების ჭყალა წლის ნიშვნებში ეს თანაფარდობა ერთნაირია - ყველან ნიჭელის შემცველობა სეარ-ბობს ვანადიუმისას და ფარდობა V/Ni < 1, ისევე, როგორც ჭყალა მესამეულ ნაკორებში კავკასიის ჩევიონში.

მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება დაესკვანათ, რომ ნაკორებში მყროლებულებულების შემცველობა არ იცელება დროის შედარებით მცირებ მონაცევეობი. ამდენად, მყროლებულებები ნაკორებში უნდა მოჰქონდოს ილიფენებ საბადოს ფორმირების პირველსავე ეტაპზე საწყისი ორგანული ნივთიერების დაგროვებისას.

კელევის შედეგები აღასტურებს ნაკორებში მყროლებულების სინგენულურ წარმომავლობას და მიგვანიშნებს კავკასიის რეგიონის ნაკორებების ერთიან გეო-კიმიურ გრენებისზე.

საქართველოს მეცნიერებისამ აღდების 3. შელტონის სახ.  
ფრიდული და იურგონის ქადაგის ასაზიარებელი

ზეგადებული 17.08.2003

Т. И. ГАБУНИЯ, К. Г. ГОДЕРДЗИШВИЛИ, И. ЛЭДИЛАНВИЛИ,  
Н. Н. СХИРТЛАДЗЕ, О. Н. ТОПУРИЯ

## ИЗМЕНЕНИЕ КОЛИЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В НЕФТЯХ САМГОРИ ВО ВРЕМЕНИ

### Р е з и м е

Изучены вариации содержания микроэлементов в нефтях 37 скважин Самгорского месторождения в течение пяти лет.

Проведенный анализ показывает, что по годам почти не меняются среднее содержание элементов V, Ni, Cr, Co, B, Sr, наблюдается лишь незначительное понижение содержания Ti, Ba, Pb. Постоянным остается

соотношение  $V/Ni < 1$ .

Это положение еще раз подтверждает, что микроэлементы являются первичными сингенетическими элементами нефти.



T. GABUNIA, K. GODERDZISHVILI, I. EDILASHVILI,  
N. SKHIRTADZE, E. TOPURIA

## STUDIES OF THE QUANTITATIVE COMPOSITION OF MICROELEMENTS IN SAMGORI OILS IN TIME

### Summary

The quantitative distribution of trace metals in 37 wells of Samgori oil for 5 years has been studied. It has been shown that the trace metals content does not change in time and the ratio  $V/Ni < 1$  remains constant.

This fact confirms that trace metals are singenetic elements of oils.

### СОДЕРЖАНИЕ ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Анищенко В. Р., Мелков В. Н., Титов В. И. Нефтехимия, 1979, XIX, 5, с. 723.
2. Меликадзе Л. Д., Годердзишвили К. Г., Зульфикарлы Дж. Н. К изучению микроэлементов нефтей Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1976.
3. Гуляева Л. А. Геохимия, 1973, 7, с. 110.



ვ. რცხილაძე, მ. გერეშელიძე, ლ. ჩიტვაძე, ა. ავალიანი

## ტყვიის მრავალჯერადი გასუფთავების გაღალი სისუჟთავის ლითონური დარიმშანის ზოგიერთი დარიმშანის ზოგიერთი დარიმშანი

ლითონური დარიმშანის ღრმა გასუფთავების პროცესი წარმოებს მისი ლი-  
თონური ნალილებიდან (ტყვია, ბისმუტი) [1] დასტილაციის ჭირი.

დასტილაციის პროცესში მიიღება დარიმშან შემცველი ტყვიის ნარჩენი.

ღრმა გასუფთავების პროცესში ტყვიის განმეორებით გამოყენების მიზნით, ფ.  
ნ. თავაძის სახელმწიფო მეტალურგიისა და ლითონუროლონის ინსტიტუტში შე-  
მუშავებულ იქნა ტყვიის რეგენერაციის ტექნოლოგია დარიმშან შემცველი ნარჩე-  
ნებიდან.

ტექნოლოგია მოიცავს ორ ეტაპს. პირველ ეტაპზე მიმღინარეობს ნარჩენი და-  
რიმშანის აქროლება ტყვიის შემცველი ნარჩენებიდან  $10^{-1}$  მმ<sup>2</sup>/ს, ვაკუუმის პირო-  
ბებში.

მეორე ეტაპზე ხდება მყარი ნარჩენების სხვადასხვა ნაეროფიბის (ოქსიდები, სუდ-  
ფილები) სახით მომრიცება გამდნარი ტყვიის ზედაპირიდან.

ექსპერიმენტების დროს გამოყენებული იქნა დარიმშან შემცველი ტყვიის ნარ-  
ჩენი (Pb·As), რომლის ქიმიური შედეგნილობა მოცუმულია ცხრილში 1.

ც ხ ი ლ ი 1

ტყვიის ნარჩენის საწყისი ქიმიური შედეგნილობა

ალტერნატივული შემცველება, %	Pb	As	S	Bi	Zn	Sn	Fe
80±85	15±20	0,04	$8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	

აქროლებული დარიმშანი, როგორც საწყისი მსალა უბრუნდება დარიმშანის  
ღრმა დასუფთავების ტექნოლოგიურ ციკლს [1]. წარმოდგენილი ტექნოლოგი-  
ურ ციკლში ტყვია-დარიმშანის ნარჩენი იმსხვრევა  $10-15$  მმ. ზომის ნატეხებამდე,  
შემდევ ხდება მისი გადაღნობა.

ტექნოლოგიური პროცესის პირველი ეტაპი, ანუ დარიმშანის აქროლება და-  
რიმშან შემცველი ტყვიის ნარჩენებიდან ხდება უკანგარი ფრალის ჩატორეტაში,  
რომელშიც მოასაქრებულია დარიმშანის კონდენსირებისათვის გაარცის მილი. კო-  
რონდის ტაგელში მოასაქრებული ნარჩენი ხურდება  $400^{\circ}\text{C}$  ტემპერატურაზე  $10^{-1}$   
მმ. ეწ. სევტემბერში 120 წუთის განმავლობაში, დარიმშან-ტყვიის ნარჩენის გა-  
ხსრება მიმღინარეობს წინაღობიანი ელექტროლუმელის "СШОЛ"-1-1,6/12-ის  
საშუალებით.

მეორე ეტაპზე ხდება დარიმშან შემცველი ტყვიის გადაღნობა კორუნდის ტი-  
გელში  $360^{\circ}\text{C}$ -ზე პარტის ატმოსფეროზე 30 წუთის განმავლობაში. ზედაპირზე ამო-  
სულ ტყვიაში უსწავი ნაეროფიბი სკილდება მექანიკურად, ინერტული მასალის  
გამოყენებით (ფაიფურის ფილტრი). გასუფთავებული ტყვია ისხმება ფაიფურის  
ბრტყლ გამეტში.

ტყვია-დარიმშანის ნაეროფიბის გასუფთავების ტექნოლოგიური პროცესის შე-  
დეგად მიღებული ტყვიის ქიმიური ანალიზი მოცუმულია ცხრილ 2-ში.

მასაზე მდგრადი	Pb	As	S	Bi	Zn	Sn	Fe	Si	უნივერსიტეტი
მდგრადი, %	99.994	$4 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	უნივერსიტეტი

ანალიზითან ჩანს, რომ მიღებული მასალა შეესაბამება OСЧ 000 მარკის ტყვიას, რაც სამუალებას გვაძლევს მასალა კვლევ გამოვიყენოთ დარიმხანის ლრმა გასუფთავებისათვის, ეს კი საგრძნობლად შეამცირებს წარმოჭების ხარჯებს.

საქართველოს მეცნიერებისა და კულტურის  
მინისტრის სისტემის მისამართი

შედეგები 24.04.2003

В. Г. РЦХИЛАДЗЕ, М. В. КЕРЕСЕЛИДЗЕ,  
Л. А. ЧИКВАДЗЕ, А. Т. АВАЛИАНИ

## МНОГОРАЗОВОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВИНЦА ОСОБОЙ ЧИСТОТЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЫШЬЯКА

Р е з и м е

С целью многоразового использования свинца при глубокой очистке металлического мышьяка, изучена технология очистки мышьяк-свинцового сплава, а также установлены оптимальные технологические параметры его очистки.

V. RTSKHILADZE, M. CERESELIDZE,  
L. CHIKVADZE, A. AVALIANI

## MULTIPLE UTILIZATION OF LEAD OF SPECIAL PURITY IN THE PRODUCTION PROCESSES OF METALLIC ARSENIC

S u m m a r y

The technology of purification of arsenic-lead alloys was studied with the aim of multiple utilization of lead in the process of metallic arsenic purification. Optimal parameters of lead purification were established.

### ლიტერატურა – REFERENCES

1. В. Г. Рихиладзе, А. Г. Чатидзе, М. В. Кереселидзе, Н. Н. Цхакая, Н. Л. Хуцишвили. Способ получения мышьяка высокой чистоты. Авт. свидетельство №911905, Б. И., 9 ноября 1981.

