

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

გეოგრაფიული
სივლითობა

784/2

2003

ქიმიის

სერია

СЕРИЯ

ХИМИЧЕСКАЯ

2003 №1-2

ტომი

TOM

VOL

29

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI



ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი

Vol. 29 № 1-2

Том

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

წელიწადში 4 ნომერი
4 number yearly
4 номера в год

სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В.В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

T. Andronikashvili (Editor), T. Agladze, I. Baratashvili, F. Broucek (Scientific Secretary), G. Gvelesiani, K. Japaridze (Associate Editor), G. Japaridze, E. Kemertelidze, Jan K. Rózylo (Poland), Sh. Sidamonidze, L. Khananashvili, G. Tsitsishvili, G. Tsitsadze (Associate Editor), V. Eristavi

Excutive Secretary V. Shubladze

რედაქციის მისამართი:

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

Сдано в набор 20.01.2003. Подписано в печать 25.05.2003

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

Макет приготовлен на компьютере.

14 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 65

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმოო-საგამომცემლო გაერთიანება
"მეცნიერება"

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

Производственно-издательское объединение "Мецниереба"

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

შინაარსი

პროგრამული და ანალიზური ძიება



ბ. ცომაია, ლ. ლევაია, თ. ჩოგვაძე, ე. კოტრიკაძე, ც. კაკელია. აცეტილენური სილიციუმ-და გერმანიუმ-კარბონილმომცველი ნაერთების თერმული გარდაქმნა	14
გ. ცინცაძე, მ. ცეტიმიელი, ნ. ჟორჯოლიანი, ი. ბეშქენაძე, ნ. მესტიაშვილი, მ. ქურაძე. $M^{II}Cit-nH_2O$ ტიპის ჰეტერობირთვული ციტრატების კომპლექსწარმოქმნა წყალხსნარში	15
მ. კაციტაძე, ლ. ნაკიძე, თ. ჩოგვაძე, დ. გვენცაძე. ტრიციკლოდეცინილის რადიკალის შემცველი პოლიორგანოსილაზასილოქსანის სინთეზი და კვლევა	22
ნ. იფნაშვილი, გ. შანიძე, ი. ქარცივაძე, რ. თუშურაშვილი. ფენოლის წყალხსნარების ოზონირების პროცესზე ხსნარის pH-სა და საწყისი კონცენტრაციის გავლენა	23
რ. ქელია, ქ. ჯურცხალია, ნ. ჯალაბაძე, ა. მიქელაძე, ა. დოლიძე. მოლიბდენისა და ვოლფრამის კარბიდების დაფენა მყარ საარქულეებზე ორგანული რეაგენტების გამოყენებით	26

ორგანული ძიება

ბ. რობაქიძე. საქართველოში კულტივირებული Vinca minor L-ის ფარმაცოლოგიურად აქტიური ალკალოიდების რაოდენობითი განსაზღვრა	33
ვ. ელიზბარაშვილი, ი. ლაგვილავა, გ. ქირაქაძე. ფლუორესცენციული საღებრების სინთეზი ფაზათმოჩისი კატალიზის პირობებში	35
ლ. ტატიაშვილი, მ. სტეფანიშვილი, ა. დოლიძე. ზუნებრივი ცელოსების რკინის იონებით მოდიფიცირების გავლენა ცელოპექსანოლის გარდაქმნაზე	39

ფიზიკური ძიება

გ. გოვლიანი, რ. ჯანელიძე, მ. კაკიაშვილი, ო. ბაქრაძე, თ. შენგელია, ვ. ედილაშვილი. საკონტაქტე ნივთიერებების გავლენა GaSe-ის კრისტალურში ფოტო-ემპიზიციუმის სიდიდესზე	46
ვ. შავერდია. ინფრაწითელი დასხივების ზემოქმედება ფოტონიზოტროპიაზე ტრიფენილმეთანის (ტფმ) საღებავებში	50
ი. ნახუტაშვილი, ვ. მიმინიშვილი. მონოკრისტალური გერმანიუმის ურთიერთქმედება სხვადასხვა ტენიანობის ამიათან (I)	56
ვ. დელალუტაშვილი, ა. რჩელაშვილი, ლ. მოსულიშვილი. დნმ-ის გეოქიმიის შემცველობის გავლენა დნმ-ის Pb-თან შეკავშირების კონსტანტაზე	59
ვ. დელალუტაშვილი, ა. ბელოკობილსკი, ლ. მოსულიშვილი. მეტალთა იონების Spirulina platensis C-ფეოკოცინინთან მონათესაობის განსაზღვრა აბსორბციული გატიტრის მეთოდით	63
ბ. ოსციკო-შენდიკი, ი. რუჟილო. შერეულ მოძრავ ფაზიან აბსორბციულ თხევად ქრომატოგრაფიაში შეკავებითი მექანიზმის შესწავლა	71
ფ. ბროუზიკი, ო. ორლოვა, ი. ბროუზიკი, ი. ბროუზიკი. ეფექტურობის პარამეტრების უწყვეტციონალური კავშირები ქრომატოგრაფიული სეფტის ტევადობის კოეფიციენტთან	77
ვ. ასათიანი, მ. მამარდაშვილი, ი. ბაბუაძე, ნ. რაზმაძე, რ. თუშურაშვილი. ოქსო- და თიარასენიტების წყალხსნარებში ჰელიუმის არეში რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის შუალედური პროდუქტების შესწავლა	79
რ. თუშურაშვილი, მ. ფანჭიძე, ც. ბასილაძე, გ. მაჭარაძე, ნ. ცომაია. ენერჯის გადაცემის შიდა- და მოლეკულადაშორისი გზების წილის დადგენა გოგირდორგანულ ნაერთთა რადიოპროტექტორულ ქმედებაში	86

საქართველო
პარლამენტის
ბიბლიოთეკა



გ. მაისურაძე, ნ. გელაშვილი, დ. კეკელია, თ. შარაშენიძე, მ. ბურჯანაძე იზომეული ნარკების დაყოფა ეთერზეთებში გაზ-თხევადი ქრომატოგრაფიული მეთოდებით 88
 თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. აფციაური, თ. ბუთხუზი, მ. შარვაშიძე, პ-ტიპის ზეიშვილი მონოკრისტალის მისაღებად საჭირო კრიტიკული ტემპერატურის განსაზღვრა 91
 ი. სამაღაშვილი, ვ. ვარზაშვილი, თ. მაჩალაძე, თ. ფავლენიშვილი, მ. ცარაბოვი. თერმული დამუშავების გავლენის შესწავლა ზოგიერთი ფერიტის მეტასტაბილურ მდგომარეობაზე კალორიმეტრიული მეთოდით 95

ტექნოლოგია

თ. ფურცხვანიძე, ვ. ფირცხლაიშვილი. ორფაზიანი კოროზიამდელი 08X25F15C მარკის ფოლადის შედუღების ტექნოლოგია 103
 ი. ვიდილაშვილი, ვ. უშარაული, ლ. თოფურაძე, გ. ხიტირი, ნ. ხეცურიანი, რ. ახობაძე, ვ. თოფურია, ჟ. გოდერძიშვილი. საქართველოს სამრეწველო ნაერთების მაღალმდუღარე ფრაქციების კვლევა და მათი გამოყენების გზების ძიება 105
 ვ. გაფრინდაშვილი, ლ. ბალათურია, ც. სულაკაძე, ლ. წყალობაძე. ბადელიტის კონცენტრატის ქლორირება ტუტე ლითონების გამლღვალ მარილებში 114
 ვ. მოსიძე, ნ. ბარდაველიძე, დ. ქართველიშვილი, ც. ჭაოშვილი, ნ. მიქანაძე. მეთანოლის კატალიზური კონვერსია წყლის ორთქლით 120
 ა. დოლიძე, მ. ულენტი, ო. ლომთაძე, ი. მიქაძე. თხევადი რაკეტული საწვავის უტილიზაცია რუსეთის ყოფილ სამხედრო ბაზებზე საქართველოში 125
 ვ. ბენაშვილი, მ. არეშიძე, კ. ჩხეიძე, გ. ჭორბენაძე, ა. კანდელაკი, თ. უჩანგიშვილი. სამგორის ნაერთის ნავთ-გაზოილის ფრაქციის კატალიზური კრეკინგი კომპლექსური ცეოლითუმცევილი კატალიზატორების თანდასწრებით 129
 ნ. ჩიჩვიშვილი, მ. დგებუაძე, თ. გვეგენა, გ. ჭაფარიძე, ჯ. ქერქაძე. მინერალური კომპონენტების როლი ტყიბულის ნანშირის კატალიზური გათხევადების პროცესში 131

აკოლოგია

ს. უროტაძე, გ. ციციშვილი, დ. ჭიპაშვილი, ნ. ოსიპოვა, თ. ყვარნაძე. საქართველოს ზუნებრივი ცეოლითის - სკოლეციტის მოდიფიცირებული ფორმების თერმული თვისებები 137
 ს. უროტაძე, გ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი, თ. ყვარნაძე, ნ. ოსიპოვა. ლომონტოტემცევილი ქანით გამდიდრებულ ნიადაგზე მოყვანილი სამუქოდგომო ხორბლის მოსავლიანობა და თვისებები 145

მეცნიერების ისტორიიდან

ნ. ბალათურია, ა. დოლიძე, რ. ჩაგუნა. მომწამელელი სამუალებების გამოყენების ისტორიის შესწავლისათვის 149
 ნ. ქარქაშაძე, ა. დოლიძე. ქრისტეფორე არეშიძე - ქიმიური კატალიზის ფუძემდებელი საქართველოში 151
 ნ. ქარქაშაძე, გ. არეშიძე, ა. დოლიძე. ორგანული კატალიზის მეცნიერების განვითარება საქართველოში 159

მოკლე წერილები

ვ. გიორგიშვილი, ე. ელიზბარაშვილი, გ. ჭირაქაძე. 1,1'-ნაფთალზინის ამინოწარმოებულები 162

ველოცავთ!

СОДЕРЖАНИЕ



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Н. И. Цома, Л. Д. Лежава, Т. В. Чоговадзе, Э. Л. Котрикадзе, Ц. В. Какулия.*
Термическое превращение кремний- и германий-ацетиленовых карбонилсодержащих соединений 9
- Г. В. Цинцадзе, М. Г. Цктишвили, Н. Б. Жоржолани, И. А. Беishенадзе, Н. Д. Местиашили, М. Чурაдзе.* Комплексообразование гетероядерных цитратов типа $M^IVM^{III}Cit \cdot nH_2O$ в водных растворах 18
- М. Г. Кацитадзе, Л. И. Накаидзе, Т. В. Чоговадзе, Д. И. Гвенцадзе.* О синтезе и некоторых свойствах полиорганосилазасилоксана с трициклодецильным радикалом у атома кремния 20
- Н. Г. Игнаташвили, Г. В. Шанидзе, И. Н. Карцивадзе, Р. Г. Тушурашвили.* Влияние исходной концентрации и pH на процесс озонирования водных растворов фенола 25
- Р. В. Чедия, К. Д. Курцхалия, Н. К. Джалабадзе, А. Г. Микеладзе, А. В. Долидзе.* Нанесение карбидов молибдена и вольфрама на твердые носители с использованием органических реагентов 28

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- З. В. Робакидзе.* Количественное определение фармакологически активных алкалоидов барвинка малого, культивируемого в Грузии 30
- Э. Н. Элизбарашвили, И. В. Лагвилава, Г. Г. Чиракадзе.* Синтез флуоресцентных красителей в условиях межфазного катализа 38
- Л. Т. Таташвили, М. А. Степаншвили, А. В. Долидзе.* Влияние модифицирования природных цеолитов ионами железа на превращение циклогексанола 41

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- О. В. Гоголин, Р. Б. Джанелидзе, М. Р. Кацашвили, О. И. Бакрадзе, Т. С. Шенгелия, В. Ш. Эдилашвили.* Влияние материала контакта на величину максимума фотоэда в кристаллах GaSe 42
- В. Г. Шавердова.* Влияние ИК засветки на фотоанизотропию в трифенилметановых красителях 47
- И. Г. Нахуришвили, Э. Б. Миминошвили.* Взаимодействие монокристаллического германия с аммиаком различной степени влажности (I) 52
- Э. С. Геласуашвили, А. Н. Рчеулишвили, Л. М. Мосулишвили.* Влияние ГЦ-содержания ДНК на константы связывания Rb(II)-ДНК 59
- Э. С. Геласуашвили, А. И. Белокобыльский, Л. М. Мосулишвили.* Определение сродства ионов металлов с С-фикоцианином *Spirulina platensis* методом абсорбционного титрования 64
- Б. Осыцик-Мэндык, Я. К. Ружило.* Исследование механизма удерживания в адсорбционной жидкостной хроматографии со смешанной подвижной фазой 72
- Ф. И. Броучек, О. В. Орлова, Я. Ф. Броучек, И. Ф. Броучек.* Функциональные связи параметров эффективности с коэффициентом емкости хроматографической колонки 74
- Э. Э. Асатиани, М. И. Мамардашвили, И. Г. Бахтадзе, Н. А. Рахмадзе, Р. Г. Тушурашвили.* Изучение промежуточных продуктов радиационно-химического превращения водных растворов оксо- и тиоарсенидов в среде гелия 83
- Р. Г. Тушурашвили, М. В. Панчвидзе, Ц. М. Басиладзе, Г. П. Мачарадзе, Н. И. Цома.* Установление вклада внутри- и межмолекулярных путей передачи энергии в радиопротекторном поведении сероорганических соединений 84



- Г. В. Майсурадзе, Н. Э. Гелашвили, Д. В. Кекетия, Т. В. Шарашенидзе, М. Н. Бурджанадзе.* Разделение изомерных смесей в эвгенольных эфирах маслах методом газо-жидкостной хроматографии 89
- Т. Г. Андроникашвили, Л. Г. Аццоури, Т. В. Бутхузи, М. М. Шарашенидзе.* Определение критической температуры монокристаллов ZnO р-типа 94
- И. Дж. Самадашвили, В. С. Варсашвили, Т. Е. Мачаладзе, Т. А. Павленишвили, М. С. Царахов.* Изучение влияния термической обработки на метастабильное состояние некоторых ферритов калориметрическим методом 99

ТЕХНОЛОГИЯ

- Т. А. Пурцхванидзе, В. А. Пурцхалаишвили.* Технология сварки двухфазной коррозионностойкой стали марки 08Х25Г15С 100
- И. Л. Эдилашвили, Э. А. Ушараули, Л. Ф. Топуридзе, Г. Ш. Хитири, Н. Т. Хецуриати, Р. Н. Ахобадзе, Э. Н. Топурия, К. Г. Годердзишвили.* Изучение высококипящих фракций промышленных нефтей Грузии и поиски путей их использования 109
- В. Н. Гагриндашвили, Л. В. Багатурия, Ц. Г. Сулакадзе, Л. А. Цкалобадзе.* Хлорирование бадделитового концентрата в расплаве солей щелочных металлов 111
- В. П. Мосидзе, Н. Б. Бардавелидзе, Д. Г. Картвелишвили, Ц. Г. Джаошвили, Н. А. Миканадзе.* Каталитическая конверсия метанола водяным паром 116
- А. В. Долидзе, М. С. Жгенти, О. Г. Ломтадзе, И. И. Микадзе.* Утилизация жидкого ракетного топлива на бывших военных базах России в Грузии 125
- Е. М. Бенашвили, М. А. Арешидзе, К. И. Чхеидзе, Г. Ш. Джорбенадзе, А. Ш. Кандалаки, Т. Г. Учанеишвили.* Каталитический крекинг керосино-газойлевой фракции (самгорской нефти) в присутствии комплексных цеолитсодержащих катализаторов 126
- Н. Ш. Джиджейшвили, М. К. Дзебуадзе, Т. П. Гегенава, Г. Л. Джатаридзе, Ц. В. Керкадзе.* Роль минеральных компонентов в процессе каталитического ожигения ткибульского угля 133

ЭКОЛОГИЯ

- С. Л. Уротадзе, Г. В. Цицишвили, Д. С. Чипашвили, Н. А. Оситова, Т. К. Квернадзе.* Термические свойства модифицированных форм природного цеолита Грузии – сколецита 139
- С. Л. Уротадзе, Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Т. К. Квернадзе, Н. А. Оситова.* Урожайность и свойства озимой пшеницы, выращенной на почве, обогащенной ломонтиитсодержащей горной породой 141

ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ

- Н. Ш. Багатурия, А. В. Долидзе, Р. В. Чагунава.* Из истории применения отравляющих средств в Грузии 144
- Н. Г. Каркашадзе, А. В. Долидзе.* Христефор Арешидзе – основоположник химического катализа в Грузии 15
- Н. Г. Каркашадзе, Г. Х. Арешидзе, А. В. Долидзе.* Развитие науки об органическом катализе в Грузии 15

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- Э. А. Гиоргишвили, Э. Н. Элизбарашвили, Г. Г. Чиракадзе.* Аминопроизводные 1,1'-нафталазина 16
- Поздравляем!* 16

CONTENTS



INORGANIC AND ANALITIC CHEMISTRY

- N. Tsomaia, L. Lezhava, T. Chogovadze, E. Kotrikadze, Ts. Kakoulia.* Thermal Conversion of Silicon- and Germaniumacetylene Carbonylcontaining Compounds 14
- G. Tsintsadze, I. Beshkenadze, N. Mestiashvili, N. Zhorzholiani, M. Tskitishvili, M. Churadze.* Complex Formation of $M^I M^{II} \text{Cit} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ Type Heteronuclear Citrates in Water-Solution 18
- M. Katsitadze, L. Nakaidze, T. Chogovadze, D. Gventsadze.* The Synthesis and Research of Poliorganosilazasiloxans with Tricyclodeceny Group at Silicon Atoms 22
- N. Ignatashvili, G. Shanidze, I. Kartsivadze, R. Tushurashvili.* The Effect of pH and Initial Concentration on the Ozonization of Phenol Aqueous Solutions 25
- R. Chedia, K. Kurtskhalia, N. Jalabadze, A. Mikeladze, A. Dolidze.* Deposition of Molybdenum and Tungsten Carbides onto Solid Substrates using Organic Reagents 28

ORGANIC CHEMISTRY

- Z. Robakidze.* Quantitative Determination of Pharmacologically Active Alkaloids from *Vinca minor L.*, Cultivated in Georgia 34
- E. Elizbarashvili, I. Lagvilava, G. Chirakadze.* The Synthesis of Fluorescent Dyes under Phase Transfer Conditions 38
- L. Tatiashvili, M. Stepanishvili, A. Dolidze.* Influence of Modification of Natural Zeolites with Iron Ions on the Cyclohexanol Conversion 41

PHYSICAL CHEMISTRY

- O. Gogolin, R. Janelidze, M. Katsiashvili, O. Bakradze, T. Shengelia, V. Edilashvili.* The Maximum of Photovoltaic Spectra in GaSe as a Function of Contact Metal-GaSe Samples 46
- V. Shaverdova.* The Influence of IR Preillumination on Photoanisotropy of Trifenilmethane (TFM) Dyes 50
- I. Nakhutsrishvili, E. Miminoshvili.* The Interaction of Monocrystalline Germanium Liquid Ammonia 56
- E. Gelagutashvili, A. Rcheulishvili, L. Mosulishvili.* Effect of the DNA G-C Content upon Binding Constants of Pb(II)-DNA Complexes 57
- E. Gelagutashvili, A. Belokobilsky, L. Mosulishvili.* Determination of the Binding Affinities of Metal Ions to C-Phycocyanin *Spirulina Platensis* by Absorption Titration 61
- Barbara Ościk-Mendyk, Jan Kazimierz Rózyło.* Description of the Retention Mechanism in Liquid Adsorption Chromatography with Mixed Mobile Phase 65
- F. Broucek, O. Orlova, I. Broucek, J. Broucek.* Functional Dependence of Effection Parameters on the Chromatographic Column Capacity Coefficients 77
- E. Asatiani, M. Mamardashvili, . Bakhtadze, N. Razmadze, R. Tushurashvili.* An Investigation of Intermediate Products of Radiation-Chemical Transformation of Aqueous Solutions of Oxy- and Thioarsenates in Helium Media 83
- R. Tushurashvili, M. Panchvidze, Ts. Basiladze, G. Macharadze, N. Tsomaia.* Establishment of the Share of Intramolecular and Intermolecular Energy Transfer in the Radioprotective Effect of Organic Sulphur Compounds 87

- G. Maisuradze, N. Gelashvili, D. Kekelia, T. Sharashenidze, M. Burjanadze.* Gas-Liquid Chromatography Method for the Analysis of Eugenol and its Isomers 90
- T. Andronikashvili, L. Aptsiauri, T. Butkhuzi, M. Sharvashidze.* Determination of Critical Temperature in ZnO Monocrystal 94
- I. Samadashvili, V. Varazishvili, T. Machaladze, T. Pavlenishvili, M. Tsarakhov.* Study of Thermal Treatment Effect on Metastability of Some Ferrites by Means of Calorimetry 99

TECHNOLOGY

- T. Purtskhvanidze, V. Pirtskhalaishvili.* Welding Technology for Dual-Phase Corrosion Resistant Steel, Brand 08X25Г15С 104
- I. Edilashvili, E. Usharauli, L. Topuridze, G. Khitiri, N. Khetsuriani, R. Akhobadze, E. Topuria, K. Goderdzishvili.* Study of High-Boiling Fractions of Industrial Oils of Georgia and Search for the Ways of their Application 110
- V. Gaprindashvili, L. Bagaturia, Ts. Sulakadze, L. Tskalobadze.* Chlorination of a Baddelite Concentrate in the Melt of Alkali Salts 114
- V. Mosidze, N. Bardavelidze, D. Kartvelishvili, Ts. Jaoshvili, N. Mikanadze.* Catalytic Conversion of Methanol by Water Stream 121
- A. Dolidze, M. Zhgenti, O. Lomtadze, I. Mikadze.* Utilization of Liquid Rocket Fuel of the Soviet/Russian Former Military Bases in Georgia 122
- E. Benashvili, M. Areshidze, K. Cheidze, A. Kandelaki, T. Uchaneishvili, G. Dzhorbenadze.* The Catalyst Creaking of Kerosene Gas Oil Fraction (Samgori Oil) in the Presence of Complex Zeolite-Containing Catalysts 129
- N. Jijeishvili, M. Dgebuadze, T. Gegenava, G. Japaridze, D. Kerkadze.* Role of Mineral Components in the Catalytic Liquefaction Process of the Tkibuli Coal 134

ECOLOGY

- S. Urotadze, G. Tsitsishvili, D. Chipashvili, N. Osipova, T. Kvernadze.* Thermal Properties of the Modified Forms of Scolecite – Natural Zeolite of Georgian Origin 138
- S. Urotadze, G. Tsitsishvili, T. Andronikashvili, T. Kvernadze, N. Osipova.* Yield and Properties of Winter Wheat Grown on the Soil Enriched by Laumontite-Containing Rock 139

FROM THE HISTORY OF SCIENCE

- N. Baghaturia, A. Dolidze, R. Chagunava.* From the History of Toxic Substances 150
- N. Karkashadze, A. Dolidze.* Christefor Areshidze – the Founder of the Chemical Catalysis in Georgia 154
- N. Karkashadze, G. Areshidze, A. Dolidze.* Development of the Science of Organic Catalysis in Georgia 155

BRIEF REPORTS

- E. Giorgishvili, E. Elizbarashvili, G. Chirakadze.* Aminoderivatives of 1,1'-Naphthalazines 162
- Congradulate!* 163

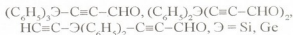


НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541,64:547,1'.128

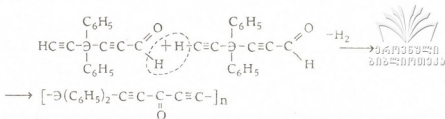
Н. И. ЦОМАЯ, Л. Д. ЛЕЖАВА, Т. В. ЧОГОВАДЗЕ,
Э. Л. КОТРИКАДЗЕ, Ц. В. КАКУЛИЯТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ КРЕМНИЙ- И ГЕРМАНИЙ-
АЦЕТИЛЕНОВЫХ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ

Нами были получены диальдегиды и дикетоны, содержащие в молекуле атом кремния (германия) и ацетиленовую связь [1]. Диальдегиды получены с выходами порядка 40%. Сравнительно невысокие выходы объясняются тем, что в процессе перегонки реакционной массы образуется большое количество смолистого темноокрашенного растворимого кубового остатка. По данным ИК-спектров этот продукт содержит тройные связи $C\equiv C$, $-OH$ и $C=O$ группы. Мы предположили, что он может образоваться двумя различными путями: термической реакцией дегидрополиконденсации [2] или полиприсоединением молекул карбонильного соединения. Для выяснения процесса образования и строения выделенных полимеров мы специально провели термическое превращение кремний- и германийацетиленовых альдегидов следующего строения:



Вещества нагревали в вакууме ($p=1$ мм рт. ст.) при $140-160^\circ C$ в течение нескольких часов.

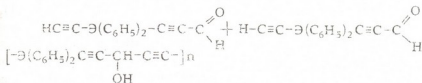
В случае $(C_6H_5)_3GeC\equiv C-CHO$ выделено соединение, в ИК-спектре которого присутствуют полосы поглощения при 2155 см^{-1} ($\nu C\equiv C$), при 1670 см^{-1} ($\nu C=O$), в области $3200-3600$ имеется широкая полоса поглощения, характерная для валентных колебаний OH -группы. Можно предположить, что при нагревании образуется циклическое переходное состояние, в котором осуществляется синхронный перенос электронов. В образовании циклического переходного состояния могут участвовать как шесть, так и четыре атома. В первом случае реакция протекает через образование неопределенного гликоля с последующей изомеризацией его в кетоспирт. Во втором случае сразу образуется соответствующий кетоспирт:



Э = Si, Ge.

Однако, ИК-спектры продуктов, полученных нагреванием соответствующих альдегидов, не содержат полосу поглощения при 1680 см^{-1} , характерную для валентных колебаний карбонильной группы, но имеют широкие полосы поглощения в области $3200\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ с двумя подмаксимумами, отвечающие валентным колебаниям ОН-группы. Тройная связь характеризуется наличием полосы поглощения при 2180 см^{-1} . Полосы при 3270 и 2040 см^{-1} доказывают присутствие терминальной ацетиленовой связи.

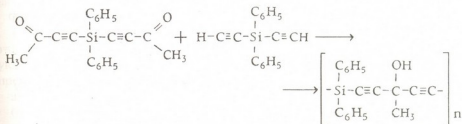
На основании проведенной идентификации можно предположить, что реакция протекает следующим образом:



Э = Si, Ge,

с образованием полиспиртов, один из которых был получен нами взаимодействием $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{CHO})_2$ с $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{CMgBr})_2$.

При перегонке дикетонов также отмечено образование полимерных продуктов. В этом случае можно предположить, что непрореагировавший в ходе реакции дифенилдиэтинилсилан или герман (взятый в избытке) реагирует с образующимся дикетоном при нагревании в процессе перегонки, давая соответствующий полиспирт следующего строения:



Возможно также, что образующийся в качестве побочного продукта монокетон вступает в автополиконденсацию:



Термолиз (C₆H₅)₃GeC≡C-CHO

0,5 г трифенилгермил-1-пропин-3-аля помещали в колбу, которую гре-
ли на силиконовой бане при 140-160°C (p=1 мм рт. ст.) в течение 2-х
часов. Затем реакционную массу растворяли в бензоле и высаживали
гексаном порошкообразный продукт. После переосаждения получено
0,92 г (выход 85%) бежевого порошка с T_{разм.} 120-130°C.

Найдено, %: C - 70,22; H - 4,67; Ge - 19,83.

Вычислено, %: C - 70,66; H - 4,52; Ge - 20,34.

для C₄₂H₃₂Ge₂O₂.

Термолиз (C₆H₅)₂Ge(C≡C-CHO)₂

0,6 г бис(пропин-1-аль-3)дифенилгермана нагревали в вакууме
(p=2 мм рт. ст.) при 120°C в течение 2-х часов, 140 - 2-х и 160°C - еще 2
часа, растворяли в бензоле и высаживали гексаном порошок коричне-
вого цвета. После переохлаждения получено 0,42 г (выход 83%) полимера
с T_{разм.} 130-155°C.

Найдено, %: C - 64,94; H - 3,63; Ge - 21,80.

Вычислено, %: C - 65,73; H - 4,27; Ge - 22,48

для C₁₈H₁₂GeO₂.

Аналогично провели термолиз (C₆H₅)₂Si(C≡C-CHO)₂.

Термическое превращение HC≡C-Si(C₆H₅)₂-C≡C-CHO

0,2 г альдегида нагревали в колбе, при 140-160°C (p=3 мм рт. ст.) в
течение 2-х часов. Затем растворяли в бензоле и высаживали гексаном.
После двухкратного переосаждения получено 0,16 г (выход 84%) темно-
бежевого порошка с T_{разм.} 120-141°C.

Найдено, %: C - 78,42; H - 4,64; Ge - 10,79.

Вычислено, %: C - 78,10; H - 4,84; Ge - 10,56

для C₁₇H₁₂SiO.

Взаимодействие (C₆H₅)₂Si(C≡C-COCH₃)₂ с (C₆H₅)₂Si(C≡CH)₂

0,3 г diketона и 0,22 г дифенилдиэтинилсилана нагревали в токе арго-
на при 120°C 2 часа, 140°C - 4 часа (p=1 мм рт. ст.). Из бензольного
раствора гексаном высаживали порошок светло-коричневого цвета.
Выход 0,18 г (69%). T_{разм.} 140-158°C.

Найдено, %: C - 78,78; H - 5,14; Si - 10,23.

Вычислено, %: C - 79,25; H - 5,43; Si - 10,16

для C₁₈H₁₄SiO.

Термолиз (C₆H₅)₃SiC≡C-COOH

1,5 г трифенилсилилпропионовой кислоты нагревали в вакууме
(p=1 мм рт. ст.) при 150-160°C 1 час (а), 2 часа (б), 5 часов (в). Реакцион-
ную массу растворяли в бензоле и титрованием 0,1 N раствором NaOH
определяли кислотное число.

а) кислотное число равно 8,3

б) кислотное число равно 2,3

в) кислотное число равно 1,7

Продукт, полученный после пяти часов нагревания, представлял
собой (C₆H₅)₃SiC≡C-C≡C-Si(C₆H₅)₃ (выход 82%).

Термолиз $(C_6H_5)_2Si(C\equiv C-COOH)_2$

Опыт проводили аналогично вышеописанному. После **пяти часов** нагревания получен полимер $[-Si(C_6H_5)_2C\equiv C-C\equiv C-]_n$ с **Т** $130-155^\circ C$ (выход 90%).

Найдено, %: C - 82,47; H - 5,20; Si - 12,33.

Вычислено, %: C - 81,50; H - 5,74; Si - 11,73

для $C_{16}H_{10}Si$.

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Поступило 17.06.2002

ნ. ცომაია, ლ. ლეჟავა, თ. ჩოგოვაძე, ე. კოტრიკაძე, ც. კაკოულია აცეტილენური სილიციუმ- და გერმანიუმ-კარბონილ-ჯგუფი ნაერთების თერმული გარდაქმნა

რეზიუმე

ჩატარებულია აცეტილენური რიგის სილიციუმ- და გერმანიუმ-მემცველი ალდეჰიდების, კეტონების და მჟავების თერმული გარდაქმნა. რეაქციას ატარებენ ვაკუუმში $140-160^\circ C$ ტემპერატურაზე რამდენიმე საათის განმავლობაში. შესწავლილია როგორც სილიციუმ- და გერმანიუმ-მემცველი აცეტილენური მონოალდეჰიდები, დიალდეჰიდები და დიკეტონები, ასევე ალდეჰიდი, რომელიც შეიცავს ერთ კიდურა აცეტილენურ ჯგუფს. თერმულ გარდაქმნის შედეგად პოლიმერთების რეაქციის საშუალებით მიღებულია შესაბამისი პოლიმერები. დადგენილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს უპირატესად ექვსწევრიანი შუალედური პროდუქტის წარმოქმნით. მიღებული პოლიმერების აგებულება და შედგენილობა დადგენილია ელემენტური ანალიზისა და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის გამოყენებით. მიღებული პოლიმერები კარგად იხსნებიან ორგანულ გამხსნელებში. მათი მოლეკულური მასები $\sim 3000-3500$. აცეტილენური რიგის სილიციუმ-მემცველი მჟავების თერმული გარდაქმნის დროს ადგილი აქვს მათ დეკარბოქსილირებას.

N. TSOMAIA, L. LEZHAVA, T. CHOGOVDZE, E. KOTRIKADZE,
TS. KAKOULIA

THERMAL CONVERSION OF SILICON- AND GERMANIUMACETYLENE CARBONYLCONTAINING COMPOUNDS

Summary

Thermal conversion of silicon- and germaniumacetylene aldehydes, ketones and acids was studied. The reaction was carried out in vacuum at $140-160^\circ C$ during several hours. As a result the corresponding polymers and polyalcohols were obtained. The structure of the obtained compounds was proved by the element analysis and IR-spectra data. The obtained polymers are dissolved in most organic solvents; they have the molecular masses from 3000 to 3500.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Лулева Л. К., Лежава Л. Д., Коршак В. В., Сладков А. И. Изв. АН СССР, серия хим., 1975, т. 8, с. 1890.
2. Лулева Л. К. Канд. дисс. М., 1970.

ბ. ცინცაძე, მ. ცჰიტინიშვილი, ნ. ჟორჟოლიანი, ი. ბეზუკინაძე,
ნ. მუსტიაშვილი, მ. ჟურაძე

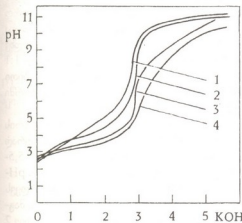
**M^IM^{II}Cit·nH₂O ტიპის ჰეპტამოტირთვული ციტრატების
კომპლექსფარმოქმნა წყალხსნარში**

როგორც ლიტერატურიდანაა [1] ცნობილი სხვადასხვა ლითონთან შეყვანილი ტიპის კომპლექსნაერთების წარმოქმნა შეუძლიათ ისეთ ორგანულ ნაერთებს, რომელთა მოლეკულაში გვაქვს მრავალი დონორული ჯგუფი, ანდა პოლიდენტატურ ლიგანდს. სწორედ ოქსიმჟებები გამოირჩევიან თავისი აგებულების უდიდესი მრავალფეროვნებით. დონორთა რიცხვითა და მათი ურთიერთგანლაგებით ისინი წარმოადგენენ უნივერსალურ რეაგენტებს ხსნარებში ხსენებული ტიპის ნაერთების წარმოქმნაში. ოქსიმჟების ერთერთი წარმომადგენელი - ლიმონის მჟავა - შეიცავს 3 კარბოქსილისა და ერთ OH ჯგუფს. H₄Cit(H₄L)-ის კრისტალური სტრუქტურის [2] შესწავლის შედეგად აღმოჩნდა, რომ ეს ჯგუფები ჩართული არიან შიდა- და მოლეკულათშორისო წყალბადურ ბმებში. ლიმონის მჟავასთან ლითონთა იონების ბმის ხასიათის შესახებ ლიტერატურული მონაცემები საკმაოდ ფართოა და ურთიერთსაწინააღმდეგოა [3-10].

სამუშაოს მიზანი იყო ხსნარების ფიზიკურ-ქიმიური ანალიზის საშუალებით [11] დაგვედგინა ხსნარში წარმოქმნილი კომპლექსნაერთების არსებობა და შედგენილობა. ამისთვის გამოვიყენეთ pH - პოტენციომეტრული ტიტრების მეთოდი - სისტემა M^I+M^{II}+H₄Cit, სადაც M^I და M^{II} ცვალებადია (Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺), იტიტრებოდა ~0,1N KOH-ით წყალხსნარში. ლითონთა მარილებისა და ლიმონის მჟავას კონცენტრაცია ერთნაირი იყო 5·10⁻³ მოლი/ლ, ე. ი. გვექონდა შეფარდება

M^I:M^{II}:H₄Cit=1:1:1; μ = 0,1 (KNO₃). იმავე პირობებში გატიტრული იყო ცალკე სისტემები: H₄Cit; M^I+H₄Cit და M^{II}+H₄Cit; t = 25°C. მიღებული შედეგების საფუძველზე ავაგეთ ტიტრის მრუდები დიაგრამაზე pH-KOH-ის ექვივალენტისაგან. მაგალითისათვის განვიხილოთ ნახაზზე მოცემული H₄Cit; Co²⁺+H₄Cit; Mg²⁺+H₄Cit და Co²⁺+Mg²⁺+H₄Cit სისტემების ტიტრის მრუდები.

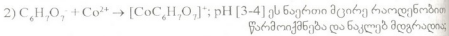
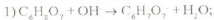
ლიმონის მჟავას ტიტრის მრუდზე (მრუდი 1), რომელიც იწყება pH 2,45-ზე, დაფიქსირებულია ნახტომი KOH-ის ~2,75 ექვივალენტის დროს. ნახტომი მთავრდება pH 9,5-ზე ტუტის საში ექვივალენტ-



სურ. 1. პოტენციომეტრული ტიტრების მრუდები: 1 - H₄Cit; 2 - Mg²⁺+H₄Cit; 3 - Co²⁺+H₄Cit; 4 - Co²⁺+Mg²⁺+H₄Cit. C_{Co}=C_{Mg}=C_{H₄Cit}=5·10⁻³ მოლი/ლ; t=25°C; μ=0,1 (KNO₃)

ტის დახარჯვის შემდეგ იგი შეესაბამება კარბოქსილის ჯგუფების პროტონის ნეიტრალიზაციას (K_2HCit), ტუტის 4 ექვივალენტის დახარჯვისას $pH \approx 11$ -ზე მთავარდება ლიმონის მჟავას გატიტვრა და pH თითქმის მუდმივი რჩება. უნდა ვიფიქსირებოდეთ ამ დროს ადგილი აქვს OH ჯგუფის წყალბადის განეიტრალებასაც და წარმოიქმნება K_2Cit ნაერთი.

ლიმონის მჟავაზე კობალტის იონების ექვიმოლარული რაოდენობით დამატებისას და ამ სისტემის KOH -ით გატიტვრისას (მრუდი 3) საწყისი pH ოდნავ მაღლა იწევს (pH 2,74). დასაწყისში ტიტრის მრუდი ტუტის 0,5 ექვივალენტის დამატებისას კვეთს 1 მრუდს, ხოლო შემდეგ მთლიანად ლიმონის მჟავას მრუდის ქვევითაა გადასაცვლებული. ეს იმაზე მიუთითებს, რომ კობალტის იონები ურთიერთქმედებენ H_4Cit -ის $COOH$ ჯგუფის პროტონთან. 1 და 3 მრუდები pH -ის გაზრდასთან ერთად თანდათან შორდებიან ერთმანეთს. ტუტის ~3 ექვივალენტის დახარჯვისას მე-3 მრუდზე ადგილი აქვს ნახტომს (pH 5-7,5). ნეიტრალურ არეში ეს მრუდები ისევ სცილდებიან ერთმანეთს. pH -ის შემცირება გვიჩვენებს, რომ ადგილი აქვს კომპლექსწარმოქმნას და H^+ -ის გამოყოფას. რეაქციის მიმდინარეობა ასე შეიძლება გამოიხატოს:



$pH > 8$ -ზე წარმოიქმნება Cit^{4-} ანიონი, რომელიც იერთებს Co^{2+} -ის მეორე იონს და წარმოქმნის ნაერთს შეფარდებით $Co^{2+} : H_4Cit = 2:1$.

ამრიგად კობალტის მონოციტრატის წარმოქმნისას თავისუფლდება წყალბადის ~2 გ. იონი.

ლიმონის მჟავაზე მაგნიუმის იონების ექვიმოლარული რაოდენობით დამატებისას და მისი KOH -ით გატიტვრისას (მრუდი 2) საწყისი pH კიდევ უფრო მაღლა მდებარეობს (2,82), რაც, ალბათ, გამოწვეულია იმით, რომ Mg^{2+} კობალტთან შედარებით უფრო ტუტე ლითონია. $Mg^{2+} + H_4Cit$ -ის ტიტრის მრუდი $Co^{2+} + H_4Cit$ -ის მსგავსად ზემოთაა და 1 ექვივალენტის დახარჯვისას კვეთს H_4Cit -ის მრუდს და საკმაოდ დაბლა იწევს. მრუდზე მკვეთრი ნახტომი 6-9 ფარგლებშია. ამ დროს წარმოიქმნება მაგნიუმის ციტრეტი 1:1 შეფარდებით. აქაც კობალტის მსგავსად ხდება კარბოქსილის ჯგუფთა თანდათანობითი განეიტრალება და ანალოგიური ნაერთების წარმოქმნა. მათი არსებობა ხსნარში დადასტურებულია და გამოთვლილია მათი მდგრადობის მუდმივები [12].

კობალტი-მაგნიუმი-ლიმონის მჟავა სისტემის (შეფარდება 1:1:1) ტიტრის მრუდის (მრუდი 4) განხილვიდან ჩანს, რომ იგი $Co^{2+} + H_4Cit$ -ის მრუდის პარალელურად მიდის, იწყება რა უფრო დაბალ pH -ზე (2,5). ამ მრუდს პატარა ნახტომი აქვს ~5-5,5-ის ფარგლებში. ამ დროს, ალბათ, ხდება კობალტის მონოციტრატის წარმოქმნა. pH -ის შემდგომი გაზრდისას მრუდი ქვევით იწევს და pH 9-დან პარალელურად გასდევს მე-3 მრუდს, რაც 1:1:1 ნაერთის წარმოქმნას გვიჩვენებს. აქ ნახტომი არა გვაქვს, მაგრამ pH -ის დაწვევა ნიშნავს წყალბად იონის გამოყოფას, ე. ი. თავისუფლდება კიდევ 2 გ. იონი წყალბადი და მის ადგილს იკავებს მაგნიუმის იონი, რაც 5 ექვივალენტს შეესაბამება და მთავარდება pH 10-ზე. ამ დროს ლიმონის მჟავას ოთხივე წყალბადიონი განეიტრალებულია Co^{2+} -სა და Mg^{2+} -ის მიერ. ნაერთის წარმოქმნა შემდეგ საფუძვრებად მიმდინარეობს:

- 1) $C_6H_7O_7 + OH \rightarrow C_6H_7O_7^- + H_2O$;
- 2) $C_6H_7O_7 + Co^{2+} \rightarrow [CoC_6H_7O_7]^+$ (pH 2-3);
- 3) $[CoC_6H_7O_7]^+ + OH \rightarrow [CoC_6H_6O_7] + H_2O$ (pH 4-6);
- 4) $[CoC_6H_6O_7] + OH^- \rightarrow [CoC_6H_5O_7] + H_2O$;
- 5) $[CoC_6H_5O_7] + Mg^{2+} \rightarrow [CoMgC_6H_5O_7]^+$ (pH 6-7);
- 6) $[CoMgC_6H_5O_7]^+ + OH^- \rightarrow [CoMgC_6H_4O_7] + H_2O$ (pH 8-10).

აქ მიმდინარე პროცესების შედეგად სულ გამოიყოფა 4 გ/იონი წყალბადი.

ანალოგიური მრუდები წარმოიქმნება $M^I + H_4Cit$, $M^{II} + H_4Cit$ და $M^I + M^{II} + H_4Cit$ სისტემების გატიტრის დროსაც.

თუ შევაჯამებთ $M^I M^{II} Cit$ (M^I და M^{II} - Mg^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} ურთიერთშენაცვლებით) ტიპის ნაერთთა KOH-ით ტიტრის შედეგად მიღებულ შედეგებს დაერწმუნდებით, რომ ტიტრის მრუდების ერთმანეთის მიმართ განლაგება მიუთითებს ორმაგ და სამმაგ სისტემებში ყველა კომპონენტის ურთიერთქმედებას და შესაბამისი ნაერთის წარმოქმნას 1:1:1 ტიპის ნაერთებში H_4Cit ოთხდენტატურია ($3COOH$ და ერთი OH ჯგუფის ხარჯზე). ლითონთა ჩანაცვლება ყველა შემთხვევაში თანმიმდევრულია: 1) როგორც წესი pH 4-5,5-ზე და KOH-ის 3 ექვ.-ის დახარჯვის შედეგად წარმოიქმნება $M^I:H_4Cit = 1:1$ ნაერთი, სადაც M^I - არის Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} (ერთი მათგანი); 2) შემდეგ pH > 8-ზე წარმოიქმნება ნაერთი $M^I:M^{II}:H_4Cit = 1:1:1$ შეფარდებით, სადაც შიგა კომპლექსში ერთვება სხვა ლითონები - აქ უკვე მონაწილეობას იღებს მესამე $COOH$ და OH ჯგუფები.

უნდა აღინიშნოს, რომ რაც უფრო მეტად განიცდის ლითონი ჰიდროლოზს, მით უფრო ადვილად წარმოქმნის იგი ნაერთს OH ჯგუფთან ტუტე არეში და ეს ლითონები უკავშირდებიან ლიმონის მჟავას, როგორც მეორადი (M^{II}) ლითონები. ლითონის ორი იონის $M^I + M^{II}$ დაკავშირებისას მაქსიმალურადაა გამოყენებული ლიმონის მჟავას დენტატურობა. ლითონთა დარჩენილი თავისუფალი ადგილები, ალბათ, დაკავშირებულია წყლის მოლეკულებით, რომელთა დისოციაციისას ტუტე არეში შესაძლებელია წარმოიქმნას დამატებით ბმები OH ჯგუფის ხარჯზე, რასაც მიეყვართ ხელა-ტური მდგრადობის გაზარდისავე. მეორე ლითონის იონის შესვლა კომპლექსში უფრო სწრაფად ხდება, ვიდრე პირველი ლითონის იონისა.

თუ განვიხილავთ თითოეული ლითონის დამოკიდებულებას სხვა ლითონებთან 1:1:1 ნაერთის წარმოქმნისას მივიღებთ გარკვეულ სურათს, რომლისგან გამომდინარე შეიძლება დაიწეროს 1:1 და 1:1:1 ნაერთების შემდეგი შედგენილობა.

ცხრილი 1

$M^I:M^{II}:H_4Cit$ სისტემის შედგენილობა (ლითონები ყველგან ორვალენტანია)

1:1	სერთო ლითონის იონი	1:1:1
-	Cu	Co, Fe, Mn, Zn, Mg
Cu	Co	Fe, Mn, Zn, Mg
Cu, Co	Fe	Mn, Zn, Mg
Cu, Co, Fe	Zn	Mn, Mg
Cu, Co, Fe, Zn	Mn	Mg
Cu, Co, Fe, Mn, Zn	Mg	-

ამრიგად, ჩატარებული ექსპერიმენტის საფუძველზე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ კომპლექსწარმოქმნა სისტემაში ლითონი - ლითონი - ლიმონის მჟავა (1:1:1 შეფარ-

დებისას) მიმდინარეობს შკაევა არეში ერთი ლითონის იონების ურთიერთქმედების ხარჯზე COOH-ორ ჯგუფად წარმოქმნით, ხოლო ნეიტრალურ და ტუტე არეში მეორე ლითონის ურთიერთქმედებით შესაძლოა COOH და OH ჯგუფების ხარჯზე დასრულდება 1:1:1 ნაერთი. ხსნარში კომპლექსწარმოქმნისას მიიღება შემდეგი ტიპის ნაერთები: $[M^I H_3 Cit]^+$ (pH 2-3); $[M^I H_2 Cit]^+$ (pH 4-6); $[M^I M^{II} H Cit]^+$ (pH 6-7); $[M^I M^{II} Cit]^+$ (pH 8-10), სადაც ლითონებია Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} .

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

შემოსულია 24.09.2001

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

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ГЕТЕРОЯДЕРНЫХ ЦИТРАТОВ ТИПА $M^I M^{II} Cit \cdot nH_2O$ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Резюме

Физико-химическим анализом растворов установлено существование образующихся в воде комплексных соединений и их состав для следующих систем $M^I : M^{II} : H_4 Cit$, где $H_4 Cit$ - лимонная кислота; M^I и M^{II} взаимозаменяемые металлы Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} . Установлено образование комплексов следующих типов (последовательно): $[M^I H_3 Cit]^-$ (pH 2-3); $[M^I H_2 Cit]^-$ (pH 4-6); $[M^I M^{II} H Cit]^-$ (pH 6-7); $[M^I M^{II} Cit]^-$ (pH 8-10). Исходя из природы металлов, дана схема образования соединений типа 1:1 и 1:1:1.

G. TSINTSADZE, I. BESHKENADZE, N. MESTIASHVILI,
N. ZHORZHOLIANI, M. TSKITISHVILI, M. CHURADZE

COMPLEX FORMATION OF $M^I M^{II} Cit \cdot nH_2O$ TYPE HETERONUCLEAR CITRATES IN WATER-SOLUTION

Summary

By means of physico-chemical analysis of solutions the existence and composition of complexes formed in solutions is established for the following systems: $Me^I : Me^{II} : H_4 Cit$, where Me^I and Me^{II} are Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} interchangeably; $H_4 Cit$ is citric acid.

The formation of the following types of compounds is established: $[M^I H_3 Cit]^-$ (pH 2-3); $[M^I H_2 Cit]^-$ (pH 4-6); $[M^I M^{II} H Cit]^-$ (pH 6-7) and $[M^I M^{II} Cit]^-$ (pH 8-10) according to the metal nature. The scheme of 1:1 and 1:1:1 compounds formation is given.



1. *И. В. Пятницкий*. Успехи химии, 1963, т. 32, 1, с. 93.
2. *J. P. Hubker, J. A. Minkin, A. L. Batterbou*. Acta crystallog. Sert, 1969, v. 25, 6, p. 1066.
3. *M. B. Bobtelsky, J. Jordan*. J. Amer. Chem. Soc., 1945, v. 67, p. 1824.
4. *R. C. Warner, J. Weber*. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 5086.
5. *H. Reihlen*. Z. Anorg. Chem., 1948, v. 257, p. 348.
6. *J. W. Wark*. J. Chem. Soc., 1924, v. 125, p. 2004.
7. *Г. И. Попов*. Укр. хим. ж., 1951, т. 17, с. 597.
8. *Дж. Шуберт*. Сб. статей: Ионный обмен, М.: Мир, 1951, с. 175.
9. *R. W. Perry, F. W. Dabois*. J. Amer. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 3749.
10. *О. Д. Талалаева, А. С. Тухонов*. ЖОХ, 1953, т. 23, с. 2067.
11. *А. Я. Физалков*. Укр. хим. ж., 1953, т. 19, с. 587.
12. *Pearce Kevin N*. Austral J. Chem., 1980, v. 83, N7, p. 1511 (РЖХ 1981, 8(1), с. 11).

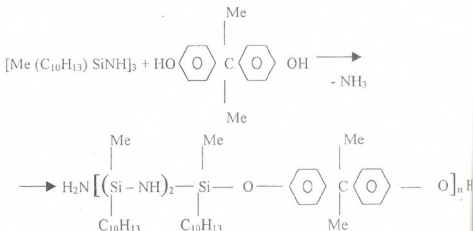
УДК 574.245.661.621.83

М. Г. КАЦИТАДЗЕ, Л. И. НАКАИДЗЕ, Т. В. ЧОГОВАДЗЕ,
Д. И. ГВЕНЦАДЗЕ

**О СИНТЕЗЕ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ
ПОЛИОРГАНОСИЛАЗАСИЛОКСАНА С
ТРИЦИКЛОДЕЦЕНИЛЬНЫМ РАДИКАЛОМ У АТОМА
КРЕМНИЯ**

В литературе [1-3] описано множество полиорганосилазасилоксиариленов и полиорганосилазасилоксанов с разными органическими радикалами у атома кремния, полученных взаимодействием различных органоцикло-силазанов с ароматическими и кремнийорганическими диолами. Синтези- рованные полимеры имеют довольно высокие молекулярные массы и харак- теризуются улучшенными физико-механическими свойствами. Сравни- тельно мала информация [4, 5] об аналогичных полимерах с трициклодеце- нильными радикалами у атома кремния. Указанные соединения, на наш взгляд, могут иметь значительный теоретический и практический интерес. Трициклодеценильный радикал, стоящий у атома кремния, придает полиор- ганосилазаоксанам некую ненасыщенность, за счет чего они могут прини- мать участие при дальнейшей переработке их в изделия.

С этой целью нами проведена полимеризационная конденсация 1,3,5- триметил - 1,3,5-трис (трициклодеценил)циклотрисилазана [6] с 4,4' - диок- сидифенилпропаном, которую проводили в блоке при мольном соотноше- нии циклодиол 1:1 до полного прекращения выделения аммиака. Полимери- зационная конденсация протекает по схеме:



Синтезированный сополимер – порошкообразное вещество янтарного цвета, хорошо растворимое в апротонных растворителях.

В ИК – спектрах сополимера обнаружены полосы поглощения при $1000-923 \text{ см}^{-1}$, характерные для связи Si-N-Si, а также полосы поглощения при 998 см^{-1} – для Si-O-C – арил связей.

Синтезированный сополимер содержит в основной цепи как гибкие силоксановые и силазановые фрагменты, так и жесткие ароматические группировки. Сочетание различных структурных элементов в сополимерах должно было отразиться на физико-химических показателях этого сополимера и прежде всего на термомеханических свойствах.

Данные ТГА показывают, что при температуре 400°C сополимер имеет потери массы не выше 2% (рис.1), температура стеклования – $t_g = + 60^\circ\text{C}$ (рис. 2).

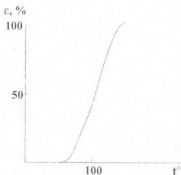
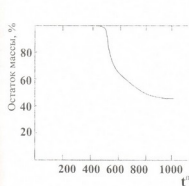


Рис. 1. Кривая ТГА сополимера Рис. 2. Термомеханическая кривая сополимера

Определенный интерес представляло проведение исследования целесообразности применения синтезированного нами сополимера в композиционных материалах, используемых в узлах трения, подверженных недоступным вибрационным нагрузкам, порождающимся при повышении температуры.

В лаборатории динамической прочности и трения Института механики машин Академии наук Грузии были проведены испытания на основе композиционных материалов, включающих синтезированный нами сополимер. Была разработана программа динамических испытаний указанных деталей.

Из порошка вышеуказанного продукта и полипропилена были изготовлены детали в виде подшипников скольжения с различным содержанием исследуемого материала.

При введении в композицию сополимера в количестве менее 5%, влияние температуры в пределах от 60° и чуть выше на демпфирующие свойства подшипников, практически не обнаружено. А при увеличении доли сополимера в пределах от 5 – до 10%, выше 60°C проявляется существенное снижение вибрации подшипников.

Исследования показали, что указанные детали скольжения при нагреве, как в процессе эксплуатации, так и при их принудительном нагреве, прояв-

ляют демпфирующие свойства, обеспечивающие уменьшение вибрации вращающихся элементов в 2-3 раза.

Проведенные испытания позволяют сделать заключение о различности применения указанного полиорганосилазана (и его аналогов) в композиционных материалах, используемых в узлах трения, подверженных недопустимым вибрационным нагрузкам, при повышении температуры, вызванных различными критическими режимами работы.

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

Поступило 07.09.2002

მ. კაციტაძე, ლ. ნაკაიძე, თ. ჩოგოვაძე, ლ. გვენცაძე

**ტრიციკლოდეცენილის რადიკალის ზემოქმედებით
პოლიორგანოსილაზასილოქსანის სინთეზი და კვლევა**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია ჩვენს მიერ სინთეზირებული ტრიციკლოდეცენილის რადიკალის შემცველი პოლიორგანოსილაზასილოქსანის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ აღნიშნული თანაპოლიმერის შემცველი კომპოზიციური მასალები შეიძლება გამოყენებული იქნას, როგორც მადემფირებელი საშუალებები.

M. KATSITADZE, L. NAKAIDZE, T. CHOGOVDZE,
D. GVENTSADZE

**THE SYNTHESIS AND RESEARCH OF
POLIORGANOSILAZASILOXANS WITH TRICYCLODECENYL
GROUP AT SILICON ATOMS**

S u m m a r y

The physical and chemical properties of poliorganosilazasiloxans with tricyclodecenyly group at silicon atoms were studied. The study showed, that materials containing the above mentioned poliorganosilazasiloxans are characterized by damping features and it is reasonable to use them in friction units.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Андрианов К.А., Лекишвили Н.Г., Ногайдели А.И., Котрелев Г.В., Ткешелашвили Р.Ш. Высокомолек. соед., 1974, т.16Б, 7, с. 497-501.
2. Андрианов К.А., Ногайдели А.И., Павлова С.П., Журавлёва И.В., Толчинский Ю.И. Котрелев Г.В. Сообщения АН ГССР, 1975, т. 78, 1, с. 97-100.
3. Жданов А.А., Тебенева Н.А., Лекишвили Н.Г., Котрелев Г.В. Высокомолек. соед. 1983, т. 25Б, 6, с. 431-433.
4. Кацитадзе М.Г., Накаидзе Л.И., Казакова В.В., Лекишвили Н.Г., Хананашвили Л.М. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1989, т. 15, 3, с. 171-175.
5. Лекишвили Н.Г., Кацитадзе М.Г., Накаидзе Л.И., Хананашвили Л.М. Сообщения АН ГССР, 1995, т. 152, 3, с. 529-531.
6. Кацитадзе М.Г., Казакова В.В., Накаидзе Л.И., Жданов А.А., Хананашвили Л.М. Известия АН СССР, 1988, 3, с. 633-665.



ნ. იზნატაშვილი, ბ. შანიძე, ი. ჰარცივაძე, თ. თუშუაშვილი

ფენოლის წყალხსნარების ოზონირების პროცესზე ხსნარის pH-სა და საწყისი კონცენტრაციის გავლენა

ფენოლთან ოზონის ურთიერთქმედების კინეტიკისა და მექანიზმის შესწავლა მნიშვნელოვან როლს თამაშობს ბუნებრივი და ჩამდინარე წყლებში ფენოლის დაქანგვის პროცესებში.

ამის გათვალისწინებით წარმოდგენილ ნაშრომში შესწავლილია ხსნარის pH-სა და ფენოლის საწყისი კონცენტრაციის გავლენა ფენოლის ოზონით დაქანგვის სიჩქარეზე, როგორც ცნობილია, სისტემაში აირი-სითხე რეაქცია ფენოლსა და ოზონს შორის მიმდინარეობს აირსა და სითხის გამოყოფ ზედაპირზე და მიეკუთვნება ფსევდობირველი რიგის სწრაფ რეაქციას [1].

ექსპერიმენტული ნაწილი

ექსპერიმენტული მეთოდი, ძირითადად, აღწერილია ნაშრომში [1]. აქ მხოლოდ უნდა აღინიშნოს, რომ წინამდებარე ნაშრომში გამოყენებულია ოზონშემცველი ჰერის ბარბოტაჟული მეთოდი უძრავ სითხეში. ფენოლის კონცენტრაცია ისაზღვრებოდა ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდით 4-ამინონანტიპირინის გამოყენებით. ხსნარის pH-ის ცვლილება ხორციელდებოდა ბუფერული ხსნარის დამატებით ($1,15 \text{ M KH}_2\text{PO}_4$ -ს $1/15 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4$ ხსნარების ნარევი). ოზონის კონცენტრაცია ოზონ-ჰერის ნარევი შეადგენდა $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ, ნარევის ნაკადის სიჩქარე კი ~ 200 მლ/წთ.

შედეგები და მათი განხილვა

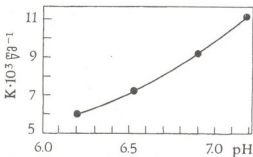
აღრინდელმა ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, რომ წყალხსნარებში ფენოლის ოზონით დაქანგვის სიჩქარე დამოკიდებულია ხსნარის pH-ის მნიშვნელობაზე [1]. ეს დასკვნა pH-ის ორი მნიშვნელობის (6,2 და 6,7) საფუძველზე იყო გაკეთებული. მიზანშეწონილად მივიჩნიეთ უფრო დაწვრილებით შეგვესწავლა ეს ფაქტორი.

ფენოლის გარდაქმნის კინეტიკური მრუდი წარმოადგენს წრფეს (თუ ფენოლის გარდაქმნის ხარისხი $< 40\%$), რაც შეესაბამება ფორმალური კინეტიკის პირველ რიგს ფენოლის მიმართ და შეგვიძლია აღვწეროთ განტოლებით:

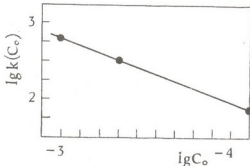
$$\lg(C_0/C) = k(\text{pH}, C_0) \cdot t,$$

სადაც $k(\text{pH}, C_0)$ ფენოლის ოზონით დაქანგვის რეაქციის ფსევდო კონსტანტაა, C_0 და C - ფენოლის კონცენტრაცია შესაბამისად ექსპერიმენტის საწყის და დროის მოცემულ მომენტში.

თუ ჩავთვლით, რომ pH-ის მნიშვნელობა ოზონის ხსნადობაზე არ ახდენს გავლენას, შეგვიძლია შევისწავლოთ მხოლოდ pH-ის გავლენა ფენოლის გარდაქმნის სიჩქარეზე. მოდელური ხსნარების ($C_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ მოლ/ლ) ოზონირების კინეტიკის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ იცვლება წრფეების დახრის კუთხე და შესაბამისად ფსევდოკონსტანტის მნიშვნელობა. pH-ის მნიშვნელობის ცვლილება 6,2-დან 7,2-მდე იწვევს კონსტანტის გაზრდას $\sim 1,8$ -ჯერ (სურ. 1).



სურ. 1. ხსნარის pH-ის გავლენა ფენოლის ოზონირების რეაქციის სიჩქარის კონსტანტაზე



სურ. 2. ოზონით ფენოლის დაჟანგვის კონსტანტის $k(C_0)$ დამოკიდებულება ფენოლის საწყის კონცენტრაციაზე (C_0)

ამიტომ დასმული საკითხი შეეისწავლეთ ფენოლის შემცველ ბუნებრივ წყალ-ხსნარებში ($\text{pH}=6,9$) ერთნაირ ფიზიკურ პირობებში. ფსევდოკონსტანტა $k(C_0)$ წარმოადგენს ფენოლის საწყისი კონცენტრაციის ფუნქციას, რომლის ექსპერიმენტული მნიშვნელობები მოყვანილია ცხრ. 1-ში.

ცხრილი 1

ფსევდოკონსტანტის დამოკიდებულება ფენოლის საწყის კონცენტრაციაზე

ფენოლის საწყისი კონცენტრაცია, მოლ/ლ	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10 \cdot 10^{-4}$
$k(C_0), \text{წმ}^{-1}$	$12,8 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$

კონსტანტის მნიშვნელობები განლაგდებიან წრფეზე, თუ აეაგებთ ლოგარიტმულ დამოკიდებულებას $\lg k(C_0) - \lg C_0$ (სურ. 2), საიდანაც გამოითვლება მნიშვნელობა $\lg k(C_0) = 2,6 \cdot 10^{-5} C_0^{-2/3}$. ჩატარებული ექსპერიმენტიდან შეიძლება მივიღოთ ფენოლის გარდაქმნის დროის დამოკიდებულება ფენოლის საწყის კონცენტრაციაზე:

$$t = 3,85 \cdot 10^4 \lg(C_0/C) C_0^{2/3}$$

შეიძლება ითქვას, რომ ფენოლის ოზონირების დრო პროპორციულია საწყისი კონცენტრაციისა $-C_0^{2/3}$, ერთნაირი ხარისხით (C_0/C) ცვლილების პირობებში.

საქ. მეცნიერებათა აკადემიის რ. აგლაძის სახ.

არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულობა 11.03.2002

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И pH НА ПРОЦЕСС ОЗОНИРОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА

Резюме

Изучено влияние pH на скорость озонирования водных растворов фенола. В пределах pH 6,2-7,2 скорость окисления фенола увеличивается с повышением pH раствора в ~1,8 раза.

Установлено, что исходная концентрация фенола не влияет на кинетику окисления, но влияет на формальную константу окисления для кинетики первого порядка. Определена зависимость времени барботажа от исходной концентрации фенола ($t \sim C_0^{2/3}$) при одинаковой степени изменения концентрации (C_0/C).

N. IGNATASHVILI, G. SHANIDZE, I. KARTSIVADZE,
R. TUSHURASHVILI

THE EFFECT OF pH AND INITIAL CONCENTRATION ON THE OZONIZATION OF PHENOL AQUEOUS SOLUTIONS

Summary

The effect of pH on the ozonization rate of phenol aqueous solutions has been studied. In the pH range of 6,2 to 7,2 phenol oxidation rate increases by an order of ~1,8 with a pH increase.

It was established that the phenol initial concentration does not affect the oxidation kinetics but affects the oxidation formal constant for the first - order kinetics. The dependence of the bubbling time on phenol initial concentration ($t \sim C_0^{2/3}$) for the equal degree of the concentration (C_0/C) variation was determined.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Карцивадзе И. Н., Квирквелия Н. М., Шанидзе Г. В., Хидашели Г. И. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, №1-2, с. 130.
2. Зарубин М. Я., Кутеневич А. М., Лукашенко А. М. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, №2, с. 456.
3. Beiley P. S. Ozonation organic chemisrty, Academic Press, 1982, v. 2, №4, p. 31.
4. Константинова М. Л., Разумовский С. Д., Зайков Г. Е. Изв. АН СССР, сер. хим., 1991, №2, с. 320.
5. Данквертс П. В. Газо-жидкостные реакции. М.: Химия, 1973, с. 296.

შპს 541.128

რ. ზეინა, ჭ. კურცხალია, ნ. ჯალაბაძე, ა. მიქელაძე, ა. დოლოძე

მოლიბდენისა და ვოლფრამის კარბიდების დაფენა მყარ სარჩულეებზე ორგანული რეაგენტების გამოყენებით

ვოლფრამის და მოლიბდენის კარბიდები ფართოდ გამოიყენება მრავალი კომპოზიციური მასალის მისაღებად. მათგან დამზადებული დეტალები გამოირჩევიან მაღალი საექსპლუატაციო თვისებებით (სიმკვრივე, სიმტკიცე, თბომედეგობა და სხვ.).

ბოლო წლებში მეტალთა კარბიდებმა გამოიყენება პპოვა, როგორც კატალიზატორებმა. მაგალითად, ნანოფაზური მოლიბდენის კარბიდი, რომელიც მიიღება მოლიბდენის ჰექსაკარბონილისაგან სონოგრაფიული მეთოდით, ამჟღავნებს პლატინის ჯგუფის მეტალების ანალოგიურ აქტივობას ალკენების დეჰიდრიდების რეაქციაში [1]. ამ მეთოდით შესაძლებელია ნანოფაზური მოლიბდენის კარბიდის მიღება, რომლის ხვედრითი ზედაპირი 130-180 მ²/გ აღწევს.

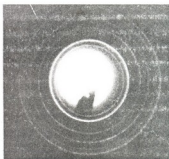
ნანოფაზური მოლიბდენის კარბიდი და ნიტრიდი გამოყენებულ იქნა ინდოლის დაჰიდრონიტროგენიზაციის რეაქციებში [2, 3]. მყარ სარჩულეებზე დაფენილი Mo₂C შეიძლება წარმატებით იქნას გამოყენებული არომატული ნაერთების დელაქილირების [4], მეთანის რეფორმირების [5] და სხვა რეაქციებში.

ჩვენი სამუშაოს მიზანს შეადგენდა მოლიბდენისა და ვოლფრამის კარბიდების მყარ სარჩულეზე დაფენის სხვადასხვა მეთოდის შემუშავება და მათი კატალიზური თვისებების შესწავლა. კარბიდების მიღების ამჟამად გამოყენებული მეთოდები ხასიათდებიან გარკვეული სირთულით, რადგან შესაძლებელია კარბიდიზაციის პროცესში წარმოიქმნას მეტალები ან მათი ოქსიდები, გარდა ამისა ხშირად გამოყენებულია დეფიციტური რეაგენტები. დასახული მიზნის მისაღწევად გამოყენებულ იქნა მოლიბდენის და ვოლფრამის ფართოდ გავრცელებული ნაერთები (ქლორიდები, ამონიუმის მარილები, მეთაყები, ოქსიდები).

აღრე ჩვენს მიერ ორგანული რეაგენტების გამოყენებით 650-850^oC-ზე მიღებული იქნა ნანოფაზური Mo₂C, Mo₂C-Co, W₂C, WC-Co [5]. ნახ. 1 და 2 მიცე-



ა)



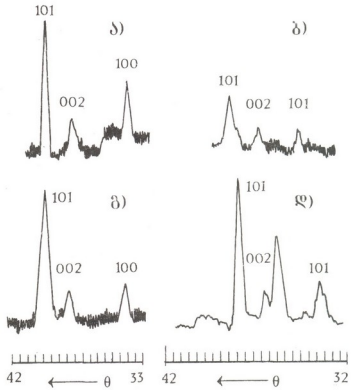
ბ)

ნახ. 1. ნანოფაზური Mo₂C მიღებული მოლიბდენის(V) ქლორიდი-ეთილაცეტატიდან 750^o წყალბადის არეში. ა – ელექტრონული მიკროფოტოგრაფია; ბ – ელექტრონული დიფრაქციული სურათი

მულია Mo_2C მიკროსტრუქტურა და დიფრაქტოგრამა, რაც ამტკიცებს ნაწილობრივად კრისტალიზაციის ერთგვაროვნებასა და ნაწილობრივობას. მოლიბდენის კარბიდი მიღებულია MoCl_5 და ეთილაცეტატის ურთიერთქმედებით და მიღებული პროდუქტის გახსნის რეზილენტობით წალბადის ნაკადში $750-800^\circ\text{C}$.

მყარ სარჩულეებში (C , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MoO_3) კარბიდების დაფენა განხორციელდა რამდენიმე მეთოდით: მოლიბდენისა და ვოლფრამის ნაერთების ურთიერთქმედებით ორგანულ რეაგენტებთან მყარი სარჩულის თანაობისას და წარმოქმნილი მასის კარბიდიზაციით ვაკუუმში, წყალბადის ან ინერტულ ატმოსფეროში, ასევე C_1-C_4 ალკანების და $\text{CO}-\text{CO}_2$ ნაკადში $650-1000^\circ\text{C}$ -ზე.

კარბიდის შემცველობის რეგულირება შესაძლებელია ფართო საზღვრებში ($>50\%$ მას.) ზემოაღნიშნული კარბიდების დაფენა შესაძლებელია, როგორც წვრილმარცლოვან, ისე წინასწარგანულირებულ მყარ სარჩულეებზე. მიღებული ფენილების განულობაში განხორციელდება ორგანული და არაორგანული შემკერელების გამოყენებით. დადგენილია, რომ ძლიერ ტუტე ან მკვება რეაქციის მქონე შემკერელები იწვევენ კარბიდის სტრუქტურის ნაწილობრივ დეგრადაციას მაგალითად, თხევადი მინის, როგორც შემკერელის გამოყენებისას $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ -გან 400°C -ზე წარმოიქმნება მოლიბდენის ოქსიდები (MoO_2 , MoO_3 , $\sim 5-8\%$). ნახ. 2 მოცემულია



ნახ. 2. სხვადასხვა სარჩულეებზე დაფენილი Mo_2C რენტგენოდიფრაქტოგრამები. ა - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ (კარბიდიზაციის პირობები: $\text{MoCl}_5-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, C , 750° , H_2 , 3 სთ); ბ - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{SiO}_2$ ($\text{MoCl}_5-\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, 750° , 3 სთ); გ - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{MoCl}_5-\text{HCONH}_2$, 800° , 3 სთ); დ - $\text{Mo}_2\text{C}/\text{MoO}_2$ ($\text{MoCl}_5-(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, 800° , 3 სთ)

მყარ სარჩულეებზე დაფენილი Mo_2C დიფრაქტოგრაფები. გარკვეული პირობების
შერჩევით შესაძლებელი გახდა სილიციუმორგანული ნაერთებისა და მესხბაჟის
მეტალთა ქლორიდების გამოყენებით Mo_2C/SiO_2 , W_2C/SiO_2 , WC/SiO_2 მემბრანების
პროდუქცია

ექსპერიმენტული ნაწილი

18,8 გ $MoCl_5$ იხსნება 200 მლ აცეტონში (ინერტული ატმოსფერო), ემატება
63 გ გრანულირებული ნახშირი (BAU), მიღებულ მასას ადუღებენ 3 სთ გან-
მავლობაში, ამორებენ გამხსნელს და მიღებული მყარი მასის პირობებით წყალ-
ბადის ნაკადში (750 °C) მიიღება Mo_2C/C , სადაც Mo_2C -ს შემცველობა აღწევს
10%-ს (მას.). ანალოგიურად ხორციელდება სხვა კარბიდული სისტემების სინთეზი.

დიფრაქტოგრაფები გადაღებულია რენტგენოდიფრაქტომეტრზე "XYZ-4A",
ხოლო მიკროფოტოგრაფიული სურათი ელექტრონოგრაფის რეჟიმში მომუშავე
ელექტრონული მიკროსკოპით "УЭМВ-100К".

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის

პ. შელაგუაშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი,

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი,

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის

ფ. თაყაიძის სახ. მეტალურგიის ინსტიტუტი

შემოსულია 18.10.2002

Р. В. ЧЕДИЯ, К. Д. КУРЦХАЛИЯ, Н. К. ДЖАЛАБАДЗЕ,
А. Г. МИКЕЛАДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

НАНЕСЕНИЕ КАРБИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА НА ТВЕРДЫЕ НОСИТЕЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Резюме

Разработан метод нанесения карбидов молибдена и вольфрама на
различные носители (C , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MoO_3). Благодаря этому
методу возможно применение различных соединений Mo и W . Проведение
процесса карбидизации возможно в вакууме, инертной атмосфере,
а также с использованием H_2 , $CO-CO_2$, алканов C_1-C_4 . Получены Mo_2C/C ,
 Mo_2C/SiO_2 , W_2C/SiO_2 , Mo_2C/Al_2O_3 , Mo_2C/MoO_2 , которые охарактеризо-
ваны методами электронной микроскопии и дифрактометрии.

R. CHEDIA, K. KURTSKHALIA, N. JALABADZE,
A. MIKELADZE, A. DOLIDZE

DEPOSITION OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN CARBIDES ONTO SOLID SUBSTRATES USING ORGANIC REAGENTS

Summary

A method of deposition of molybdenum and tungsten carbides onto solid
substrates (C , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MoO_3) has been developed. This method
makes it possible to use various compounds of Mo and W . The process of



carbide can be carried out in vacuum and inert area, as well as using H_2 , CO - CO_2 , C_1 - C_4 alkanes. Mo_2C/C , Mo_2C/SiO_2 , W_2C/SiO_2 , Mo_2C/Al_2O_3 , Mo_2C/MoO_3 have been obtained and characterized by electronic microscopy and diffractometric methods.

საზიარებელი – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Taeghwan Hyeon, Mingming Fang, Kenneth S. Suslick*. J. Am. Chem. Soc., 1996, 118, 5492-5493.
2. *Senzi Li, Jae Sung Lee, Taeghwan Hyeon, Kenneth S. Suslick*. Applied catalysis A: General 184, 1999.
3. *Lynn H., Ronald*. J. Pat. US, 4325842, 1982.
4. *Oshikawa K., Nagai M., Orni S.* Jpn. J. Appl. phys. 2000, v. 39, p.4456-4459.
5. *Jalabadze N., Mikeladze A., Chedia R.* Proceedings Second IEEE Conference on Nanotechnology - IEE – NANO, 2002, Aug. 26-28, pp. 273-276, 2002, Washington DC.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

З. В. РОБАКИДЗЕ

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
ФАКМАКОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АЛКАЛОИДОВ
БАРВИНКА МАЛОГО, КУЛЬТИВИРУЕМОГО В ГРУЗИИ**

Vinca minor L - Барвинок малый (БМ) - многолетнее травянистое растение, введено в культуру в Восточном регионе Грузии на опорном пункте лекарственных растений Института фармакологии им. И. Г. Кутателадзе АН Грузии в Шираки [1,2].

Очищенная сумма алкалоидов, полученная из этого растения, обладает выраженной фармакологической активностью и может служить лекарственным сырьем для получения препаратов: "Оксибрал" и "Винкадор" (БМ) [3-7].

Основными компонентами и активными веществами в очищенной сумме являются индольные алкалоиды: винкамин, винцин, аповинкамин, резерпинин, таберсонин, винкадиформин [1, 2].

Цель исследования - разработка методики количественного определения фармакологически активных алкалоидов БМ для стандартизации суммарного препарата и растительного сырья. В основе разработанной методики лежит спектрофотометрия в сочетании с тонкослойной хроматографией.

В качестве референт-свидетелей использовали стандартные образцы веществ-свидетелей (СОВС) [6], полученные из таберсонина, резерпинина, винкамина, аповинкамина, винцина, выделенных нами ранее из БМ [1, 2, 4].

В процессе разработки методики были изучены: зависимость оптической плотности раствора индивидуального алкалоида в этиловом спирте от его концентрации; хроматографическое отделение анализируемого алкалоида в сумме от сопутствующих ему компонентов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ), элюирование алкалоида с сорбента. При выборе длины волны исходили из показателей высокой интенсивности поглощения длинноволнового максимума (табл. 1).

При изучении зависимости оптической плотности от концентрации вещества в этиловом спирте была установлена подчиняемость закону Бера в области рабочих концентраций для: таберсонина λ_{\max} 328 нм ($I_{ge} = 3,52$) в концентрациях от $21,04 \cdot 10^{-4}$ до $68,38 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл, резерпинина λ_{\max} 298 нм ($I_{ge} = 3,85$) в концентрациях от $12,04 \cdot 10^{-4}$ до $36,12 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл, винкамина λ_{\max} 297 нм ($I_{ge} = 3,61$) в концентрациях от $07,96 \cdot 10^{-4}$ до $27,84 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл, аповинкамина λ_{\max} 315 нм ($I_{ge} = 3,80$) в концентрациях от $10,77 \cdot 10^{-4}$ до $37,21 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл, винцина λ_{\max} 273 нм ($I_{ge} = 3,89$) в концентрациях от $10,86 \cdot 10^{-4}$ до $38,01 \cdot 10^{-4}$ г/100 мл.



Результаты количественного определения викамина, аловикамина, винцина, таберсона, резерпина

Навеска суммарного препарата БМ	Найдено									
	Викамин		Винцин		Аловикамин		Таберсонин		Резерпинин	
	г	%	г	%	г	%	г	%	г	%
0,1722	0,123250	10,51	0,281545	24,052	0,2344	20,02	0,149768	12,78	0,10043	8,57
1,1531	0,122185	10,59	0,282449	24,49	0,235123	20,22	0,1518090	13,16	0,10237	8,69
1,1443	0,118951	10,39	0,274676	24,00	0,227292	19,86	0,148099	12,94	0,00073	8,74
1,1811	0,120500	10,20	0,286764	24,28	0,242110	20,50	0,131647	12,84	0,01033	8,55
1,1728	0,123865	10,56	0,286272	24,41	0,238116	20,31	0,133586	13,09	0,099466	8,48
	Метрологические характеристики									
	Викамин		Винцин		Аловикамин		Таберсонин		Резерпинин	
	$\bar{x}=10,45$		$\bar{x}=24,24$		$\bar{x}=20,18$		$\bar{x}=12,96$		$\bar{x}=8,61$	
	$S_x=0,159$		$S_x=0,157$		$S_x=0,249$		$S_x=0,222$		$S_x=0,106$	
	$\Delta_x=0,4426$		$\Delta_x=0,437353$		$\Delta_x=0,69$		$\Delta_x=0,62$		$\Delta_x=0,30$	
	$\sigma=4,236\%$		$\sigma=1,804\%$		$\sigma=3,43\%$		$\sigma=4,87\%$		$\sigma=3,44\%$	



QUANTITATIVE DETERMINATION
OF PHARMACOLOGICALLY ACTIVE ALKALOIDS FROM
VINCA MINOR L., CULTIVATED IN GEORGIA

Summary

The procedure of quantitative determination of vincamine, vincine, apovincamine, reserpinine, tabersonine in the resulting preparation, obtained from *Vinca minor* (VM) has been worked out. The elaborated technique is based on spectrophotometry in combination with the thin layer chromatography (TLC).

Standard specimens of the above-mentioned alkaloids have been used as assay-witnesses.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *В. Ю. Вачнадзе, Э. З. Джакели, З. В. Робакидзе, Г. В. Чхиквадзе, М. М. Муджери, Г. В. Абуладзе, Н. А. Чучулашвили.* Химико-фармацевтический журнал, 2001, 35, 33-35.
2. *В. Ю. Вачнадзе, Э. З. Джакели, М. М. Муджери, Г. В. Чхиквадзе, З. В. Робакидзе, Э. Н. Жукович.* III Всесоюзный съезд фармацевтов. Кишинев: изд. ПИМПуЛ, 1980, стр. 57.
3. *А. Анасавили, К. Арешидзе, В. Омсарашвили, В. К. Борджадзе, З. В. Робакидзе, В. Ю. Вачнадзе.* Материалы II республиканской конференции фармакологов Грузии. Тбилиси: Мецниереба, 1977, стр. 6-8.
4. *В. Ю. Вачнадзе, Э. З. Джакели, М. М. Муджери.* Сб. трудов: Химия и химическая технология. Тбилиси: Мецниереба, 2001, стр. 349-360.
5. *М. Д. Машковский.* Лекарственные средства, т.1, Харьков: Торсинг, 1997, с. 400.
6. ГФ XI, В. 2, М.: Медицина, 1990, стр. 60.
7. ГФ XI, В. 1, М.: Медицина, 1987, стр. 33.

№ 547.837.6.07

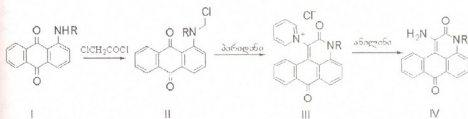
ე. ელიზბარაშვილი, ი. ლაბვილაშვილი, ბ. შირაძე

ფლუორესცენციული საღებრების სინთეზი ფაზათორისი კატალიზის პირობებში

ანთრაპირიდონები ცნობილია როგორც ფლუორესცენციული თვისებების მქონე ნაერთები [1-3]. მისი წარმოებულებიდან მნიშვნელოვანი ადგილი უკავიათ 1-ამინოანთრაპირიდონებს, ვინაიდან ისინი უკვე დასახელებისას ფლუორესცენცირებენ არა მარტო მყარი, არამედ პოლარულ გამხსნელებში ხსნარების სახითაც.

1-ამინოანთრაპირიდონების სინთეზი (IV) შესაძლებელია განხორციელდეს სქემა 1-ის მიხედვით. საწყის ნაერთს წარმოადგენს 1-ამინოანთრაქინონი (I), რომლის ქლორძმარმეავას ქლორანჰიდრიდით აცილირებით მიიღება მისი ქლორაცეტილ წარმოებულნი (II). ეს უკანასკნელი პირიდინის არეში განიცდის ციკლიზაციას და წარმოქმნის ციკლურ ნაერთს პირიდინიუმის მარილს (III), რომლის ამინოლიზს ანილინის არეში მიყვავართ მიზნობრივ 1-ამინოანთრაპირიდონთან (IV) [4].

ს ქ ე მ ა 1



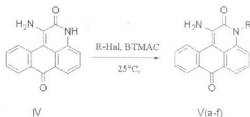
აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ლიტერატურაში აღწერილია არც თუ დიდი რაოდენობა ამინოანთრაპირიდონული საღებრებისა, რაც პირველ რიგში განპირობებულია ამინოანთრაპირიდონში ჩანაცვლების რეაქციების განხორციელების სირთულით. პირიდონული რგოლი რეაქციის მკაცრი პირობების მიმართ ლაბილურია. ეს კი ზღუდავს მის გარდაქმნას სხვა წარმოებულებში.

მათი წარმოებულებიდან ძირითადად ცნობილია 1- და 6-ალკილამინო- და ჰალოგენ (ქლორი, ბრომი) წარმოებულები. გამოქვეყნებულ ლიტერატურაში მცირე ინფორმაცია ჰეტეროციკლურ აზოტის ატომზე ჩანაცვლებულ წარმოებულებზეც. აღწერილია მხოლოდ N-მეთილ- და N-იზოპროპილ-1-ამინოანთრაპირიდონები, რომელთა სინთეზი მიმდინარეობს N-მეთილ- და N-იზოპროპილ-1-ამინოანთრაქინონიდან. ამ უკანასკნელთა სინთეზი კი ყოველთვის მოითხოვს თავისებურ მიდგომას და დაცვითი რეაქციების ჩატარების აუცილებლობას, რა თაობაზე იქნას აცილებული N,N-დიალკილამინოანთრაქინონების მიღება. ამდენად, ჰეტეროციკლურ აზოტზე ალკილჩანაცვლებული 1-ამინოანთრაქინონების სინთეზი მოითხოვს ჭერ ალკილამინოანთრაქინონების მიღებას, ხოლო შემდეგ სქემა 1-ზე მოცემული საბივე სტადიის გავლას.

წინამდებარე ნაშრომში მოცემულია 1-ამინო-N-ალკილანთრაპირიდონების

(Va-f) სინთეზი ერთ სტადიად ალკილირების რეაქციით 1-ამინოანთრაპირიდონიდან (IV) ფაზათშორისი კატალიზის პირობებში სქემა 2-ის მიხედვით.

ქართული
საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებათა
აკადემია



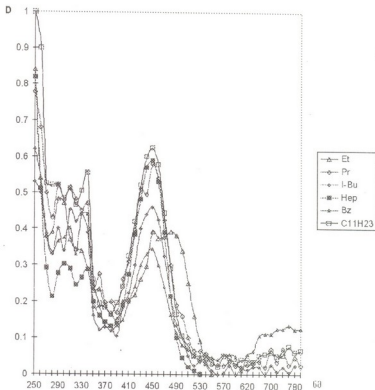
- a: R = Et,
- b: R = i-Pr
- c: R = i-Bu,
- d: R = Hep,
- e: R = Bz,
- f: R = C₁₁H₂₃

მაალკილირებელ აგენტებად გამოყენებულია ეთილბრომიდი, იზოპროპილბრომიდი, იზობუტილბრომიდი, ჰეპტილიოდიდი, ბენზილქლორიდი, ცეტილბრომიდი. ალკილირების რეაქცია ჩატარებულია ფაზათშორისი კატალიზატორების დიდეცილტრიმეთილამონიუმის ბრომიდისა (DTMAB) და ბენზილტრიმეთილამონიუმის ქლორიდის (BTMAC) თანაობისას. როგორც ექსპერიმენტულმა მონაცემებმა გვიჩვენა, კატალიზური აქტივობა გააჩნია მხოლოდ BTMAC-ს.

ცხრილი 1

ანთრაპირიდონის ალკილირების რეაქციის პირობები და სინთეზირებული 1-ამინო-N-ალკილანთრაპირიდონების (Va-f) შთანთქმის მაქსიმუმები

Va-f	დრო, სთ	გამოსავლიანობა, %	λ_{max}/ϵ , ნმ
a	3	90	430/11059
b	3	88	450/14130
c	3,5	83	450/30759
d	4	60	450/17935 530/7659 550/7859
e	1,5	85	390/12766 410/17553 450/21809 530/7659 550/8511 630/8936 730/9043
f	5	35	390/13125 450/35937 550/7812



ნახ.1. N-ალკილამინოანთრაპირიდონების (Va-f) ელექტრონული შთანთქმის სპექტრები ეთანოლში

ცხრილიდან ჩანს, რომ ალკილირების რეაქციის სიჩქარე და გამოსავლიანობა დამოკიდებულია მაალკილირებელი აგენტის ბუნებაზე, კერძოდ კი ჰალოგენის ძერადობაზე და ალკილური რადიკალის სიგრძეზე. ჩონჩხის დაგრძელებით ალკილწარმოებულის გამოსავლიანობა იცლებს.

სინთეზირებული N-ალკილამინოანთრაპირიდონული საღებრების ელექტრონული სპექტრებიდან (ნახ.1) ჩანს, რომ ჰეტეროციკლურ აზოტის ატომზე ჩამნაცვლების ელექტროდონორული თვისებების ზრდა იწვევს ბატოქრომულ და ჰიპერქრომიულ ეფექტებს.

სინთეზირებული 1-ამინო-N-ალკილანთრაპირიდონები 1-ამინოანთრაპირიდონებთან შედარებით ხასიათებიან გაზრდილი ხსნადობით შედარებით სუსტი პოლარობის გამხსნელებში (მაგალითად ეთანოლში) და ძლიერი ფლუორესცენციით. მაგალითად, 1-ამინოანთრაპირიდონი ფლუორესცენციას იძლევა მხოლოდ დიმეთილფორამიდის ხსნარის სახით, მაშინ როდესაც ალკილირებული ამინოანთრაპირიდონები ეთანოლური ხსნარების სახითაც ფლუორესცენციარებენ ყვითელი ფერიდან მუქმწვანე ფერში.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ალკილირების ზოგადი მეთოდია (Va-f). მუდმივი მორევის პირობებში 1-ამინოანთრაპირიდონისა (5 გ, 0.02 მოლი) და ბენზილტრიმეთილამონიუმის ქლორიდის (BTMAC) (0.1გ) წყლიან (50 მლ) სუპენზიას აცხელებენ წყლის მდულარე

აბაზანაზე და ამატებენ 50%-იან NaOH-ის ხსნარს (40 მლ). სარეაქციო ნარევი მოყვითალო-ყავისფერიდან გადადის იასამნისფერში. სარეაქციო ნარევის ერთგვაროვნების მიღწევის შემდეგ უკუშემატებულიდან ამატებენ ალკილპროპილენის (0.045 მოლი). ალკილპროპილენის დამატების შემდეგ სარეაქციო ნარევის აცხელებენ მდლდარე წყლის აბაზანაზე რეაქციის დამთავრებამდე 1,5-5 საათს (შემოწმება თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული მეთოდით). რეაქციის დამთავრების შემდეგ სარეაქციო ნარევის აცივებენ და ანზავებენ წყლით (100 მლ), ანეიტრალეებს 3%-იანი მარილმჟავას ხსნარით და გამოყოფილ კრისტალებს ფილტრავენ ბიუნერის ძაბრზე. კრისტალებს აშრობენ. აკრისტალებენ მცირე რაოდენობის ეთანოლიდან.

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოსულია 15.09.2002

Э. Н. ЭЛИЗБАРАШВИЛИ, И. В. ЛАГВИЛАВА, Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

СИНТЕЗ ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА

Резюме

Гетероциклические N-алкилпроизводные 1-аминоантрапиридона синтезированы прямым алкилированием 1-аминоантрапиридона в условиях межфазного катализа в системе твердая - водная фаза в присутствии межфазного катализатора - бензилтриметиламмоний хлорида.

Синтезированные N-алкил-1-аминоантрапиридоны характеризуются повышенной растворимостью в этаноле и сильным флуоресцентным свечением.

E. ELIZBARASHVILI, I. LAGVILAVA, G. CHIRAKADZE

THE SYNTHESIS OF FLUORESCENT DYES UNDER PHASE TRANSFER CONDITIONS

Summary

N-alkyl-1-aminoanthrapyridones (Va-f) (where alkyl is ethyl, iso-propyl, iso-butyl, n-heptyl, benzyl, n-undecyl) have been synthesized directly from 1-aminoanthrapyridone (IV) under phase transfer conditions in the solid-water phase system in the presence of benzyltrimethyl ammonium chloride as a phase transfer catalyst.

The synthesized N-alkyl derivatives of 1-aminoanthrapyridone are characterized with increased solubility in the ethanol and intense fluorescence under exposure of sunlight.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Weaver M.A., Kluger E.W., Moody D.J. US Patent, 6, 022, 944.
2. Lettermann K., Claussen U., Sayed A., Riess R. US Patent, 5, 201, 921.
3. Dawson D.J., Wingard R.E., Grosby G.A. US Patent, 4, 302, 399.
4. Казанков М.В., Пуга Г.И., Мухина Л.Л. ХГС, 1972, 12, с.1651-1655.

ლ. ტატიშვილი, მ. სტაჟანიშვილი, ა. ლომიძე

ბუნებრივი ცეოლითების რკინის იონებით მოდიფიცირების ბავლენა ციკლოჰქსანოლის გარდაქმნაზე

ხუთწევრიანი ციკლის შემცველი ციკლოლოფენები მიიღებიან სხვადასხვა კატალიზური მეთოდების, მათ შორის შესაბამისი ციკლური სპირიტების დეჰიდრატაციითა და შემდგომი იზომერობაციით. აღნიშნული რეაქციის ერთ სტადიად წარმართვა შესაძლებელი გახდა რკინის იონებით მოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენებით.

ბუნებრივ კლინობტილოლითში რკინის იონები იმყოფებიან ცეოლითის კარკასში და ცალკე ფაზის სახით იონმიმოცვლით პოზიციაში [1], რკინის იონებით მოდიფიცირებული კლინობტილოლითი წარმოადგენს ეფექტურ კატალიზატორს დეჰიდრატაცია - იზომერობაციის პროცესისათვის [2].

იმის დასადგენად, თუ რა გავლენას ახდენს რკინის იონების რაოდენობა კატალიზურ თვისებებზე, ჩატარებული იყო კლინობტილოლითიდან მათი საფეხურებრივი ექსტრაქცია და შემდეგ ნიმუშის $FeCl_3$ -ის ხსნარით ხელახალი დამუშავება, რამაც საშუალება მოგვცა საგრძნობლად შეგვეცვალა რკინის იონების შემცველობა საწყის ნიმუშში.

ლიტერატურაში მოცემულია სინთეზური ცეოლითისათვის დითიონიტით რკინის იონების ქიმიური ექსტრაქციის მეთოდიცა [3]. ცნობილია, რომ ბუნებრივ კლინობტილოლითში მათი შემცველობა გაცილებით მეტია, ვიდრე სინთეზურში, ამიტომ აღნიშნული მეთოდიცა ჩვენს მიერ იქნა შესაბამისად მოდიფიცირებული.

კლინობტილოლითის სტრუქტურაში რკინის იონების სხვადასხვა პოზიციებში არსებობა შესაძლებლობას იძლევა მკრ მეთოდით იქნას გამოკვლეული მოცემული კატალიზატორის თავისებურებანი.

ყველა მკრ სპექტრში, რომელიც დაბალ ტემპერატურაზე იყო გადაღებული, ჩნდება სიგნალები ფაქტორით 4,5, რომელიც მიეკუთვნება კლინობტილოლითის კარკასში შემავალ რკინის იონებს და შთანთქმის ხაზი $g = 2,3$ მიეკუთვნება იონმიმოცვლით პოზიციაში მყოფ რკინის იონებს. ქიმიური ანალიზის მონაცემებით ექსტრაგირების შემდეგ ნიმუშში Fe_2O_3 -ის შემცველობა მცირდება 50%-ით (ცხრ. 1).

რაც შეეხება g ფაქტორს, $g = 2,3$ შემცირდა 10-ჯერ, ხოლო $g = 4,5$ უცვლელი დარჩა.

ანალიზური შემთხვევას აქვს ადგილი კლინობტილოლითის Fe_2O_3 -ის ხსნარით დამუშავებისას - $g = 2,3$ -ის ინტენსივობა გაიზარდა.

აქედან გამომდინარე, შესაძლებელია შემდეგი დასკვნის გაკეთება:

კლინობტილოლითიდან რკინის იონების ექსტრაქცია ან მათი შეტანა $FeCl_3$ -ის ხსნარით დამუშავებისას მიმდინარეობს მინარევის სახით და იონმიმოცვლით პოზიციაში მყოფი იონების ხარჯზე, ხოლო კლინობტილოლითის კარკასში რკინის იონების კონცენტრაცია უცვლელი რჩება.

რკინის შემცველობა კლინობტილოლითის ექსტრაგირებულ ნიმუშებში (%)

№	დამუშავების პირობები	შედეგი (%)
1	1 გ კლ - 0,5 გ დითიონიტი - 1 მლ 10%	1,44
2	1 გ კლ - 0,5 გ დითიონიტი - 20 მლ 10%	-140 მლ 1,44
3	1 გ კლ - 1,5 გ დითიონიტი - 30 მლ 10%	-210 მლ 1,44
4	1 გ კლ - 1 გ დითიონიტი - 40 მლ 10%	-140 მლ 1,40
5	1 გ კლ - 1 გ დითიონიტი - 80 მლ 10%	-140 მლ 1,40
6	1 გ კლ - 1,5 გ დითიონიტი - 40 მლ 10%	-140 მლ 1,50
7	1 გ კლ - 2 გ დითიონიტი - 50 მლ 10%	1,28
8	კლ - საწყისი ფორმა	2,48

რეაქციის წარმართვას ხელს უწყობს ცეოლითში არსებული, როგორც პარამაგნიტური, ისე ფერომაგნიტური ფაზების შემცველობა.

ცხრილიდან 2 მკაფიოდ ჩანს, თუ რამდენად არის დამოკიდებული ციკლოპექსანოლის გარდაქმნა კლინობტილოლითში რკინის იონების შემცველობაზე.

ც ხ რ ი ლ ი 2

ციკლოპექსანოლის გარდაქმნა 350°C ტემპერატურაზე 0,2 სთ⁻¹ მოც. სიჭარბის შემთხვევაში (%)

კატალიზატორი	I-მეთილციკლოპენტენი	3- და 4- მეთილციკლოპენტენი	ციკლოპექსენი
კლინობტილოლითი ექსტრაქციის შემდეგ (Fe ₂ O ₃ - 1,28%)	52	18	30
ბუნებრივი კლინობტილოლითი (Fe ₂ O ₃ - 2,48%)	46	31	23
FeCl ₃ -ის ხსნარის დამუშავებული კლინობტილოლითი (Fe ₂ O ₃ - 4%)	60	26	14

შემუშავებული მეთოდებით სამიზნო პროდუქტები მიიღება მაღალი გამოსავლით და სელექტიურობით. ამრიგად, შესაძლოა რეკომენდირებულ იქნენ პრაქტიკაში გამოყენებისათვის ძვირფასი თვისებების მქონე ნივთიერებების სინთეზისათვის.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ბუნებრივი კლინობტილოლითიდან რკინის იონების ექსტრაგირებისათვის ჩატარდა ფხვნილისებური და გრანულირებული ნიმუშების დამუშავება შემდეგნაირად: 1 გ ცეოლითს ვამატებდით დითიონიტისა და NaCl-ის 10%-იან ხსნარს. რეაქცია მიმდინარეობდა 70°C ტემპერატურაზე (წყლის აბაზანაზე), მუდმივი მორევისას. პროცესი განმეორდა 8-ჯერ. ერთჯერადი დამუშავების ხანგრძლივობა შეადგენდა 1 სთ. შემდეგ ხდებოდა ნიმუშის გარეცხვა, გაშრობა და მასში რკინის შემცველობის განსაზღვრა.

მპრ-სპექტრების გადაღება ხდებოდა ოთახისა და თხევადი აზოტის ტემპერატურაზე გამოკვლევას ვაწარმოებდით "ERS-220" რადიოსპექტრომეტრზე, რადიოსიგნალის ტალღის სიგრძეა $\lambda \sim 3,2$ სმ.

ჩატარდა ციკლოპექსანოლის გარდაქმნა მიღებული კატალიზატორების ნიმუშების თანაობისას. რეაქტორში მიმდინარეობდა გამტარ სისტემაში, ატმოსფერული წნევის ქვეშე. რეაქტორის მოქმედი ზონა შეადგენდა 30 სმ, კატალიზატორის მოცულობა 105 სმ³, პროცესი მიმდინარეობდა 350°C ტემპერატურაზე, საწყის სუბსტრატს ვაწვდიდით მიკროტუმბოს საშუალებით, 0,2 სთ⁻¹ მოც. სიჩქარით.

საერთოველოს შეცნობრებათა აკადემიის პ. მელაქიშვილის სახ. ინსტიტუტი და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 12.03.2001

L. T. TATIASHVILI, M. A. STEPANISHVILI, A. V. DOLIDZE

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Резюме

После обработки катализатора дитионитом и раствором $FeCl_3$ концентрация ионов железа в каркасе клиноптилолита не меняется. Экстрагирование происходит за счет Fe_2O_3 в виде примеси. Проведению реакции дегидратации циклогексанола на природном и модифицированном ионами железа клиноптилолите способствует содержание обеих (парамагнитной и ферромагнитной) фаз. Это подтверждено ЭПР-спектрометрическим изучением образцов катализатора с различным содержанием железа.

L. TATIASHVILI, M. STEPANISHVILI, A. DOLIDZE

INFLUENCE OF MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITS WITH IRON IONS ON THE CYCLOHEXANOL CONVERSION

Summary

Concentration of iron ions is not changed in skeleton of clinoptilolite after treating the catalyst with ditionite and solution of $FeCl_3$. Extraction takes place at the expense of Fe_2O_3 . The reaction of dehydration of cyclohexanol on natural and modified by iron ions clinoptilolite is promoted by the presence of paramagnetic and ferromagnetic phases.

This is confirmed by EPR-spectrum analysis of catalyst samples with different iron content.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Булка Г. Р., Виноградов В. Т., Власов В. В., Гузнев И. С., Кричари Т. А., Михайлов А. С., Шепкин В. Д., Шляпкина Б. Н. Сб.: Клиноптилолит, Тб., 1977, с. 23-33.
2. Дolidze A. B., Арещиц же X. И., Баларджиев Г. И., Лутина Е. В. Сообщ. АН ГССР, 1983, т. 112, 2, с. 313-315.
3. E.G. Derovane, M. Mestdagh, L. Vietvoe. J. Catal., 33, 2, p. 169-175.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.530.825

О. В. ГОГОЛИН, Р. Б. ДЖАНЕЛИДЗЕ, М. Р. КАЦИАШВИЛИ,
 О. И. БАКРАДЗЕ, Т. С. ШЕНГЕЛИЯ, В. Ш. ЭДИЛАШВИЛИ

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА КОНТАКТА НА ВЕЛИЧИНУ
 МАКСИМУМА ФОТО ЭДС В КРИСТАЛЛАХ GaSe

Селенид галлия (GaSe), обладающий большой шириной запрещенной зоны (21 эВ при 300⁰К), сравнительно высокой подвижностью (~10² см²В⁻¹сек⁻¹), а также адсорбционной инертностью поверхностной скола, является перспективным материалом при создании фотоэлектронных приборов, таких, как например, фотоэлектрические преобразователи солнечной энергии. Имеется большое количество работ, посвященных изучению электрических, фотоэлектрических и оптических свойств этого материала. Исследования проводились на GaSe с разными контактами. Однако, вопрос о том, как влияет материал контакта на те или иные свойства GaSe специально не рассматривался.

При изучении продольного фотовольтаического эффекта на образцах GaSe нами было обнаружено, что величина максимального сигнала фотоэде, соответствующего максимуму экситонного поглощения, сильно зависит от материала металлического электрода, наносимого на GaSe.

Поэтому задачей данной работы является исследование фотовольтаического эффекта на образцах GaSe с разными контактами с целью подбора металлического электрода для получения максимального значения фотоэде.

Исследуемые образцы GaSe были p-типа. В качестве материала контактов использовались полученные напылением Al, Ni и Au, серебро наносилось с помощью серебряной пасты. Электроды наносились на одну и ту же поверхность строго параллельно друг другу. Расстояние между электродами превосходило размер светового пятна. При продольном фотовольтаическом эффекте у освещаемого контакта наб-

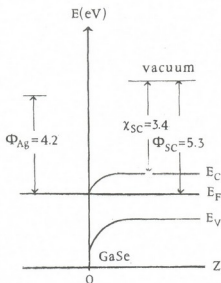


Рис. 1. Схема границы раздела n-GaSe с Ag

наблюдается максимальный сигнал, который при перемещении светового зонда уменьшается, принимая минимальное значение в середине между электродами. При дальнейшем смещении светового зонда сигнал увеличивается, но в противоположном направлении, достигая максимума у второго контакта.

Так как в зависимости от технологии получения образцов GaSe наблюдается некоторый разброс их параметров, поэтому для использованных в работе образцов были определены их следующие параметры: ширина запрещенной зоны E_g по краю фундаментального поглощения; коэффициент преломления n по интерференционным максимумам на кривой пропускания; положение квазиуровня Ферми ξ_n , а также вычислено значение работы выхода $\Phi_{\text{э}}$ для GaSe [1, 2]. Получены следующие результаты: ширина запрещенной зоны E_g равна 2,1 эВ, коэффициент преломления $n - 2,64$, положение квазиуровня Ферми ξ_n составляет 0,24 эВ, а работа выхода электрона GaSe равна 5,3 эВ.

Рассмотрим GaSe в контакте с разными металлами. Работа выхода GaSe (Φ_{sc}) превышает таковую для всех металлов (Φ_{m}), используемых в качестве контактного материала. На рис. 1 изображена схема контакта n-GaSe с Ag.

Так как $\Phi_{\text{sc}} > \Phi_{\text{m}}$, то в приповерхностном слое полупроводника концентрация электронов повышена. Соответственно, поверхностный слой n-GaSe заряжается отрицательно, а прилегающий к нему слой металла – положительно. Контактное поле направлено от металла к GaSe. При замене материала контакта, в зависимости от величины его работы выхода, загиб зон на поверхности будет меняться, т.е. будет меняться высота барьера. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость максимума фотоэдс от материала контакта, нанесенного на GaSe

Материал контакта	Работа выхода, эВ	Электроотрицательность металла, $\Delta\chi_{\text{m}}$	Высота барьера n/p , эВ	Фотоэдс, $\mu\text{В}$	Положение экситонного максимума, эВ
Al	4,24	1,5	0,9	-	-
Ni	4,1	1,794	1,076	3	2,02
Ag	4,2-4,3	1,882	1,13	20	2,01
Au	5,1-5,2	2,3	1,4-1,38	150	2,0

Как видно из таблицы, металлы с большей работой выхода имеют тенденцию давать большую высоту барьера, чем металлы с меньшими значениями работы выхода. При этом, с увеличением высоты барьера металл-GaSe происходит увеличение фотоэдс в максимуме.

В отсутствие освещения на обоих контактах, независимо от материала, загиб зон одинаков и сигнал фотоэдс отсутствует [3]. Для Al, который дает с GaSe малую величину барьера (0,9 эВ), сигнал фотоэдс не наблюдается. При освещении образцов GaSe фотонами с энергией несколько меньшей E_g в полупроводнике происходит образование экситонов. Так как ширина запрещенной зоны исследуемых образцов состав-

ляет 2,1 эВ, а положение максимумов экситонной линии для контактов из Ni, Ag и Au соответствует 2,02, 2,01, 2,0 эВ соответственно, то уровни экситонов в случае Ni, Ag и Au-х контактов находятся на расстоянии 3,07, 3,046 и 3,08 кТ от дна зоны проводимости. Так как вблизи энергии экситона коэффициент поглощения имеет высокое значение, то интенсивность подающего луча быстро понижается вглубь кристалла, и число оптических переходов, дающих увеличение несвязанных электронов и дырок, сильно уменьшается [4]. И за наблюдаемые эффекты возникновения и изменения сигнала фотоэдс ответственны электроны, образованные в приконтактной области за счет разности работ выхода.

Как видно из таблицы 1, с увеличением барьера GaSe-металл, сигнал фотоэдс увеличивается. В случае Al, когда барьер мал, сигнал фотовольтаического эффекта вообще отсутствует. Полученные результаты можно интерпретировать, исходя из представления о поляризации экситонных пар [5]. На рис. 2 это представлено схематично.

Таблица 2

Температурная зависимость сигнала фотоэдс для образцов GaSe с серебряными контактами

Температура, К	Сигнал фотоэдс, μV
10	0,0012
80	0,0031
300	20

Так как экситон схематично можно рассматривать как диполь, то в контактной области происходит ориентировка экситонов – своим положительным полюсом они направлены в сторону отрицательно заряженной поверхности полупроводника, уменьшая тем самым ее отрицательный заряд. У неосвещенного контакта ситуация остается первоначальной. В результате возникает сигнал фотовольтаического эффекта. В случае контактов из Al при наличии низкого барьера, много электронов переходит из Al в GaSe. При этом доля уничтоженного отрицательного заряда

поверхности полупроводника мала и фактически сигнала фотоэдс нет. Совсем другая картина имеет место в случае контактов из Au. Здесь барьер высокий. Поэтому очень мало электронов переходит в полупроводник. И доля отрицательного заряда поверхности уничтоженного ориентированными диполями велика, что обуславливает большую величину фотоэдс. С привлечением представлений об ориентированных диполях можно объяснить результаты, полученные при низкотемпературных измерениях. Результаты представлены в таблице 2.

Такую зависимость сигнала фотоэдс от температуры можно, вероятно, объяснить следующим образом. При низких температурах электрон и дырку диполя трудно ориентировать в контактном поле

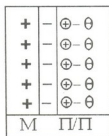


Рис. 2. Схема расположения экситонных пар в приконтактной области GaSe

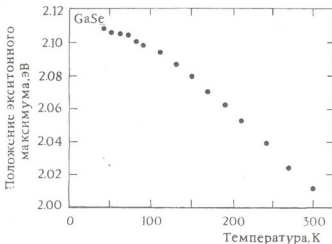


Рис. 3. Температурная зависимость максимума спектра фотоэда

из-за их низкой подвижности. Поэтому, количество ориентированных вдоль поля диполей мало и сигнал фотоэда мал. С увеличением температуры подвижность электрона и дырки диполя увеличивается, и ориентация диполя вдоль поля облегчена. Сигнал фотоэда увеличивается.

Для образцов GaSe с контактами из Ag была снята температурная зависимость максимума фотовольтаического спектра. Измерения проводились в интервале температур 25-300 К. Результаты представлены на рис. 3. Как видно из рисунка основной экситонный пик с ростом температуры смещается в сторону меньших энергий. Экспериментальные точки в приведенном температурном диапазоне лежат на не совсем прямой линии. При температуре жидкого азота смещение составляет $0,2 \text{ мэВК}^{-1}$, а при температуре 150 К это уже $-0,32 \text{ мэВК}^{-1}$, следовательно, с ростом температуры величина производной dV_{ex}/dT уменьшается и соответствует ходу температурной зависимости ширины запрещенной зоны [6].

Полученные результаты позволяют сделать следующий вывод: в системе GaSe-металл наибольшее значение максимума фотоэда дают контакты из золота.

Авторы выражают благодарность Н.Г. Курдиани за обсуждение результатов.

საკონტაქტო ნივთიერებების გავლენა GaSe-ის კონტაქტური
ფოტო-ემისიის მაქსიმუმის სიდიდეზე

რეზიუმე

მოცემულ ნაშრომში შესწავლილია GaSe ნიმუშებში წარმოქმნილი ფოტო-
ვოლტური ეფექტის სიდიდის დამოკიდებულება სხვადასხვა მეტალისაგან დამზა-
დებულ კონტაქტებზე. ნაჩვენებია, რომ გასწრივი ფოტოვოლტური ეფექტის
დროს, GaSe-მეტალის შეხების ზედაპირზე წარმოქმნილი პოტენციალური ბარიერ-
ის ზრდასთან ერთად იზრდება ფოტო-ემისიის რიცხვითი მნიშვნელობა. მიღებული
შედეგები ახსნილია ექსიტონური წყვილების პოლარიზაციით.

O. GOGOLIN, R. JANELIDZE, M. KATSIASHVILI, O. BAKRADZE,
T. SHENGELIA, V. EDILASHVILI

THE MAXIMUM OF PHOTOVOLTAIC SPECTRA IN GaSe
AS A FUNCTION OF CONTACT METAL-GaSe SAMPLES

S u m m a r y

In this paper the influence of contact material on the value of the maxi-
mum of photovoltaic spectra in GaSe samples is investigated. The experi-
ments show that the barrier at the metal-semiconductor contact is governed
by the value of maximum of the photovoltaic effect.

The experimental results were interpreted with exciton pair (dipole) polar-
ization.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. C. de Blazi, G. Micocoi, A. Rizza, A. Tepore. Photoconductivity of InSe Single Crystals, Phys. Stat. Sol. (a), 1982, 74, 291.
2. A. Kyazym-Zade, A. Guliev, V. Tagirov: Phys. Tekh. Poluprovodnikov, 1981, 15, 173-175.
3. Ф. Пукс. Основы теории полупроводниковых приборов, М.: Наука, 1965.
4. Y. Depeursinge, C. Depeursinge. J. Phys. C: Solide State Phys., 1979, v. 12, 254.
5. Г. Гусейнов, Г. Искандеров. ФТП, 1982, т. 10, в. 5.
6. С. Зи. Физика полупроводниковых приборов, М.: Мир, 1984, т. 1.

В. Г. ШАВЕРДОВА

ВЛИЯНИЕ ИК ЗАСВЕТКИ НА ФОТОАНИЗОТРОПИЮ В ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫХ КРАСИТЕЛЯХ

Явление возникновения анизотропии под действием линейно-поляризованного света в галогенидах серебра впервые было открыто Ф. Вейгертом в 1919 году [1].

Использование поляризационно-чувствительных сред, в которых под воздействием поляризованного света наводится анизотропия (и гиротропия), для регистрации состояния поляризации поля электромагнитных волн впервые было предложено Ш.Д. Какичавили [2, 3].

Среди большого количества различных поляризационно-чувствительных сред заметное место занимают среды на базе органических красителей, введенных в различные матрицы. Большое разнообразие органических красителей позволяет создавать поляризационно-чувствительные (фотоанизотропные) среды, чувствительные к разным участкам спектрального диапазона.

Поиск сред для красной области спектра привел к созданию фотоанизотропных материалов на базе трифенилметановых красителей (ТФМ), изначально не являющихся поляризационно-чувствительными [4]. В работе [5] было показано, что сенсибилизация водными растворами бихроматов калия $K_2Cr_2O_7$, натрия $Na_2Cr_2O_7$ или аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ желатиновых слоев, окрашенных ТФМ красителями, наряду с увеличением светочувствительности переводит их в разряд фотоанизотропных сред. Облучение бихромированных образцов на основе ТФМ красителей сплошным спектром поляризованного излучения ксеоновой лампы ДКСШ-1000 приводит к отображению всего видимого спектра, причем на участке от 400 до 550 нм возникает скалярное почернение, а на участке 550-750 нм - анизотропное изменение цвета [6]. В работе [7] было показано, что за скалярное почернение материала ответственна бихромированная желатина, а за изменение цвета в диапазоне 550-750 нм - комплекс: краситель+бихромированная желатина. Было показано, что ТФМ краситель сенсибилизирует фотохимическое восстановление шестивалентного хрома в пятивалентный, что наблюдается по изменению сигнала ЭПР. Образовавшийся резко асимметричный комплекс пятивалентного хрома с молекулами красителя и функциональными группами желатины, как предполагается, служит центром анизотропии, которая выявляется при облучении полученных слоев линейно-поляризованным излучением из спектрального диапазона 590-750 нм. Результаты термического воздействия на облученные поляризованными светом образцы на основе

ТФМ красителей показали, что краситель активно участвует в тепловых процессах [8].

В данной работе исследуется влияние предварительной неполяризованной засветки ИК-излучением CO_2 ($\lambda = 10,6$ мкм) лазера на фотоанизотропию бихромированных ТФМ красителей. Исследования проводились на желатиновых эмульсиях, окрашенных ТФМ красителем Малахитовый зеленый. Концентрация красителя в растворе составляла $5,5 \times 10^{-3}$ моль/л бихромата аммония - 6%. Предварительная засветка проводилась неполяризованным ИК излучением CO_2 лазера, работающего в одномодовом режиме: средняя мощность 3 Вт, время воздействия 5 и 10 с.

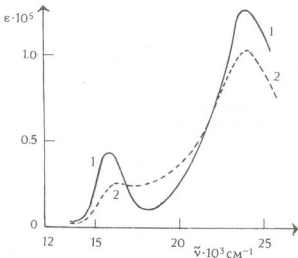


Рис. 1. Электронный спектр поглощения ТФМ красителя Малахитовый зеленый: кривая 1 - без предзасветки; 2 - после предзасветки

На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения $\epsilon = f(\tilde{\nu})$ образца бихромированной желатины, окрашенной красителем Малахитовый зеленый - кривая 1, и спектр поглощения того же образца после предзасветки неполяризованным ИК излучением - кривая 2. В этих спектрах прослеживаются два четких максимума - коротковолновый (КВ) и длинноволновый (ДВ).

Как видно из рис. 1, предзасветка привела к изменению электронного спектра поглощения об-

разца как по сдвигу максимума поглощения, так и по их интенсивности. Известно [9], что мерой интенсивности поглощения может служить сила осциллятора f , которая рассчитывается по формуле:

$$f = 4,32 \times 10^{-9} F \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \tilde{\epsilon}_v d\tilde{\nu}$$

Здесь F - поправочный множитель, близкий к единице, $\tilde{\epsilon}$ - молярный коэффициент экстинкции, $\tilde{\nu}$ - волновое число в см^{-1} , $\int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \tilde{\epsilon}_v d\tilde{\nu}$ - интегральный молярный коэффициент экстинкции, численно равный площади под кривой поглощения.

Расчет сил осцилляторов соответствующих максимумов дал следующие результаты: для образца без ИК предзасветки - $f_{\text{ДВ}} = 8 \times 10^{-2}$, $f_{\text{КВ}} = 0,626$; для образца после предзасветки - $f_{\text{ДВ}} = 0,69 \times 10^{-2}$, $f_{\text{КВ}} = 0,635$. Помимо

этого, ДВ максимум образца, предзасвеченного ИК излучением, оказался сдвинутым на $0,05 \text{ см}^{-1}$, что соответствует 20 нм , в сторону коротких длин волн.

Было исследовано также влияние предварительной ИК засветки на фотоанизотропную восприимчивость материала к воздействию актиничной линейно-поляризованной засветки He-Ne лазера ($\lambda = 632,8 \text{ нм}$) средней мощности 10 мВт при экспозиции $\sim 71,6 \text{ Дж/см}^2$.

Измерение наведенной фотоанизотропии проводились на модифицированном спектрофотометре СФ-10. Расчет параметров фотоанизотропии проводился по формулам [3]:

$$kd\Delta(n\tau) = -\frac{1}{2} \ln \frac{I_0}{I_{90}},$$

$$kd\Delta n = \arccos \frac{4I_{45} - (I_0 + I_{90})}{2\sqrt{I_0 I_{90}}},$$

где $kd\Delta(n\tau)$ - анизотропия поглощения, $kd\Delta n$ - светоиндуцированное двулучепреломление, I_0, I_{45}, I_{90} - пропускание различно ориентированного образца относительно плоскости поляризации зондирующего света.

На рис. 2(а) приведен график спектрального распределения $kd\Delta(n\tau)$, а на рис. 2(б) - $kd\Delta n$. Кривые 1, 1' - для контрольного образца, кривые 2, 2' соответствуют 5 секундной предварительной засветке, а кривые 3, 3' - 10 сек. Как видно из рис. 2(а) ход спектрального распределения анизо-

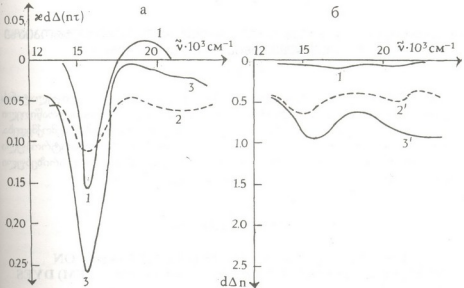


Рис. 2. Спектральная зависимость параметров фотоанизотропии ТФМ красителя Малахитовый зеленый: а) анизотропного поглощения: кривая 1 - без предзасветки; 2 - после 5 с предзасветки; 3 - после 10 с предзасветки; б) светоиндуцированного двулучепреломления: кривая 1 - без предзасветки; 2 - после 5 с предзасветки; 3 - после 10 с предзасветки

тропного поглощения для контрольного образца является $\Delta k/\Delta l$ - переменным с переходом через точку инверсии на 570 нм. Значения $k/\Delta l$ - весьма малы (рис 2(б), кривая 1). Как видно из рис. 2, предварительная засветка ИК-излучением заметно усилила фотоанизотропные свойства материала. Резко возросло светоиндуцированное двулучепреломление. Анизотропия поглощения заметно возросла по абсолютным значениям во всем видимом диапазоне.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что путем изменения технологических режимов получения анизотропного материала на основе ТФМ красителей, в том числе используя предварительную засветку неполяризованным ИК-излучением, можно существенно увеличить фотоанизотропию в этих средах. Это делает более эффективным использование таких сред для задач поляризационной оптики и поляризационной голографии.

Механизм воздействия ИК-излучения на бихромированные ТФМ красители, введенные в различные матрицы, предполагается обсудить в последующих публикациях.

Автор выражает благодарность Б. Н. Киласонидзе за обсуждение результатов.

Институт кибернетики АН Грузии

Поступило 07.06.2002

ვ. შავერდოვა

ინფრაწითელი დასხივების ზემოქმედება ფოტოანიზოტროპიანა ტრიფენილმეთანის (ტფმ) საღებავებში

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია ტფმ საღებავით შეღებილ ბიქრომირებული გელატინის საფუძველზე შექმნილ ფოტოანიზოტროპულ ფენებზე CO_2 ლაზერის ინფრაწითელი გამოსხივების ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) წინასწარი არაპოლარიზებული დამუჭების ზემოქმედება. ნაჩვენებია, რომ ასეთი ზემოქმედება იწვევს მასალის ფოტოანიზოტროპული თვისებების შესამჩნევ გაძლიერებას, მათ შორის He-Ne ლაზერის პოლარიზებული სინათლით ინდუცირებულ ორმაგსხივთა ტენიის მკვეთრ ზრდას.

V. SHAVERDOVA

THE INFLUENCE OF IR PREILLUMINATION ON PHOTOANISOTROPY OF TRIFENILMETHANE (TFM) DYES

Summary

The influence of nonpolarized preillumination by infrared radiation of CO_2 laser ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$) on photoanisotropic properties of layers of dichromated gelatin coloured by trifenilmethane (TFM) dye has been investigated. It shown that

such influence results in appreciable increase of photoanisotropic properties of the material and also in sharp increase of light induced birefringence after actinirized illumination of He-Ne laser.



ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Veigert F.* Verhandl. D. Phys. Ges., 119, 21, 479.
2. *Какичашивили Ш. Д.* Оптика и спектроскопия, 1972, 33, 2, 324-327.
3. *Какичашивили Ш. Д.* Поляризационная голография. Л.: Наука, 1989.
4. *Kondo T.* Zs. Wissensch. Photogr., Photophysik, Photochemie. 1932, 31, 6, 153-167.
5. *Какичашивили Ш. Д., Шавердова В. Г.* Оптика и спектроскопия, 1976, 41, 892-893.
6. *Шавердова В. Г.* Тез. докл. V Всесоюзн. конф. по голографии, Рига, 1985, 367-368.
7. *Шавердова В. Г., Какичашивили Ш. Д., Шерстюк В. П., Малолетов С. М.* В сб.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1989, 20, 92-97.
8. *Никитина Г. Н., Шерстюк В. П., Дилунг И. И., Шавердова В. Г., Какичашивили Ш. Д.* В сб.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1983, 14, 56-61.
9. Введение в фотохимию органических соединений. Под ред. проф. Г. О. Беккера. Л.: Химия, 1976.

УДК 546.171.1:539.234

И. Г. НАХУЦРИШВИЛИ, Э. Б. МИМИНОШВИЛИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ С АММИАКОМ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ВЛАЖНОСТИ (I)

Для получения нитрида германия (Ge_3N_4) в качестве азотосодержащего реагента используются аммиак или гидразин, поскольку сам азот на Ge не действует [1]. В [2] показано, что интенсивность образования кристаллической структуры (в частности относительное содержание α - и β -фаз*) продукта взаимодействия германия с NH_3 и N_2H_4 во многом определяется наличием в газовой среде паров воды. Кинетика взаимодействия Ge с гидразином различной степени влажности исследована в [3], а в настоящей работе приводятся результаты экспериментов по азотированию поверхности монокристаллического германия аммиаком ($P_{\text{NH}_3} = 2$ кПа), содержащим пары воды с различным парциальным давлением ($P_{\text{H}_2\text{O}} \approx 0,1; 0,2; 0,3$ и $0,5$ кПа; соответственно $P = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{NH}_3} \approx 5; 10; 15$ и 25%). Исследование проводили в области температур $700-850^\circ\text{C}$ путем непрерывной регистрации изменения массы германиевого монокристалла (ориентация $\langle 111 \rangle$, удельное сопротивление 35 Ом.см) на вакуумированных в вакуумной установке микровесах с чувствительностью $\sim 10^{-6}$ г.

На рис. 1 представлены графики изменения массы образцов в процессе взаимодействия германия с аммиаком различной степени влажности при температуре 740°C . График 1, соответствующий аммиаку с минимальным содержанием паров воды, показывает уменьшение массы образца (см. также верхнюю вставку к рис. 1), что следует связать с образованием летучего продукта реакции. Температурная зависимость скорости уменьшения массы образца (рис. 2, зависимость 1), рассчитанной по наклону прямолинейных участков рассматриваемых графиков (линии на рис. 1 и 1-3 на верхней вставке), дает значение энергии активации 48 ккал/моль. Практически такая же величина энергии активации (47 ккал/моль) получается из температурной зависимости скорости уменьшения массы образца (рис. 2, зависимость 4) в аммиаке с максимальным содержанием паров воды (соответственно - прямая 4 и нижняя

* Ge_3N_4 существует в виде двух полиморфных модификаций α и β , состоящих из тетраэдров $\text{Ge}(\text{N}_4)$ и различающихся в сочленении этих тетраэдров в направлении оси C элементарной ячейки гексагональной сингонии [1].

вставка на рис. 1). Однако, как видно из рис. 2, указанные скорости в случае $P \approx 25\%$ почти на два порядка выше таковых для $P \approx 5\%$.

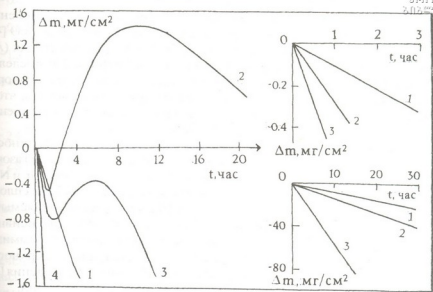


Рис. 1. Изменение массы германиевого образца во влажном аммиаке при 740°C и $P = P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{NH}_3} \approx 5$ (1), 10 (2), 15 (3) и 25% (4). Верхняя вставка: уменьшение массы германиевого образца ($P \approx 5\%$) при 700 (1), 750 (2) и 780°C (3). Нижняя вставка: уменьшение массы германиевого образца ($P \approx 25\%$) при 600 (1), 650 (2) и 700°C (3).

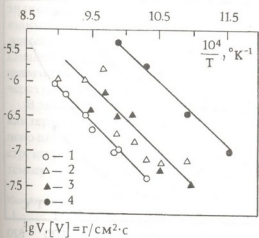


Рис. 2. Температурные зависимости скорости уменьшения массы германиевого образца во влажном аммиаке на начальном этапе реакции при $P \approx 5$ (1), 10 (2), 15 (3) и 25% (4).

В зависимости от рассмотренных кинетических зависимостей, показывающих лишь монотонное уменьшение массы образца, на экспериментальных кривых, соответствующих $P \approx 10$ и 15%, наблюдаются экстремумы (рис. 1, кривые 2 и 3), что указывает на сложный характер процесса. Эти кривые также содержат начальные прямолинейные участки уменьшения массы, связанные с образованием летучего продукта реакции. Скорости уменьшения массы на рассматриваемых участках, рассчитанные при различных температурах, показывают большой разброс аррениусов-

ских точек как для $P \approx 10\%$, так и для $P \approx 15\%$ (рис. 2). Тем не менее, соответствующие энергии активации приблизительно можно оценить величиной 45 ккал/моль.

Наличие паров воды в газовой среде предполагает окисление поверхности германия с образованием летучего монооксида GeO [4]. Согласно данным литературы, для теплоты GeO в разных средах (Ar, N₂, пары N₂H₄ или H₂O, вакуум) встречаются величины в пределах 45-53 ккал/моль. Полученные нами значения энергий активации хорошо согласуются с этими данными. Следует при этом отметить, что с увеличением степени влажности аммиака растет и скорость испарения GeO при одинаковых температурах реакции (рис. 2).

Образование летучего GeO, по-видимому, активирует поверхность Ge к азотированию аммиаком, т.к. в сущности является процессом газового травления германия [4]. При этом в случае взаимодействия Ge и NH₃ с $P \approx 5\%$ образуется плотно наращенный на поверхности образца сплошной слой нитрида германия, а в случае $P \approx 10$ и 15% - легко удаляемый с поверхности рыхлый слой нитрида. В случае же $P \approx 25\%$ интенсивное окисление германия парами воды практически нивелирует роль аммиака в исследуемом процессе: нитрид уже не образуется, и на поверхности Ge наблюдаются типичные для плоскости <III> фигуры травления [4], особенно четко выраженные при высоких температурах реакции.

Было проведено рентгенографическое исследование твердых продуктов взаимодействия германия с аммиаком различной степени влажности. На рис. 3 показана зависимость соотношения интенсивностей рентгеновских рефлексов α - и β -фаз (условно: относительное содержание α -фазы в образцах) от температуры получения нитрида при исследуемых значениях $P = P_{H_2O} / P_{NH_3}$. Из рисунка видно увеличение доли α -фазы в образцах с ростом значения P , что согласуется с полученными ранее результатами [2]. Из рис. 3 видна также тенденция увеличения содержания α -фазы в нитриде с увеличением температуры его получения при заданных значениях P .

Следует отметить, что представленные на рис. 1 кинетические зависимости

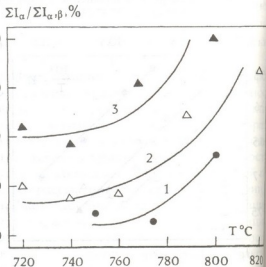


Рис. 3. Зависимость соотношения интенсивностей рентгеновских рефлексов α - и β -Ge₃N₂ продуктах взаимодействия германия с влажным аммиаком от температуры реакции при $P \approx 5$ (1), 10 (2), 15% (3).

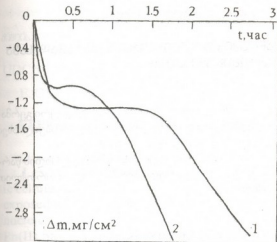


Рис. 4. Изменение массы германиевого образца во влажном аммиаке с $P \approx 5\%$ при температурах 800 (1) и 850°C (2).

течение нескольких часов наблюдается только монотонное уменьшение массы образца (см. верхнюю вставку к рис. 1). Кинетические кривые изменения массы в области 800-850°C для указанного значения P отдельно представлены на рис. 4. Из рисунка видно, что плавный ход уменьшения массы нарушен, но экстремумы на кривых выражены весьма слабо. Этот факт следует связать с образованием на поверхности германия плотного слоя нитрида (состоящего преимущественно из β -фазы) в отличие от рыхлого слоя (с преобладанием α -фазы), получаемого при значениях $P \approx 10$ и 15%. Постепенное разрыхление продукта взаимодействия Ge с NH_3 по мере увеличения степени влажности последнего, по-видимому, обусловлено появлением в слое нитрида микроканалов и пор, что, со своей стороны, должно определяться увеличением интенсивности образования GeO и его испарения с прохождением через слой Ge_3N_4 .

В заключение отметим, что испарение GeO и Ge_3N_4 при взаимодействии германия с аммиаком, содержащим пары воды, может быть применено для осаждения в холодной зоне реактора тонких пленок, состав и структуры которых должны определяться соотношением $P_{\text{H}_2\text{O}}/P_{\text{NH}_3}$ и температурой процесса.

ти во многом аналогично временным зависимостям изменения массы Ge при его взаимодействии с гидразином различной степени влажности [3, 5]. В частности, ход кривых 2 и 3 (полученных для значений $P \approx 10$ и 15%) после начальных участков уменьшения массы образца соответствует постепенному накоплению на поверхности германия Ge_3N_4 с его одновременным испарением.

Как было указано выше, для значения $P \approx 5\%$ до температуры 800°C в



მონოკრისტალური გერმანიუმის ურთიერთქმედება სხვადასხვა
ტენიანობის ამიაკთან

რეზიუმე

მიკროგრაფიკული მეთოდით გამოკვლეულია მონოკრისტალური გერმანიუმის ურთიერთქმედება ამიაკთან გაზურ არეში წყლის ორთქლის სხვადასხვა რაოდენობის თანაობისას.

ნაჩვენებია, რომ რეაქციის მყარი პროდუქტის - გერმანიუმის ნიტრიდის წარმოქმნას წინ უსწრებს გერმანიუმის ზედაპირის გაზური ამოჭმა წყლის ორთქლით აქროლადი მონოქსიდის წარმოქმნით.

I. NAKHUTSRISHVILI, E. MIMINOSHVILI

THE INTERACTION OF MONOCRYSTALLINE
GERMANIUM LIQUID AMMONIA

Summary

Using the microweighing method the interaction of monocrystalline germanium with ammonia in the gas environment in the presence of different quantities of water vapour has been studied. It is shown, that formation of germanium nitride is preceded by gas etching of germanium surface with water vapour with formation of flying germanium monoxide.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. О. Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978.
2. Нахуцишвили И. Г., Могилянский Д. Н., Джинишашвили Д. А. Неорган. материалы, 1994, 30, 12, 1504.
3. Нахуцишвили И. Г., Джинишашвили Д. А., Мествришвили А. Н. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2001, 27, 3-4, 333.
4. Нашельский А. Я. Технология полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1987.
5. Нахуцишвили И. Г., Джинишашвили Д. А., Кациашвили М. Р., Могилянский Д. Н. Неорган. материалы, 1994, 30, 12, 1507.



UDC 577.3

E. GELAGUTASHVILI, A. RCHEULISHVILI, L. MOSULISHVILI

EFFECT OF THE DNA G-C CONTENT UPON BINDING CONSTANTS OF Pb(II)-DNA COMPLEXES

Lead acts as a chemical stressor and causes breakdown of the homeostatic cellular mechanisms - Lead induced DNA strand breaks in lymphocytes of exposed workers compared to the unexposed group [1]. It is seen, that Pb(II) nucleic acid interactions may be critical for the toxic action of this metal ion. Pb(II) has genetic effects. The biochemical and molecular mechanisms of lead toxicity are poorly understood. It is evident, that the study of quantitative characteristics - binding constants Pb(II) - DNA complexes is very important. These constants depend upon the DNA nucleotide composition, the nature of bivalent metal ion and the solution ionic strength.

We studied the interaction of Pb(II) ions with DNA by the equilibrium dialysis method at the different ionic strength [2].

The present study was undertaken to examine the effect of the DNA G-C content upon constants of Pb(II) - DNA complexes by the equilibrium dialysis method.

Materials and Methods

The following reagents were used: $Pb(NO_3)_2$, $NaNO_3$, (all reagents are analytical grade), DNA, from different origin (calf thymus, T7 phage, salmon sperm, spirulina platensis, E. coli, bovine spleen). In all cases, the purity was sufficiently high as determined from optical measurements ($OD_{260}/OD_{280} > 1.8$, where OD represents the optical density). Native DNA was dissolved in 20 mM $NaNO_3$.

Equilibrium dialysis experiments were performed in a two-chambered Plexiglass apparatus. The initial metal concentration varied within 10^{-6} - 10^{-4} M. The concentration of the DNA was calculated spectrophotometrically using $\epsilon = 6600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The DNA concentration was 10^{-4} M. Samples were analyzed for Pb(II) by atomic absorption spectrophotometry.

Results and Discussion

The adsorption isotherms for Pb(II) complexes with DNA of various origin are shown in Fig. 1 in the Scatchard coordinates at 20 mM $NaNO_3$ at $t = 20^\circ C$. In our previous work [2] the mathematical treatment of such isotherms was given in detail. To study the effect of DNA G-C content upon the energetics of Pb(II)-DNA interaction, we shall limit ourselves to the comparison of stoichiometric constants (K). The obtained results are given in Fig. 2. As can be seen, $\log K$ increases with the rise of the G-C content due to preferred association of Pb(II) ions with G-C pairs. For the native DNA structure

the empirical dependence of $\log K$ on the G-C content has been derived for Pb(II)-DNA complex:

$$\log K = 2,57 + 0,04 (\% \text{ G-C})$$

It is in good agreement with literature data [3-6]. In particular, it was shown, that the proton is located at the phosphate group and Pb(II) at the N7/(C6)O site. On the basis of the stability constants of these complexes and their structures in solution it is possible to provide a series which reflects the decreasing affinity for Pb(II) of nucleobase residues in single-stranded nucleic acids: guanine \cong cytosine > adenine > uracile \cong thymine. Besides, it is known that using an X-ray structure [4] N7 of a guanine residue is essential for Pb(II) binding and activity. For Pb(II)-DNA interactions [5] evidence is provided that Pb(II) not only interacts with phosphate groups but also with nitrogen and oxygen of nucleobases. Metalated DNA triplex structures appear to be of interest at least in DNA respects. It has been hypothesized [6] that metal binding to N7 of guanine in the third strand could increase the strength of H bonds between the two guanines as a consequence of a polarizing effect of the metal ion. Reactive species generated by chemicals and UV radiation can cause sequence-specific DNA damage and play an important role in mutagenesis. The 5'-G in GG sequence is easily oxidized because a large part of the highest occupied molecular orbital is distributed on this site. On the basis of these findings, the sequence specificity of DNA damage is

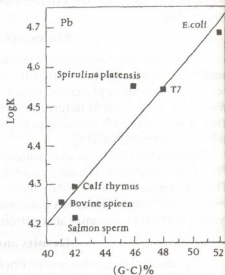
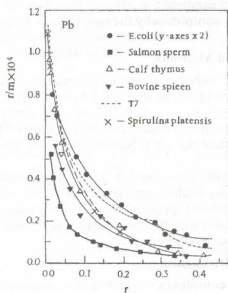


Fig. 1. Isotherms of adsorption of Pb(II) ions by DNA of various origin in the Scatchard coordinates; r - number of bound lead ions per DNA phosphate, m - concentration of free lead ions. For *E. coli* the vertical scaling factor is 2×10^4 .

Fig. 2. Dependence of binding constant logarithm on DNA G-C content for Pb(II)-DNA complex.



also presumably determined by site-specific binding of metal ion to DNA. It is known, that the primary binding site for Pb(II), which determines to a very large part the stability of the complexes is the phosphate group of the nucleotides [8]. The interaction of calf thymus DNA with Pb(II) was studied in aqueous solution at pH 6.5 using Fourier Transform Spectroscopy [9]. Lead ion bind mainly to the PO₂ - of the backbone, resulting in increased base-stacking interaction and duplex stability. A partial destabilization of the helical structure was observed for the lead ion at high metal ion concentration. It can be expected that such a trend to form stronger complexes formation with DNA electron-donor groups, which evidently is the cause of binding when G-C content is increased is due to the raise of probability of N(7) - Pb(II) inner sphere complexes formation.

Indeed, alterations at several guanine residues in leadzyme prove that these sites are crucial for the catalytic activity [10], apparently only three nucleobases, one cytosine and two guanines, are absolutely required for catalysis [11]. In leadzyme, a ribozyme that requires Pb(II), the cleavage site of the RNA, is between a guanine and cytosine residue [10].

E. Andronikashvili Institute of Physics
Georgian Academy of Sciences

Received 17.11.2002

ე. ანდრონიკაშვილი, ა. რჩეულიშვილი, ლ. მოსულიშვილი

**დნმ-ის გც წყვილების შემცველობის გავლენა დნმ-ის
Pb-თან შეკავშირების კონსტანტაზე**

რ ე ზ ი უ მ ე

განსაზღვრული იქნა შეკავშირების სტექიომეტრიული კონსტანტები Pb(II) იონების სხვადასხვა წარმომობის დნმ-თან წონასწორული დიალიზის მეთოდით.

ნაჩვენებია, რომ შეკავშირების სტექიომეტრიული კონსტანტა Pb(II)-დნმ კომპლექსისათვის, დამოკიდებულია გც წყვილების შემცველობაზე დნმ-ში და ეს დამოკიდებულება ემპირიულად გამოიხატება შემდეგი განტოლებით:

$$\log K = 2,57 + 0,04 (\% \text{ G-C})$$

Э. С. ГЕЛАГУТАШВИЛИ, А. Н. РЧЕУЛИШВИЛИ,
Л. М. МОСУЛИШВИЛИ

**ВЛИЯНИЕ ГЦ-СОДЕРЖАНИЯ ДНК НА КОНСТАНТЫ
СВЯЗЫВАНИЯ Pb(II)-ДНК**

Р е з ю м е

Были определены стехиометрические константы связывания ионов Pb(II) с ДНК различного происхождения методом равновесного диализа.

Показано, что стехиометрические константы связывания ионов $Pb^{(II)}$ с ДНК зависят от ГЦ содержания ДНК, и эта зависимость эмпирически выражается следующим уравнением:



$$\log K = 2,57 + 0,04 (\% G-C)$$

ლიტერატურა – LITERATURA – REFERENCES

1. *Fracasso M.E., Perbellini L., Solda S., Talarnini G., Franceschetti P.* Mutat Res., 2002, 515, 159-169.
2. *Gelagutashvili E. S., Rcheulishvili A.N., Mosulishvili L. M.* Biofizika, 2001, 46, 1006-1009.
3. *Da Costa C. P. and Sigel H.* Inorg.Chem., 2000, 39, 5985-5993.
4. *Wedekind J. E., MacKay D. B.* Nature Struct. Biol., 1999, 6, 261-268.
5. *Swiatek J., Guranowski B.* Acta Biochim. Pol., 1990, 37, 7-20.
6. *Potaman V. N., Soyfer V.N.* J. Biomol. Struct. dyn, 1994, 11, 1035.
7. *Kawanishi SH., Hiraku Y. and Oikawa SH.* Mutation Research, 2001, 488, 65-76.
8. *Da Costa C. P., Sigel H. J.* Biol. Inorg. Chem, 1999, 4, 508-514.
9. *Tajmir-riachi H. A., Naoui M., Ahmad R.* Biopolymers., 1993, 33, 1819-1827.
10. *Lemoeux S., Chartrand P., Cedergren R., Major F.* RNA, 1998, 4, 739-749.
11. *Hoogstraten C. G., Legault P., Pardi A.* J.Mol. Biol., 1998, 284, 337-350.



E. GELAGUTASHVILI, A. BELOKOBILSKY, L. MOSULISHVILI

DETERMINATION OF THE BINDING AFFINITIES OF METAL IONS TO C-PHYCOCYANIN *SPIRULINA PLATENSIS* BY ABSORPTION TITRATION

The physiological and biochemical effects of specific metal ions are largely dependent on their physiochemical properties especially their ligand affinities. Knowledge of these properties allows predictions to be made regarding whether the organic or mineral phase are most like to be affected in a mineralized tissue [1].

Spirulina Platensis is a cyanobacterial species that is surmised to potentiate the immune system leading to suppression of cancer development and viral infection [2]. C-phycoeyanin (C-PC) - a natural blue pigment that is the major light-harvesting biliprotein in the blue-green alga *Spirulina Platensis* contains open chain tetrapyrroles with possible antioxidant and anti-inflammatory properties [3].

In this work the binding affinity of Hg(II), Ag(I), Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Mg(II), Mn(II), Al(III), Sr(II) ions with C-PC is studied using absorption titration.

Materials and Methods

The other reagents were used: Pb(NO₃)₂, Hg(NO₃)₂, AgNO₃, CuCl₂·2H₂O, CdCl₂·2.5H₂O, Al₂(SO₄)₃·18 H₂O, MgSO₄·7H₂O, NiSO₄·7H₂O, MnCl₂·4H₂O, SrCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, ZnSO₄, K₂Cr(SO₄)₃. All metal salts were of analytical or reagent grade. The concentration of C-PC was determined by UV/Visible spectroscopy using a value of $\epsilon_{\lambda=615 \text{ nm}} = 279000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ for the absorption coefficient. The purity of the protein was assessed from the ratio of the absorbances at $\lambda = 620 \text{ nm}$ and $\lambda = 280 \text{ nm}$ ($A_{620}/A_{280} \geq 4$). Absorption titration experiments were performed on spectrophotometer in the 400 nm-650 nm spectral region at room temperature with 1-cm quartz cuvettes.

Results and Discussion

The electronic absorption spectra of C-PC in the presence of increasing amounts of the metal ions showed a strong decrease in the peak intensities (hypochromicity). The change in the absorbance at $\lambda = 620 \text{ nm}$ with increasing concentration of metal ions was used to construct the half-reciprocal plot. Such plot for Hg(II) ions as an example is shown in Fig. 1A. (dependence $C/\Delta\epsilon_{\text{app}}$ vs C, where C - is the concentration of metal ions, $\Delta\epsilon_{\text{app}} = [\epsilon_a - \epsilon_f]$, ϵ_a and ϵ_f correspond to the extinction coefficient of the bound form of C-PC and the extinction coefficient of free C-PC, respectively. It is seen, that the half-reciprocal plot of the absorption titration data gave a linear plot and resulted

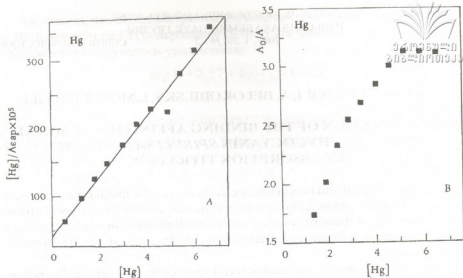


Fig. 1. Half-reciprocal plot of C-PC binding with Hg(II) ions as determined from the absorption titration data (A). Plot of the absorption titration data at 620 nm demonstrating the saturation of binding of C-PC with Hg(II) ions (B).

in an intrinsic binding constant (K). A continuous decrease in the intensity of C-PC absorption was followed by saturation at high concentrations of metal ions (Fig. 1B). It is important to note that the absorbance is reduced by nearly one half of the initial value ($\cong 50\%$ hypochromicity). The binding constants presented in Table 1 were estimated from Fig. 1A. The binding constant K was used to calculate the Gibbs free energy $\Delta G^0 = -RT \ln K$, where R is the gas constant and T is the Kelvin temperature.

Table 1

Binding affinity of metal ions to C-PC, $t=20^\circ\text{C}$

Element	pK	Gibbs free energy $-\Delta G^0$ Kcal/mol	Correlation coefficient, R
Mg ²⁺	-3,04	4,14	0,98
Mn ²⁺	-3,18	4,32	0,96
Al ³⁺	-3,15	4,28	0,91
Co ²⁺	-3,32	4,52	0,97
Ni ²⁺	-3,36	4,57	0,95
Zn ²⁺	-3,28	4,46	0,97
Cd ²⁺	-3,45	4,69	0,95
Fe ²⁺	-3,3	4,49	0,92
Ag ¹⁺	-5,29	7,2	0,95
Hg ²⁺	-6,03	8,2	0,99
Pb ²⁺	-4,34	5,9	0,94
Sr ²⁺	-3,16	4,32	0,96
Cr ³⁺	-3,6	4,9	0,96
Cu ²⁺	-3,53	4,8	0,93

It is evident from Table 1, that the binding affinities of metal ions to C-PC strongly depend upon the metal and the binding constants are arranged in the descending order as follows

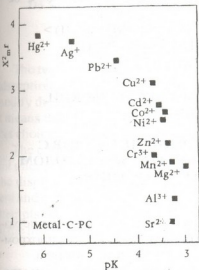
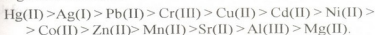


Fig.2. Correlation between the covalent index $X_m^2 r$ and binding constant logarithm for metal - C-PC.

the only exception). Metal ions Hg(II), Ag(I) (class B) have an index value higher than 3,0. (For the covalent index $X_m^2 r$, X_m is the Pauling electronegativity and r is the ionic radius for the most common metal-ion coordination number). In Fig.3 the dependence $-\log K = pK$ (for Me-C-PC complexes) and the covalent index $X_m^2 r$ are presented. Correlation is observed between pK and the covalent index $X_m^2 r$. The correlation between the theoretical binding parameter $X_m^2 r$ and empirical binding constants clearly demonstrate the dynamic nature of metal -C-PC interactions.

Table 1 summarizes all the estimations of ΔG^0 derived from the experimental data. The results of the study indicate that the value of calculated ΔG^0 is characteristic for hydrogen bonds of Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Mg(II), Mn(II), Al(III), Sr(II) (4,14÷5,9 kcal/mol), whereas Ag(I) is almost on the verge of 7,2 kcal/mol and Hg(II) exceeds the energy of hydrogen bonding (8,2 kcal/mol). It is clear, that using half-reciprocal plot linear fits to determine binding constants for these complexes always gives high (>0,90) correlation coefficient. It is known [4,5] that for metal ions Ca(II), Al(III), Mg(II) (class A), the covalent index $X_m^2 r$ has values less than 1,75, for borderline Pb(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cr(III), Mn(II), values are higher than 1,75 but less than 3,0, (Pb(II) being

Georgian Academy of Sciences
E. Andronikashvili Institute of Physics

Received 16.09.2002

ე. დელაღუტაშვილი, ა. ბალოკობილსკი, ლ. გოსულიაშვილი

მეტალთა იონების *Spirulina platensis* C-ფიკოციანინთან
მონათესაოების განსაზღვრა აბსორბციული გატიტრის მეთოდით

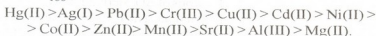
რეზიუმე

აბსორბციული გატიტრის მეთოდით შესწავლილი იქნა იონების ურთიერთ-
ქმედება *Spirulina platensis* C-ფიკოციანინთან.

ნაჩვენებია, რომ მეტალთა იონების C-ფიკოციანინთან ურთიერთქმედების ადგილი აქვს ჰიპოქრომულ ეფექტს და ეს ეფექტი მკაცრად დაზოგადებული თვით მეტალის ბუნებაზე.

შეკავშირების კონსტანტები განსაზღვრული იქნა გატიტრის მრუდების საშუალებით.

მეტალთა იონები C-ფიკოციანინთან ურთიერთქმედების მიხედვით განლაგდა შემდეგი თანმიმდევრობით:



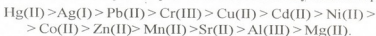
Э. С. ГЕЛАГУТАШВИЛИ, А. И. БЕЛОКОБЫЛЬСКИЙ,
Л. М. МОСУЛИШВИЛИ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРОДСТВА ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С С-ФИКОЦИАНИНОМ *SPIRULINA PLATENSIS* МЕТОДОМ АБСОРБЦИОННОГО ТИТРИРОВАНИЯ

Резюме

Методом абсорбционного титрования изучено взаимодействие различных ионов металлов на С-фикоцианин (С-фц). Наблюдался гипохромный эффект. Этот эффект строго зависит от самого иона металла.

Были построены кривые титрования и определены константы связывания ионов металлов с С-фц из *Spirulina platensis*. По эффективности взаимодействия с С-фц они располагаются в следующем порядке:



ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Litchfield T.M., Ishikawa Y., Wu L.N., Wuthier R.E., Sauer G.R.* Calcif. Tissue Int., 1988., 62, 341.
2. *Hirahashi T., Matsumoto M., Hazeki K., Saeki Y., Seya T.* Int. Immunopharmacol., 2002, 2, 423.
3. *Romay C., Armesto J., Ramirez D., Gonzalez R., Ledon N., Garcia I.* Inflammation Research., 199/8, 47, 36.
4. *Allred A. L. J.* Inorg. Chem., 1961, 17, 215.
5. *Nieboer E., Richardson D. H. S.* Environ. Pollution (series B), 1980 1, 3.



BARBARA OŚCIK-MENDYK, JAN KAZIMIERZ RÓŻYŁO

DESCRIPTION OF THE RETENTION MECHANISM IN LIQUID ADSORPTION CHROMATOGRAPHY WITH MIXED MOBILE PHASE

The type and mobile phase composition play an important role in liquid adsorption chromatography. The use of mixed mobile phases allows us to modify the capacity ratio, the selectivity and the resolution over a wide range. It means that the resolution and the analysis time may be optimized by correct choice of the composition of the mobile phase.

The competitive solute and solvent adsorption is one of the most important phenomena determining the liquid adsorption chromatography process. The displacement process may be strengthened or weakened by solute-solvent and solvent-solvent interactions in the mobile and surface phases. Many attempts have been made to describe the dependences of the capacity ratio on the mobile phase composition [1-8].

Snyder – Soczewicki approach

The retention process in real chromatographic systems may be represented by the following quasi-chemical reversible reaction:



with the equilibrium constant K_{sI} expressed as follows:

$$K_{sI} = \left[\frac{y_s \gamma_s^\sigma}{x_s \gamma_s^I} \right] \left[\frac{x_1 \gamma_1^I}{y_1 \gamma_1^\sigma} \right]^r \tag{2}$$

where x_s, x_1, y_s, y_1 are molar fractions of solute and polar solvent in mobile and surface phase, respectively; $\gamma_s^I, \gamma_1^I, \gamma_s^\sigma, \gamma_1^\sigma$ are activity coefficients of solute and polar solvent in mobile and surface phase, respectively.

Then the capacity factor (k_s) is:

$$k_s = K_{sI} B D \tag{3}$$

where

$$B = \frac{\gamma_s^I}{\gamma_s^\sigma} \tag{4}$$

$$D = \left(\frac{y_1 \gamma_1^\sigma}{x_1 \gamma_1^I} \right)^r \tag{5}$$

For an ideal binary mobile phase (1+2) equation is equal:

$$k_s = K_{sI} \left(\frac{y_1}{x_1} \right)^r \tag{6}$$

The adsorption isotherm y_1 may be calculated from Everett relationship [9]:

$$y_1 = \frac{K_{12}x_{12}}{1 + K_{12}x_{12}} \quad (7)$$

where $x_{12} = x_1/x_2$

Combining equations (6) and (7) we can obtain the following relationship:

$$k_s = \left[\frac{x_1}{(k_1)^{1/r}} + \frac{x_2}{(k_2)^{1/r}} \right]^{-r} \quad (8)$$

where k_s is the capacity factor of the chromatographed substance in the binary mobile phase (1+2), k_1 and k_2 are the capacity factors for pure solvent 1 and 2 (less polar), x_2 is the molar fraction of solvent 2 in the mobile phase.

If the value of parameter r is equal 1 then equation (8) may be rewritten in the well known Snyder equation:

$$k_s = \left[\frac{x_1}{k_1} + \frac{x_2}{k_2} \right]^{-1} \quad (9)$$

Equation (9) is one of the most popular descriptions of the LSC process.

The logarithmic form of equation (6) is as follows:

$$\lg k_s = \lg K_{s1} + r \lg y_1 - r \lg x_1 \quad (10)$$

For mobile phases with great differences in solvent polarity (strong adsorption of solvent 1) the parameter y_1 is equal to 1, so equation (10) may be presented as follows:

$$\lg k_s = \lg K_{s1} - r \lg x_1 \quad (11)$$

The same equation was published by Soczewiński [3] in the first paper of the series in which he presented a model of chromatographic mechanism based on the mutual displacement of solute and solvent molecules from the adsorption layer. So equation (11) is known as Snyder-Soczewiński relationship.

This equation was derived for ideal model of chromatographic process assuming:

- competitive character of solute and solvent adsorption
- energetic homogeneity of the adsorbent surface
- orientation of solute and solvent molecules in the surface phase
- differences in molecular sizes of solutes and solvents
- ideal mobile and surface phases

The interpretation of the parameter r is especially interesting. It is assumed that in ideal chromatographic process the parameter r (slope of linear relation (11) denotes the average number of solvent 1 molecule displaced from the adsorbent surface by a single solute molecule. For substances containing one polar functional group – single point adsorption – values of parameter r should be equal to 1.0. When two point adsorption is observed (bifunctional solute molecule) the slope r of relationship (11) should be equal to 2.0. This relation was verified experimentally in many chromatographic systems [10–13].

Ościk's equation for the capacity ratio in LSC

In the 1960's Ościk [14] presented the thermodynamic approach to adsorption TLC with multicomponent mobile phases on homogenous surfaces. This treatment



being one of the best known approaches makes possible the prediction of chromatographic parameters for mixed mobile phases from the parameters obtained with pure solvents. The equation for the binary mobile phase may be written as follows:

$$\lg k_s = x_1 \lg k_1 + x_2 \lg k_2 + (y_1 - x_1)(\Delta \lg k_{1,2} + A) \quad (12)$$

where A is the constant characterizing the solute-solvent interactions, $(y_1 - x_1)$ is the excess adsorption isotherm of solvent 1, $\Delta \lg k_{1,2} = \lg k_1 - \lg k_2$.

The values of k_1 and k_2 are available from chromatographic experiments. The mole fraction y_1 may be calculated in two different ways. For an adsorption model assuming the ideality of both phases the parameter y_1 may be calculated according to well-known Everett relation (7). The other method for calculating the mole fraction y_1 requires the experimental excess adsorption data n_1^e vs. x_1 , where n_1^e is the adsorption excess of the solvent 1. Then y_1 may be calculated by using relationship:

$$y_1 = \frac{n_1^e}{n^s} + x_1 \quad (13)$$

where n^s is the total number of moles in the surface phase. The parameter A may be estimated by using a best-fit numerical procedure for experimental dependence k_s vs. x_1 [15].

Equation (12) was verified experimentally in many chromatographic systems [16-18]. This relationship permits to evaluate the effect of molecular interactions in the bulk phase on solute retention, the effect of surface phase composition on solute retention, the effect of solute hydrophobicity on retention [19].

The Ošćik's equation was also used for description of chromatographic systems on energetic heterogeneous surfaces [20].

For a given chromatographic system with the binary mobile phase, the expression $\Delta \lg k_{1,2} + A = C$ for an individual test substance has a constant value. After simple transformations [21] equation (12) assumes a linear form:

$$G = \frac{x_1 x_2}{\lg k_s - x_1 \lg k_1 - x_2 \lg k_2} = \frac{1}{C} \left(\frac{1}{K_{12} - 1} + x_1 \right) = ax_1 + b \quad (14)$$

where $a = 1/C$ and $b = 1/C(K_{12} - 1)$. Hence $K_{12} = a/b + 1$.

From the boundary conditions of equation (14), K_{12} values can be calculated because for $x_1 = 0$, $G = b$ and for $x_1 = 1$, $G = a + b$.

Equation (14) has been used for description of mechanism of liquid adsorption chromatography process as well [22-24].

The retention process model taking into account molecular interactions in bulk phase

The optimum separation conditions of mixtures in liquid adsorption chromatography very often require application of mixed (multicomponent) mobile phases. In such chromatographic systems the mechanism of chromatographic retention is very complex and its description is difficult. The specific interactions between solute and solvent molecules in bulk phase play a very important role. Theories involving all possible interactions lead to compli-

cated equations for retention. In the 1980's Jaroniec et al. [25–28] and Ościak-Mendyk et al. [29–31] derived a simple linear equation with a mechanism of liquid adsorption chromatography with mixed mobile phases. They proposed a model of retention mechanism which takes into account the following assumptions:

- adsorption has a competitive nature and only unassociated molecules participate in the phase exchange process
- the surface solution is ideal, the molecules of test substance and of the mobile phase components have a spherical shape but their sizes are different
- the adsorbent surface is energetically homogenous
- the total number of moles of the mobile phase components in the surface phase is constant and does not depend on the presence of the chromatographed substance because of its infinitely low concentration
- the bulk phase is not ideal – the bimolecular autoassociates and solvates are formed in this phase (1- polar component of mobile phase)

In the real chromatographic systems associates of different dimensions and structure can exist. Investigations by many authors [32,33] have shown that the steric and kinetic effects limit frequently the number of various types of complexes and their dimensions. It appears that in many cases the model assuming existence of double associates is sufficient for a correct description of thermodynamic properties of the bulk and surface solutions [34,35]. In the case of liquid chromatography with the binary mobile phase three most important types of association can be distinguished:

- association of molecules of a more polar mobile phase component – association 1-1 type
- association of the chromatographed substance and molecules of polar solvent – association s-1 type
- association of molecules of different mobile phase components – association 1-2 type

Mobile phase used in practice contains usually one more polar solvent which can associate. The association of less polar or nonpolar solvents can be neglected. Association of test substance with molecules of more polar solvent affects significantly the chromatographic process. Migration of the solute from the bulk phase to the surface phase is then more difficult.

The retention process may be represented by the following quasi-chemical reversible reaction:



with the equilibrium constant expressed as follows

$$K_{s1} = (y_s/x_s) (x_1/y_1)^n \quad (15)$$

where x_1 , y_1 , x_s , y_s are molar fractions of unassociated molecules of the solvent and solute s in the mobile and stationary phases, respectively; n is the ratio of the surface area occupied by one solute molecule to that occupied by one polar solvent molecule (parameter r is assumed to be equal 1).

The process of creation of autoassociates 1-1 type may be presented in the following way:

$$x_1 + x_1 \Leftrightarrow x_{(1-1)}$$

so the equilibrium constant:

$$L_2 = x_{(1-1)} / (x_1)^2$$

where $x_{(1-1)}$ is the molar fraction of bimolecular autoassociates of solvent 1 in bulk phase.

The solvation process can be expressed as:



The equilibrium constant for this process is:

$$C_1 = x_{s1} / x_s x_1 \quad (19)$$

where x_{s1} is the molar fraction of solvates $s-1$ type.

The general equation describing capacity factor of chromatographed solute for associated solution (k_s) may be derived taking into account the processes mentioned above. Then

$$k_s = q^{-1} K_{s1} y_1 \{x_1 [1 + (C_1 - 2L_2)x_1]\}^{-1} \quad (20)$$

Equation (20) may be transformed to the following linear form:

$$y_1 / (k_s x_1) = q^{-1} K_{s1} + [q^{-1} K_{s1} (C_1 - 2L_2)] x_1 \quad (21)$$

We can rewrite the equation (21) as:

$$y_1 / (k_s x_1) = a + \beta x_1 \quad (22)$$

where

$$\alpha = q K_{s1}^{-1} \quad \text{and} \quad \beta = q(C_1 - 2L_2) K_{s1}^{-1} \quad (23)$$

This is a linear function of the mole fraction of the more polar solvent of binary mobile phase. For the binary mobile phase in which the polarity difference between the solvent pairs is small the values of molar fraction of polar solvent in surface phase (y_1) must be evaluated from adsorption measurements (eq. 13) [36]. For mobile phases with great difference in solvent polarity the parameter y_1 is equal to 1, so the equation (9) may be presented as:

$$1/(k_s x_1) = \alpha + \beta x_1 \quad (24)$$

Plotting the relationship $1/(k_s x_1)$ against x_1 we can establish on the basis of the slope of the plot (β) the type of association which is predominant in the chromatographic process:

- a negative value of slope β indicates the predominant effect of 1-1 association
- a positive value of β indicates the predominant effect of $s-1$ type association

The model plots are presented in Fig. 1

The parameters of equation (24) are connected mutually by the relationship:

$$\beta = \alpha(C_1 - 2L_2) \quad (25)$$

The relationship presented above connects the values of all equilibrium constants which play an important role in the retention mechanism: $\alpha = 1/K_{s1}$, C_1 , L_2 . It is possible to interpret this relation assuming that the molecular interactions of 1-1 and $s-1$ type are identical. In such case the numerical val-

ues of equilibrium constants of molecular associates formation are also identical, i.e. $C_1 = L_2$. Then equation (25) may be written in the form:

$$\beta = -\alpha L_2 \quad (26)$$

Since $1/\alpha$ is always positive, $\beta < 0$. In the case of differentiated adsorption of chromatographed substances in a given system with binary mobile phase the relationship of β vs. α should be linear. Then numerical value of equilibrium constant L_2 (the slope of straight line) depends on the energies of molecular interactions in the mobile phase. Plotting the relationship according to equation (26) the linear relation is obtained which can be described by the following equation:

$$\beta = b(\alpha - a) \quad (27)$$

where a denotes the distance of an intersection point of the straight line with α axis from the origin of co-ordinate axes, b is the slope of line and it is always negative.

Dividing equation (27) by the α parameter we will obtain:

$$\frac{\beta}{\alpha} = b\left(1 - \frac{a}{\alpha}\right) \quad (28)$$

From equation (25) one can know that the quotient is equal to $\beta/\alpha = C_1 - 2L_2$. Introducing this relationship to equation (28) we obtain:

$$C_1 - 2L_2 = b\left(1 - \frac{a}{\alpha}\right) \quad (29)$$

The relationships represented by equations (25–29) are schematically presented in Fig.2

The analysis of this equation leads to the following conclusions:

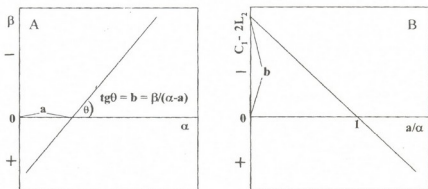


Fig.2. The theoretical relationships β vs. α (A) and $C_1 - 2L_2$ vs. a/α (B) plotted according to equations (27) and (29).

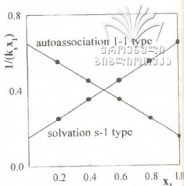


Fig.1. The model relationships plotted according to equation (24)

if $\alpha > a$ then $C_1 - 2L_2 < 0$ and $C_1 < 2L_2$
 if $\alpha = a$ then $C_1 - 2L_2 = 0$ and $C_1 = 2L_2$
 if $\alpha < a$ then $C_1 - 2L_2 > 0$ and $C_1 > 2L_2$.

From the boundary conditions of eq. (29) it results that if $\alpha \rightarrow \infty$ then $(1 - a/\alpha) \rightarrow -\infty$. Since $b < 0$, $(C_1 - 2L_2) \rightarrow \infty$. On the other hand, when $\alpha \rightarrow \infty$

$$(1 - a/\alpha) \rightarrow 1 \text{ and } (C_1 - 2L_2) = b.$$

It can be assumed with good approximation, that in the case of binary mobile phases containing one strongly polar solvent the equilibrium constant of autoassociation of its molecules is practically constant ($L_2 = \text{const.}$). Then the change of $(C_1 - 2L_2)$ values with the changes in $\alpha = 1/K_{s1}$ values is connected only with the changes in the equilibrium constant C_1 (solvation of test substance molecules). With the assumption $\alpha \rightarrow \infty$ it can be said that $C_1 \rightarrow 0$, and then $(C_1 - 2L_2) = b = -2L_2$ i.e. $L_2 = -b/2$. The above assumption related to a given chromatographic system with binary mobile phase permits to evaluate not only the differences in equilibrium constants of association but also separate values of these constants (C_1 and L_2).

Equations (24–29) were used for interpretation of experimental data in many chromatographic systems with binary and ternary mobile phases [29,30,37–39].

Other approaches investigating the mechanism of liquid adsorption chromatography are described in literature [40–45] but the authors selected the theories presented above as a representative.

Department of Planar Chromatography,
 Maria Curie-Skłodowska University, Poland

Received 15.04.2002

ბ. ოსციკი-მენდიკი, ი. რუჟილო

**შერეულ მოძრავ ფაზიან აღსორბციულ თხევად
 ქრომატოგრაფიულ სისტემებში მონაცემების მართვად**

რეზიუმე

წარმოდგენილია სამი თეორია, რომელიც მიეკუთვნება თხევადი აღსორბციული ქრომატოგრაფიის პროცესის მექანიზმს. მათ საფუძვლად უდევთ შეკავებითი პროცესი სხვადასხვა მოდელებზე. წარმოდგენილი განტოლებების პარამეტრების განსაზღვრა შესაძლებელს ხდის ამ პროცესის მექანიზმის ანალიზს. მოძრავი შემადგენლობის გავლენა, საკვლევი ნივთიერებების თვისება, ამ ნივთიერების მოლეკულის ორიენტაცია ზედაპირული ფაზაში, აგრეთვე მოძრავი ფაზის კომპონენტების ავტოასოციაციის და სოლვატაციის ეფექტები შეკავების მექანიზმზე შესაძლებელია განხილული იქნეს წარმოდგენილი მიდგომის საფუძველზე.



ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УДЕРЖИВАНИЯ В АДсорбЦИОННОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ СО СМЕШАННОЙ ПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ

Резюме

Представлены три теории, относящиеся к механизму процесса жидкостной адсорбционной хроматографии. Эти подходы основаны на разных моделях процесса удерживания. Определение параметров представленных уравнений делает возможным анализ механизма этого процесса: влияние состава подвижной фазы, качества испытанного вещества, ориентации молекул этого вещества в поверхностной фазе, а также эффектов автоассоциации и сольватации компонентов подвижной фазы на механизм удерживания.

ЛІТЭРАТУРА – REFERENCES

1. *L.R. Snyder*. Principles of Adsorption Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1968.
2. *L.R. Snyder*. Anal. Chem., 1974, 46, 1384.
3. *E. Soczewiński*. Anal. Chem., 1969, 41, 179.
4. *M. Jaroniec, J. Ościk*. J. HRC&CC, 1982, 5, 3.
5. *R.P.W. Scott, P. Kucera*. J. Chromatogr., 1978, 149, 93.
6. *R.P.W. Scott, P. Kucera*. J. Chromatogr., 1975, 112, 425.
7. *D.E. Martire, R.E. Boehm*. J. Liq. Chromatogr., 1980, 3, 753.
8. *L.R. Snyder, H. Poppe*. J. Chromatogr., 1980, 184, 363.
9. *D.H. Everett*. Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 1803.
10. *M. Matyska, E. Soczewiński*. J. Planar Chromatogr., 1990, 3, 144.
11. *D. Nurok, M.J. Richard*. Anal. Chem., 1981, 53, 563.
12. *S. Hara, N. Yamaguchi, K. Yamakawa, K. Nishitani*. Anal. Chem., 1985, 57, 1780.
13. *T. Wawrzynowicz, T.H. Dzido, J. Kuczmierczyk*. Chem. Anal., 1985, 30, 63.
14. *J. Ościk*. Przemysł Chem., 1965, 44, 129.
15. *J. Ościk, J.K. Różyło, B. Ościk-Mendyk, M. Jaroniec*. Chromatographia, 1981, 14, 95.
16. *J. Ościk, J.K. Różyło*. Chromatographia, 1971, 4, 518.
17. *J. Ościk, J.K. Różyło, B. Ościk-Mendyk, M. Jaroniec*. Chromatographia, 1981, 14, 95.
18. *J. Ościk, J.K. Różyło, J. Gross, I. Malinowska, G. Chojnacka*. Chromatographia, 1982, 15, 25.
19. *L. Kwietniewski, M. Janicka, J.K. Różyło*. Chromatographia, 2000, 59, 559.
20. *J.K. Różyło, J. Ościk, B. Ościk-Mendyk, M. Jaroniec*. J. HRC&CC, 1981, 4, 17.
21. *J.K. Różyło, B. Ościk-Mendyk*. Chromatographia, 1984, 19, 371.
22. *L. Kwietniewski, M. Janicka, J.K. Różyło*. J. Planar Chromatogr., 1998, 11, 350.



23. *M. Janicka, L. Kwietniewski, J. Matysiak.* J. Planar Chromatogr., 2000, 13, 285.

24. *J.K. Różyło, M. Janicka.* J. Planar Chromatogr., 1990, 3, 413.

25. *M. Jaroniec, J.A. Jaroniec.* J. Liq. Chromatogr., 1981, 4, 2121.

26. *M. Jaroniec, J.A. Jaroniec.* J. Chromatogr., 1981, 210, 130.

27. *M. Jaroniec, J.A. Jaroniec.* J. Liq. Chromatogr., 1984, 74, 393.

28. *M. Jaroniec, J.A. Jaroniec.* J. Chromatogr., 1984, 295, 377.

29. *B. Ościk-Mendyk.* J. Chromatogr., 1991, 550, 645.

30. *B. Ościk-Mendyk.* J. Liq. Chromatogr., 1991, 14, 2891.

31. *B. Ościk-Mendyk.* J. Planar Chromatogr., in press.

32. *M. Saunders, J.B. Hynes.* J. Chem. Phys., 29, 1319.

33. *M. Kunst, D. Duijn, P. Bordewijk.* Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1979, 83, 840.

34. *H. Handeck, H. Wolff, R. Gotz.* J. Phys. Chem., 1977, 81, 718.

35. *H. Wolff, A. Shandiakhy.* Fluid Phase Equil., 1981, 7, 309.

36. *B. Ościk-Mendyk.* J. Planar Chromatogr., 1990, 3, 322.

37. *B. Ościk-Mendyk, J.K. Różyło.* Chem. Environ. Res., 1995, 4, 183.

38. *M. Borówko, B. Ościk-Mendyk.* J. Liq. Chromatogr., 1991, 14, 2633.

39. *M. Borówko, B. Ościk-Mendyk.* J. Liq. Chromatogr., 1989, 12, 2601.

40. *P. Jandera, J. Churacek.* J. Chromatogr., 1974, 91, 207.

41. *E. Paanacker, J.C. Kraak, H. Poppe.* J. Chromatogr., 1978, 149, 111.

42. *R.E. Boehm, D.E. Martire.* J. Phys. Chem., 1980, 84, 3620.

43. *P. Jandera, M. Skavrada, L. Adel, D. Komars, G. Guiochon.* J. Chromatogr., A, 2001, 908, 3.

44. *P. Jandera, M. Kucerova, J. Holikova.* J. Chromatogr., A, 1997, 762, 15.

45. *P. Jandera, D. Komers, L. Andel, L. Prokes.* J. Chromatogr., A, 1999, 831, 131.

УДК 543.544

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

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ ЭФФЕКТИВНОСТИ С КОЭФФИЦИЕНТОМ ЕМКОСТИ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЙ КОЛОНКИ

Проведенные нами ранее теоретические разработки в области колоночной хроматографии, основанные на концептуальных и комплексных подходах к теоретическому описанию, расчетам, оптимизации хроматографических критериев и параметров в аспектах выдвинутых нами концепций гегемонии констант устойчивости комплексов – K_y [1-5], коэффициентов распределения хроматографируемых веществ – K_d [6, 7] в сочетании с комплексным подходом к этим вопросам [8-11] позволили выявить новые многочисленные функциональные альтернативные связи видов $Par = f(K_y, Par')$ и $Par = f(K_d, Par')$ (где Par – соответствующий теоретически описываемый новым математическим уравнением хроматографический параметр или критерий, а Par' – другие параметры или критерии, наряду с K_y или K_d входящие в данное уравнение в качестве аргументов), свидетельствующие о перспективности дальнейшего развития концептуального и комплексного подходов к теоретическим и прикладным вопросам колоночной хроматографии.

Дальнейшим развитием наших теоретических разработок является выдвинутая в предыдущей работе [12] концепция гегемонии коэффициента емкости хроматографической колонки (k'), позволившая выявить новые функциональные связи вида $Par = f(k', Par')$ для параметров удерживания равновесной линейной колоночной хроматографии.

До начала наших теоретических разработок в аспекте концепции гегемонии k' в литературе лишь несколько параметров колоночной хроматографии были описаны одиночными, повторяющимися в различных работах, не имеющих альтернативных вариантов уравнениями, содержащими k' в качестве одного из аргументов [13-17].

Целью наших разработок данного цикла является вывод пакетов альтернативных уравнений нового поколения для теоретического описания, расчетов, оптимизации всех параметров и критериев колоночной хроматографии, а также для математической обработки хроматограмм в аспекте концепции гегемонии k' .

В данной статье изложены результаты наших теоретических разработок по выявлению новых функциональных связей вида $Par = f(k', Par')$ для параметров эффективности хроматографических колонок.

В приведенных ниже уравнениях:

k'_1, k'_2, k'_n – соответственно k' по веществам первого, второго и последнего хроматографических пиков;

Y – фазовое отношение, определяемое соотношением объемов неподвижной (V_s) и подвижной (V_m) фаз в данной хроматографической колонке, $Y = V_s/V_m$;
 u, ω – соответственно линейная и объемная скорости прохождения подвижной фазы через колонку;

V – линейная скорость движения пика (зоны) хроматографируемого вещества в колонке;

t_m, t_R, t'_R – соответственно “мертвое” время запаздывания, время удерживания и приведенное время удерживания;

W_p, W_v – ширина хроматографического пика у основания (в единицах времени и объема);

$W_{L(1/2)}, W_{V(1/2)}$ – ширина хроматографического пика на половине его высоты (в единицах длины и объема);

$\sigma_p, \sigma_L, \sigma_v$ – стандартные отклонения ширины хроматографического пика в единицах времени, длины или объема соответственно;

R – коэффициент удерживания;

R_s – критерий разделения двух веществ;

d_p – средний размер насадки колонки.

1. Высота, эквивалентная теоретической тарелке – H (ВЭТТ)

$$H = [\sigma_t u / (1+k')]^2 / L \quad (1)$$

$$H = [u(W_{11} + W_{12})]^2 / 16L(1+k')^2 \quad (2)$$

$$H = [W_{L(1/2)} R(1+k')]^2 / 5,5225L \quad (3)$$

$$H = \sigma_t^2 R V^2 (1+k') / L \quad (4)$$

$$H = \sigma_v^2 R u^2 / (1+k') L \omega^2 \quad (5)$$

$$H = \sigma_t u / (1+k') \sqrt{N} \quad (6)$$

2. Число теоретических тарелок – N

$$N = [L(1+k') / \sigma_t u]^2 \quad (7)$$

$$N = 5,5225 [Lu / W_{L(1/2)} V(1+k')]^2 \quad (8)$$

$$N = [8L(1+k') / u(W_{11} + W_{12})]^2 \quad (9)$$

$$N = [8V_m(1+k') / (W_{V1} + W_{V2})]^2 \quad (10)$$

$$N = [\sigma_L^2 (1+k') / Hu W_t]^2 \quad (11)$$

$$N = [Lu / \sigma_t V^2 (1+k'/Y)]^2 \quad (12)$$

$$N = 5,54 [\sigma_v^2 / (1+k') H \omega W_{V(1/2)}]^2 \quad (13)$$

$$H = [(1+k') L \omega / \sigma_v u]^2 \quad (14)$$

3. Высота (длина) рабочего слоя сорбента в колонке – L

$$L = \sigma_L^2 (1+k') V / Hu \quad (15)$$

$$L = [\sigma_L^2 (1+k') / H \{1 + [(\sigma_v^2 V / H \omega) - V_m] / V_m\}] \quad (16)$$



$$L = \sigma_L^4 \sigma_1 (1+k') / u (HW_1)^2 \sqrt{N} \quad (17)$$

$$L = 5,54 \sigma_V^4 \sigma_1 u^3 / (1+k')^3 (H \omega W_{V(1/2)})^2 \sqrt{N} \quad (18)$$

4. Селективность колонки – α

$$\alpha = [L(1+k'_2)\omega - V_m u] / [L(1+k'_1)\omega - V_m u] \quad (19)$$

$$\alpha = [L(1+k'_2) - t_m u] / [L(1+k'_1) - t_m u] \quad (20)$$

$$\alpha = \{[\sigma_L^2 (1+k'_2)/Hu] - t_m\} / \{[\sigma_L^2 (1+k'_1)/Hu] - t_m\} \quad (21)$$

5. Коэффициент селективности колонки – K_c

$$K_c = 2(k'_2 - k'_1) / (k'_2 + k'_1) \quad (22)$$

$$K_c = 9,434 V_m (k'_2 - k'_1) / \sqrt{N} (W_{V1} + W_{V2}) \quad (23)$$

$$K_c = 4,717 R_s [k'_2 H / LY (1+k'_2)]^{1/2} \quad (24)$$

$$K_c = 4,717 R_s [k'_2 / NY (1+k'_2)]^{1/2} \quad (25)$$

$$K_c = 2(k'_2 - k'_1) / (k'_2 + k'_1 + 2) \quad (26)$$

$$K_c = 1,179 (1 - k'_1/k'_2) \quad (27)$$

6. Пиковая емкость колонки – n_p

$$n_p = 1 + [(1 - k'_1/k'_0) \ln(1+k'_0)] \quad (28)$$

$$n_p = 1 + [0,29375 \sigma_1 u^2 / W_{L(1/2)} V_\omega (V_1 - V_\omega) (1+k'_0)^2] \ln(1+k'_0) \quad (29)$$

$$n_p = 1 + \{3,335 [(V_m + k'_0) k'_0 H / (W_{V1} + W_{V2}) (1+k'_0) LY]^{1/2}\} \ln(1+k'_0) \quad (30)$$

7. Коэффициент относительного перемещения зон хроматографируемых веществ вдоль колонки – R_r

$$R_r = (1+k'_1) / (1+k'_2) \quad (31)$$

$$R_r = \{[Hu + \sigma_{1L}^2 (1+k'_1)] - t_m\} / \{[Hu + \sigma_{2L}^2 (1+k'_2)] - t_m\} \quad (32)$$

$$R_r = \sigma_{2L}^2 (1+k'_1) / \sigma_{1L}^2 (1+k'_2) \quad (33)$$

8. Приведенная высота, эквивалентная теоретической тарелке – h

$$h = [u(W_{11} + W_{12})]^2 / 16L(1+k')^2 d_p \quad (34)$$

$$h = [\sigma_1 u / (1+k')]^2 / L d_p \quad (35)$$

$$h = [W_{L(1/2)} R(1+k')]^2 / 5,5225 L d_p \quad (36)$$

9. Число эффективных теоретических тарелок – N_{ef}

$$N_{ef} = 16(k'_t t_m / W_1)^2 \quad (37)$$

$$N_{ef} = 16(k'_L / u W_1)^2 \quad (38)$$

$$N_{ef} = 16(k'_t t_m / \sigma_1)^2 \quad (39)$$

10. Приведенная длина (высота) рабочего слоя сорбента в колонке – l_c

$$l_c = [L(1+k') / \sigma_1 u]^2 h d_p \quad (40)$$

$$l_c = [8L(1+k') / u (W_{11} + W_{12})]^2 h d_p \quad (41)$$

$$I_c = [8V_m(1+k)/(W_{v1}+W_{v2})]^2 h d_p$$

(42)

Приведенные выше выявленные нами новые функциональные связи параметров эффективности хроматографических колонок свидетельствуют о плодотворности выдвинутой нами концепции гегемонии коэффициента емкости хроматографической колонки и о целесообразности продолжения теоретических разработок в этом направлении также и для других групп физико-химических параметров и критериев колоночной хроматографии.

Грузинский технический университет

Поступило 15.10.2002

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

ფუნქციონალური კავშირები
 ქრომატოგრაფიული სვეტის ტევადობის კოეფიციენტთან
 რეზიუმე

გამოყვანილია განტოლებები, რომლებიც ასახავენ სვეტების ეფექტურობის პარამეტრების ფუნქციონალურ დამოკიდებულებებს სვეტის ტევადობის კოეფიციენტთან სვეტებიან ქრომატოგრაფიაში.

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

FUNCTIONAL DEPENDENCE OF EFFECTION PARAMETERS
 ON THE CHROMATOGRAPHIC COLUMN CAPACITY
 COEFFICIENTS

Summary

Equations for the functional dependence of column effection parameters on capacity coefficients of column chromatography were derived.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Броучек Ф.И. Дисс. докт. хим. наук. Тбилиси, ТГУ, 1991.
2. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1993, т. 19, № 3-4, с.246-251..
3. Броучек Ф.И., Броучек И.Ф., Орлова О.В. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1994/95, т. 20/21, № 1-4, с.92-96.
4. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1998, т. 24, № 1-4, с.93-98.
5. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2000, т. 26, №3-4, с.116-120.
6. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, № 3-4, с.227-232.

7. Броучек Ф.И., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 1999, т. 25, № 3-4, с.233-236.
8. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2000, т. 26, №3-4, с.121-128.
9. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2001, т. 27, №1-2, с.112-115.
10. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2001, т. 27, №3-4, с.272-279.
11. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2002, т. 28, №1-2, с.109-114.
12. Броучек Ф.И., Орлова О.В., Броучек Я.Ф., Броучек И.Ф. Изв. АН Грузии, сер. хим., 2002, т. 28, №3-4, с.253-257.
13. Новак Й. Теория хроматографии. В кн.: Лабораторное руководство по хроматографии и смежным методам (ред. О. Микеш. Пер. с англ. под ред. проф. Березкина В.Г.), М.: Мир, 1982, с. 39-57.
14. Белявская Т.А., Большова Т.А., Брыкина Г.Д. Хроматография неорганических веществ. М.: Высшая школа, 1986.
15. Схунмакерс П. Оптимизация селективности в хроматографии. М.: Мир, 1989.
16. Гиушон Ж., Гийемен К. Количественная газовая хроматография. Часть I. (Пер. с англ. под ред. д.х.н., проф. Ларионова О.Г.). М.: Мир, 1991.
17. Meyer V.R. Practical High-Performance Liquid Chromatography (Second Edition). John Wiley and Sons, 1994.

შპს 541.15.661.641.2

მ. ასათიანი, მ. მამარლაშვილი, ი. ბახტაძე, ნ. რაზმაძე,
 რ. თუშურაშვილი

ოქსო- და თიოასრენიტების წყალხსნარებში ჰელიუმის არეში რადიაციულ-ჰიმიური გარდაქმნის უშაღელური პროდუქტების შესწავლა

ნაშრომი წარმოადგენს კვლევის გაგრძელებას [1] უშაღელური ნაწილაკების რეგისტრაციის და იდენტიფიკაციის, რომლებიც წარმოიქმნება ოქსო- და თიო-არენიტების წყალხსნარებში ელექტრონული იმპულსის მოქმედებისას ჰელიუმის არეში და ასევე ჰელიუმის არეში სპირტის თანაობისას.

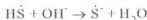
გასხივება ხდებოდა ელექტრონულ ამაჩქარებელ Y-12-ზე (ელექტრონების ენერგია 4,5 მეგ, იმპულსის ხანგრძლივობა 2,5 მკწმ). მოკლე სიცოცხლის ხანგრძლივობის მქონე ნაწილაკების შთანთქმის სპექტრების რეგისტრაცია მიმდინარეობდა სწრაფმოქმედ სპექტროფოტომეტრზე [2].

ჰელიუმის არეში, აერირებული სისტემისაგან განსხვავებით, ჟანგითი პროცესები ნაკლები ინტენსივობით მიმდინარეობენ, რაც შეიძლება აიხსნას ჟანგითი კომპონენტების ნაკლებობით. მთავარი აღმდგენელი კომპონენტი დეაერირებულ ტუტე ხსნარში არის ჰიდრატირებული ელექტრონი - e_{aq}^- , ზოლო დაქანგველი კომპონენტი O_2^- .

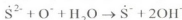
დასხივებული და ჰელიუმით გაჯერებული $As_2S_3-NaOH-H_2O$ სისტემის ოპტიკური შთანთქმის სპექტრები წარმოდგენილია ნახ. 1 ა, ბ, გ, დ, ე, ე-ზე.

იმპულსის მიღებიდან 15 და 30 მკწმ-ის შემდეგ ოპტიკური შთანთქმის სპექტრი (ნახ. 1 ა, ბ) შეიცავს ფართო ზოლს 280-380 ნმ ფარგლებში და ვიწრო ზოლს $\lambda_{max}=400 \pm 10$ ნმ.

შთანთქმის ვიწრო ზოლი $\lambda_{max}=400 \pm 10$ ნმ ხანმოკლე სიცოცხლის მქონეა, იგი 30 მკწმ შემდეგ არ შეიმჩნევა (ნახ. 1 გ, დ) / ზოლი სავარაუდოდ მიეკუთვნება დაქანგულ ნაწილაკს $-HS^{\cdot}$ რადიკალს [3] ვინაიდან ჰელიუმის არეში ეთანოლის თანაობისას ეს ზოლი არ წარმოიქმნება. ძლიერ ტუტე ხსნარებში HS^{\cdot} რადიკალები ტრანსფორმაციას განიცდიან $S^{\cdot-}$ -იონ-რადიკალების წარმოქმნით:

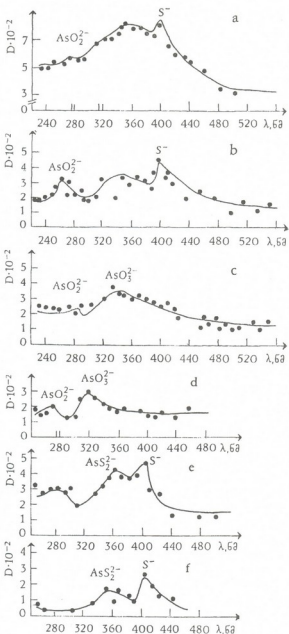


თუ გავითვალისწინებთ, რომ ხსნარში არის აგრეთვე სულფიდიონები, $S^{\cdot-}$ იონ-რადიკალის წარმოქმნა შეიძლება აგრეთვე შემდეგნაირად აიხსნას



აქედან გამომდინარე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ შთანთქმის ზოლი $\lambda_{max}=400 \pm 10$ ნმ მიეკუთვნება $S^{\cdot-}$ -იონ-რადიკალს.

იმპულსის მიღებიდან 150 და 250 მკწმ-ის შემდეგ ფართო ზოლი ($\lambda=280-380$ ნმ) (ნახ. 1 გ, დ) აღარ შეიმჩნევა და სპექტრში შეიმჩნევა მხოლოდ ორი ზოლი: 1) $\lambda_{max}=265 \pm 10$ ნმ და 2) $\lambda_{max}=335 \pm 10$ ნმ.



ნახ. 1. $\text{As}_2\text{S}_3\text{-NaOH-H}_2\text{O}$ სისტემის ოპტიკური შთანთქმის სპექტრი (ველიუმის არეში). a - 15 მკვმ-ის შემდეგ იმპულსის მოქმედებიდან; b - 30 მკვმ-ის შემდეგ იმპულსის მოქმედებიდან; c - 150 მკვმ-ის შემდეგ იმპულსის მოქმედებიდან; d - 250 მკვმ-ის შემდეგ იმპულსის მოქმედებიდან; e - მასშტაბური გამოკლებით მიღებული სპექტრი (15 მკვმ - 150 მკვმ); f - მასშტაბური გამოკლებით მიღებული სპექტრი (30 მკვმ - 250 მკვმ)

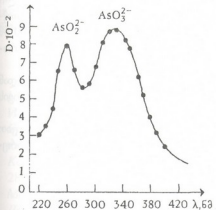
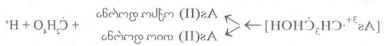
შთანთქმის ზოლი $\lambda_{\max} = 265 \pm 10$ ნმ შეინიშნება 250 მკწმ-ის შემდეგაც, მაგრამ მისი ინტენსივობა მცირდება (ნახ. 1 a, b, c, d). ეს შთანთქმის ზოლი შეიძლება აგრეთვე ჰელიუმით გაჯერებულ $As_2O_3-NaOH-H_2O$ სისტემაში (ნახ. 2).

შთანთქმის ზოლი ჩვენს მიერ იდენტიფიცირებულია როგორც AsO_3^{2-} ან AsO_3^- რადიკალი, ოქსოარსენიტ-იონების ალდგენილი ფორმა [4], ხოლო მეორე შთანთქმის ზოლი $\lambda_{\max} = 335 \pm 10$ ნმ მიეკუთვნება AsO_3^- [5].

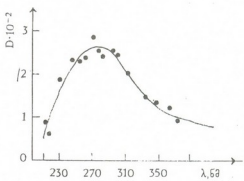
გოგირდმემცველი შთანთქმის ზოლები ოპტიკურ სპექტრში აღარ შეიმჩნევა. სპექტრების მასშტაბური გამოკლება (ნახ 1 a-c და b-d) გვაძლევს ახალ სპექტრს $\lambda_{\max} = 365 \pm 10$ ნმ (ნახ. 1 e-f). ეს შთანთქმის ზოლი უნდა მიეკუთვნებოდეს ხანმოკლე სიცოცხლის მქონე ნაწილაკს, რადგან 150 და 250 მკწმ-ის შემდეგ იგი ილუპება. ამ ზოლის ბუნების დასადგენად ჩატარდა $As_2S_3-NaOH-H_2O$ სისტემის შესწავლა ჰელიუმის არეში ეთანოლის თანაობისას.

აღრე შესწავლილ [4] $As_2O_3-NaOH-H_2O$ (ჰელიუმის არე, ეთანოლის თანაობისას) სისტემის და $As_2S_3-NaOH-H_2O$ სისტემის (იგივე პირობებში) ოპტიკური შთანთქმის სპექტრების შედარებიდან ჩანს, რომ ორივე შემთხვევაში იმპულსის მიღებიდან 15 მკწმ-ის შემდეგ შეიმჩნევა ფართო შთანთქმის სპექტრი ($\lambda_{\max} = 220-370$ ნმ), რომელიც ქრება 30 მკწმ-ის შემდეგ, ახალი შთანთქმის ზოლების წარმოქმნით (ნახ. 3, 4b).

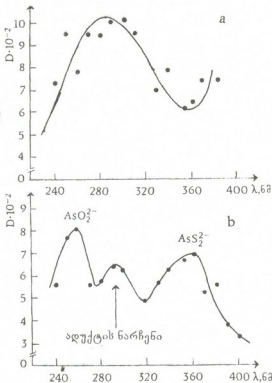
სისტემის $As_2O_3-NaOH-H_2O$ შთანთქმის სპექტრში (30 მკწმ-ის შემდეგ) შეიმჩნევა მარტო ერთი ზოლი $\lambda_{\max} = 265 \pm 10$ ნმ (ნახ. 3), მაშინ როდესაც $As_2S_3-NaOH-H_2O$ სისტემაში, რომელიც შეიცავს როგორც ოქსო-, ისე თიოარსენიტ-იონებს, შთანთქმის სპექტრში შეიმჩნევა ორი ზოლი $\lambda_{\max} = 265 \pm 10$ ნმ და $\lambda_{\max} = 365 \pm 10$ ნმ (ნახ. 4b) ფართო ზოლი ($\lambda = 200-370$ ნმ) მიეკუთვნება ალექტს - $CH_3\dot{C}HOH$ რადიკალს ოქსოარსენიტ-იონთან ($As^{3+}CH_3\dot{C}HOH$) [4].



ნახ. 2. $As_2O_3-NaOH-H_2O$ სისტემის ოპტიკური შთანთქმის სპექტრი (ჰელიუმის არეში). 15 მკწმ-ის შემდეგ იმპულსის მოკმედეგიდან



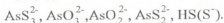
ნახ. 3. $As_2O_3-NaOH-H_2O$ სისტემის ოპტიკური შთანთქმის სპექტრი (ჰელიუმის არეში და C_2H_5-OH -ის თანაობისას). a - 15 მკწმ-ის შემდეგ იმპულსის მოკმედეგიდან



ნახ. 4. As_2S_3 - $NaOH$ - H_2O სისტემის ოპტიკური შთანთქმის სპექტრი (ჰელიუმის არეში და ეთილის სპირტის თანაობისას). ა - 15 მკწმ-ის შემდეგ იმპულსის მოქმედებიდან; ბ - 30 მკწმ-ის შემდეგ იმპულსის მოქმედებიდან

რაც შეეხება შთანთქმის ზოლს $\lambda_{max} = 280 \pm 10$ ნმ (ნახ. 4ბ) იმპულსის მიღებიდან 30 მკწმ-ის შემდეგ იგი მიეკუთვნება ალექტის იმ ნაწილს, რომელიც იმ დროისათვის არ დამალა.

ამრიგად, As_2S_3 - $NaOH$ - H_2O სისტემაში იმპულსური რადიოლიზის მიხედვით ჰელიუმის არეში, ასევე ჰელიუმის არეში სპირტის თანაობისას იდენტიფიცირებულია შუალედური ნაწილაკები:



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

შემოსულია 24.06.2002

ცნობილია, რომ ალკილ-რადიკალები სხვადასხვა ლი-თონებთანაც წარმოქმნიან ანა-ლოგიურ ალექტებს [6], რომ-ლებიც იმპულსის ბოლოს იმ-ლებთან აღდგენელი ფორმების წარმოქმნით.

სისტემაში As_2O_3 - $NaOH$ - H_2O და As_2S_3 - $NaOH$ - H_2O ოპტიკური შთანთქმის სპექტ-რი შეიცავს ზოლს $\lambda_{max} = 265 \pm 10$ ნმ, რომელიც მიე-კუთვნება ოქსო არსენიტ-იონების აღდგენილ ფორმას AsO_2^- (ნახ. 2, 4ბ). შთანთქმა $\lambda_{max} = 365 \pm 10$ ნმ შეიმჩნევა მხოლოდ As_2S_3 - $NaOH$ - H_2O სისტემის სპექტრში (ნახ. 4ბ).

შესაძლებელია ვივარაუ-დოთ, რომ აღნიშნული შთან-თქმის ზოლი მიეკუთვნება AsS_3^{3-} -ის იონის აღდგენელ ფორმას AsS_2^- , ვინაიდან აღ-ნიშნული პროცესი მომდინარე-ობს ჰელიუმის არეში ეთანო-ლის თანაობისას, სადაც მხო-ლოდ აღდგენითი პროცესები მიდის. ლიტერატურული მონაცემებით კი [7] შთანთქ-მის ზოლი $\lambda_{max} = 365 \pm 10$ ნმ მიეკუთვნება SO_2^- -ის იონ-რა-დელს.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ
РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ОКСО- И ТИОАРСЕНИТОВ В СРЕДЕ ГЕЛИЯ**

Резюме

Методом импульсного радиоллиза в системах As_2S_3 - $NaOH$ - H_2O , As_2O_3 - $NaOH$ - H_2O исследованы промежуточные продукты радиоллиза в среде гелия, в присутствии и отсутствии этанола.

Установлено, что в вышеуказанных системах образуются следующие промежуточные продукты: AsS_3^{2-} , AsO_3^{2-} , AsO_2^{2-} , AsS_2^{2-} , $HS(S^-)$.

E. ASATIANI, M. MAMARDASHVILI, I. BAKHTADZE,
N. RAZMADZE, R. TUSHURASHVILI

**AN INVESTIGATION OF INTERMEDIATE PRODUCTS
OF RADIATION-CHEMICAL TRANSFORMATION OF AQUEOUS
SOLUTIONS OF OXY- AND THIOARSENATES
IN HELIUM MEDIA**

Summary

Using the pulse radiolysis in As_2S_3 - $NaOH$ - H_2O , As_2O_3 - $NaOH$ - H_2O systems in helium environment intermediate products of radiolysis have been investigated in the presense and absence of ethyl alcohol.

It has been established that in the above-mentioned systems the following intermediate products were formed: AsS_3^{2-} , AsO_3^{2-} , AsO_2^{2-} , AsS_2^{2-} , $HS(S^-)$.

საზოგადოებრივი ლიტერატურა - REFERENCES

- Мамардашвили М. И., Бахтадзе И. Г., Размадзе Н. А., Тушурашвили Р. Г.* Изв. АН Грузии, серия химич., т. 28, №1-2, 2002.
- Брегер А. Х., Вайнштайн Б. И., Саркус Н. П.* Основы радиационно-химического аппаратостроения. М.: Атомиздат, 1967, 497 с.
- Karman W., Melssner G., Henglein A. Z.* Naturforschg., 226, 1967, 273-282.
- Мамардашвили М. И., Шубин В. Н., Бахтадзе И. Г., Нанобашивили Е. М., Долги П. И.* Сообщ. АН СССР, 1984, 114, 2, 309-311.
- Adams G. E. et al.* Trans Faraday Soc., 61, 1965, 1417-1424.
- Пицаев А. К.* Сольватированный электрон в радиационной химии. М.: Наука, 1969, 456 с.
- Trygve B., Erlsner E. J.* Chem. Soc. Farraday Trans, Part I, 70, 2, 1974, 208-215.



УДК 541.15

Р. Г. ТУШУРАШВИЛИ, М. В. ПАНЧВИДЗЕ, Ц. М. БАСИЛАДЗЕ,
Г. П. МАЧАРАДЗЕ, Н. И. ЦОМАЯ

УСТАНОВЛЕНИЕ ВКЛАДА ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУТЕЙ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ В РАДИОПРОТЕКТОРНОМ ПОВЕДЕНИИ СЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Процессы передачи энергии электронного возбуждения играют важную роль в современной радиационной химии - с точки зрения химической защиты различных классов органических соединений от действия излучений высоких энергий. Особенно отчетливо роль таких процессов проявляется при радиолизе бинарных смесей органических соединений. В таких системах количество энергии, поглощенное отдельным компонентом, определяется его электронной долей. В принципе, если компоненты системы не взаимодействуют друг с другом, т.е. все процессы мономолекулярны, то радиационно-химическое превращение компонентов протекает независимо друг от друга, а выходы продуктов должны быть линейной функцией концентрации компонентов. В этом случае выход превращения системы должен подчиняться "правилу аддитивности"

$$G_{AB} = G_A e_A + G_B e_B \quad (1)$$

где G_{AB} - суммарный выход превращения системы АВ; G_A и G_B - выходы превращения компонентов А и В; e_A и e_B - электронные доли компонентов А и В, соответственно [1].

Однако известно, что часто радиолиз бинарных смесей не подчиняется правилу аддитивности. Например, установлено, что при радиолизе алкилбензолов выход газовых продуктов значительно меньше, чем это следует из правила аддитивности, если рассматривать молекулу алкилбензола как бинарную смесь бензола и соответствующего алкана. Не остается неясным вопрос, обусловлен ли этот эффект внутримолекулярной передачей энергии от фенильного кольца к алкильной части молекулы или же имеет место межмолекулярная передача энергии, как это часто происходит в бинарных смесях циклогексан-бензол [2].

В работе [3] при исследовании радиолиза алкилбензолов, а также бинарных смесей бензола с алканами установлено, что фенильное кольцо эффективно защищает алкильную цепь от разрушения, что выражается в значительном уменьшении экспериментального значения выхода по сравнению с аддитивным. Авторы показали, что выход радикалов в октилбензоле значительно меньше, чем в эквимолекулярной смеси октана и бензола. Отсюда следует вывод, что в октилбензоле внутримолекулярный

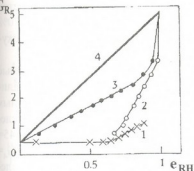


рис. 1. Зависимость выхода радикалов от электронной доли алкильной части молекулы в алкантиолах: 1 - индивидуальные тиолы; 2 - бинарные системы *n*-гексан-пропантиол (e_{RH} содержит электронную долю только гексана); 3 - та же система (e_{RH} содержит и электронную долю алкильной части тиола); 4 - аддитивная кривая

С целью разграничения эффектов внутри и межмолекулярного переноса энергии в тиолах и тиоцианатах в настоящей работе исследован низкотемпературный радиолит бинарных систем этих соединений с *n*-гексаном.

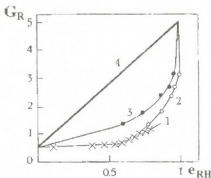
На рис. 1.1 приведена зависимость радиационно-химического выхода радикалов -G от электронной доли алкильной части молекулы для индивидуальных тиолов. Здесь же представлены данные для аналогичной зависимости в облученных бинарных смесях гексан-пропантиол (рис. 1.3). Видно, что как в первом, так и во втором случаях значение выхода радикалов значительно меньше аддитивных величин, вычисленных по формуле (1), (рис. 1.4), т.е. сульфгидрильная группа оказывает стабилизирующее действие как на алкильную часть молекулы тиола, так и на молекулы гексана, что в значительной степени обусловлено процессами меж- и внутримолекулярного переноса энергии.

Для оценки относительного вклада этих процессов в общую величину передачи энергии на рис. 1.2 приведена кривая зависимости G от электронной доли алкильной части - e_{RH} , которая содержит как электронную долю гексана, так и электронную долю алкильной части молекулы тиола. Рассмотрим, к примеру, случай, когда $e_{RH}=0,8$. Разницу между кривыми $\Delta G = G_3 - G_2$ можно рассматривать как меру внутримолекулярной передачи энергии. В частности, в этом случае $\Delta G = 2,4 - 1,65 = 0,75 \cdot 1/100$ эВ. Суммарное $\Delta G = G_4 - G_2 = 4,1 - 1,65 = 2,45 \cdot 1/100$ эВ. Следовательно, на долю межмолекулярной передачи энергии приходится $\Delta G = 2,45 - 0,75 = 1,7 \cdot 1/100$ эВ. Таким образом, в случае тиолов ~30% энергии возбужде-

перенос энергии более эффективен, чем межмолекулярная передача энергии от алифатической цепи одной молекулы к фенильному кольцу другой.

Особый интерес представляет радиолит таких бинарных смесей, в которых в качестве акцептора энергии выступают сероорганические соединения, известные своими радиопротекторными свойствами.

Ранее нами исследован низкотемпературный радиолит алифатических тиолов и тиоцианатов [4]. Установлено, что в низкомолекулярных соединениях ($C_2 - C_4$) значение выхода нейтральных радикалов соответствует 0,5-0,6 $\cdot 1/100$ эВ, что значительно меньше, чем выход радикалов в алканах - 5-5,5 $\cdot 1/100$ эВ, т.е. как сульфгидрильная, так и тиоцианатная функциональные группы оказывают защитное действие на алкильную часть молекулы путем передачи энергии электронного возбуждения.



რის. 2. Зависимость выхода радикалов от электронной доли алкильной части молекулы в алкилтиоцианатах: 1 - индивидуальные тиоцианаты; 2 - бинарные системы н-гексан-пропил-тиоцианат (e_{RH} содержит электронную долю только гекса на); 3 - та же система (e_{RH} содержит и электронную долю алкильной части тиоцианата); 4 - аддитивная кривая

ნია, поглощенной тиолом, передается внутримолекулярным путем, а ~70% приходится на процессы межмолекулярного переноса энергии.

На рис. 2 приведены аналогичные зависимости для индивидуальных алифатических тиоцианатов в их бинарных смесях с н-гексаном. В этом случае следует, что $e_{RH}=0,8$, $\Delta G = G_3 - G_2 = 2,1 - 1,45 = 0,65 \cdot 1/100 \text{ эВ}$. Суммарное $\Delta G = G_2 - G_1 = 4,1 - 1,45 = 2,65 \cdot 1/100 \text{ эВ}$. Отсюда следует, что ~24% энергии переносится внутримолекулярно, а остальные ~76% - межмолекулярным путем.

Следовательно, на основании полученных данных можно полагать, что защитный эффект алифатических тиолов и тиоцианатов осуществляется как внутри-, так и межмолекулярным переносом энергии. При этом эффект передачи зависит от природы функциональной группы, а основной вклад вносит межмолекулярный путь передачи энергии.

Работа выполнена в соответствии с грантом АН Грузии №10,22 от 2000г

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

Поступило 20.02.2002

რ. თუშურაშვილი, მ. ფანჭვიძე, ც. ბასილაძე, ზ. მატარაძე, ნ. ცომაია

ენერგიის გადაცემის უიდა- და მოლეკულათაშორისი გზების წვლილის დადგენა გოგირდოვანულ ნაერთთა რადიოპროტექტორულ ჭეშმარიტებაში

რეზიუმე

შესწავლილია ალიფატური თიოლების და თიოციანატების დაბალტემპერატურული რადიოლიზი ინდივიდუალურ მდგომარეობაში და ნ-პექსანთან ბინარულ ხსნარებში. დადგენილია სულფჰიდრილური და თიოციანატური ფუნქციონალური ჯგუფების მასტაბილიზირებელი ქმედება როგორც პექსანის მოლეკულაზე, ასევე თიოლების და თიოციანატების მოლეკულთა ალკილურ ჯგუფზე.

ნაჩვენებია, რომ თიოლების და თიოციანატების დაცვითი ქმედება განპირობებულია ენერგიის გადაცემის როგორც შიდა-, ისე მოლეკულათაშორისი გზებით. აღსანიშნავია, რომ გადაცემის ეფექტი დამოკიდებულია ფუნქციონალური ჯგუფის ბუნებაზე, ხოლო ძირითადი წვლილი ამ პროცესებში შეაქვს ენერგიის მოლეკულათაშორისი გადაცემის მექანიზმს.



**ESTABLISHMENT OF THE SHARE OF INTRAMOLECULAR
AND INTERMOLECULAR ENERGY TRANSFER IN THE RADIO-
PROTECTIVE EFFECT OF ORGANIC SULPHUR COMPOUNDS**

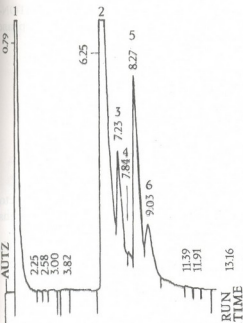
S u m m a r y

The low-temperature radiolysis of aliphatic thiols and thiocyanates in individual state as well as in binary mixtures with n-hexane has been studied. The protective effect of sulphhydryl and thiocyanate groups on hexane molecules as well as on alkyl groups of thiols and thiocyanates was established.

It has been shown that the radioprotective effect of thiols and thiocyanates is due to energy transfer by intramolecular as well as by intermolecular ways. The effect depends on the functional group nature and the main contribution to this process is made by intermolecular energy transfer.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Г. Фельдман*. Радиационная химия углеводов. М.: Энергоатомиздат, 1985, 304 с.
2. *В. В. Сараява*. Радиолиз углеводов в жидкой фазе. М.: МГУ, 1986, 256 с.
3. *Х. С. Багдасарьян*. ДАН СССР, 1961, 141, №4, с. 887.
4. *Р. Г. Тушурашвили, М. В. Панчвидзе*. В сб.: Радиационные исследования. Тб., 1998, т. VIII, с. 165.



ფურ. 1. ევგენოლური ეთერზეთის ქრომატოგრაფია: 1 – გამხსნელი; 2 – ევგენოლი; 3 – ხავიბეტოლი; 4 – არაიდენტიფიცირებული ნივთიერება; 5 – ცის-ევგენოლი; 6 – ტრანს-ევგენოლი

ამგვარად, ჩვენს მიერ შესწავლილ ევგენოლურ ეთერზეთებში, ევგენოლის და ცის-ტრანს იზოევგენოლის გარდა, მოხერხდა დამატებითი იზომერების დაფიქსირება, რაც მნიშვნელოვანია, რადგანაც ძირითადი გამოყენება ამ ეთერზეთისა მოდის მის იზომერულ ნაერთებზე.

აქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელქიშვილის სახ. ეთნოგრაფიული და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 18.04.2002

Г. В. МАЙСУРАДЗЕ, Н. Э. ГЕЛІАШВИЛИ, Д. В. КЕКЕЛИЯ,
Т. В. ШАРАШЕНИДЗЕ, М. Н. БУРДЖАНАДЗЕ

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОМЕРНЫХ СМЕСЕЙ В ЭВГЕНОЛЬНЫХ ЭФИРНЫХ МАСЛАХ МЕТОДОМ ГАЗО-ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Резюме

Подобраны условия и осуществлен анализ смеси эвгенола и его изомерных соединений (цис-транс-изоэвгенола и хавибетола) методом газожидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (3м

ჩვენს მიერ შერჩეულ ტემპერატურული პროგრამირების რეჟიმში შესაძლებელი გახდა რეჰანის ზეპირი და მოყვითელი ევგენოლის და მისი იზომერების დაყოფა. გარდა ევგენოლის და მისი ცის-ტრანს იზოევგენოლის ფორმებისა დამატებით დაფიქსირდა ორი ნივთიერების პიკი.

ვინაიდან ქრომატოგრაფიული მეთოდის დროს სეგტიდან ნარევის კომპონენტები ელუირდებიან დუღილის ტემპერატურის ზრდის მიხედვით, დამატებითი ნივთიერების იდენტიფიკაცია მოვახდინეთ ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების, კერძოდ, დუღილის ტემპერატურის მიხედვით ($t_{\text{დუღ. ევგენოლი}} - 252-253^{\circ}\text{C}$; ხავიბეტოლი $- 254-255^{\circ}\text{C}$; ცის-ევგენოლი $- 262^{\circ}\text{C}$; ტრანს-ევგენოლი $- 266^{\circ}\text{C}$) და აგრეთვე ლიტერატურულ მონაცემებზე დაყრდნობით [4] ჩვენს მიერ დაფიქსირებული ნივთიერების პიკი შესაძლებელია მივაკუთვნოთ ხავიბეტოლს, რომლის შემცველობა ამ ეთერზეთებში 0,3%-დან 5,16%-მდე ზღვრებში იცვლება.

x 2 мм набивная колонка, заполненная фазой SE-30,5% CROMATON-N-AW-DMCS). Температурный режим – программирование в интервале температур 100-280°C.

საქართველოს
ბუნებისმეტყველების
აкадеმიის გამომცემი

G. MAISURADZE, N. GELASHVILI, D. KEKELIA,
T. SHARASHENIDZE, M. BURJANADZE

GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY METHOD FOR THE ANALYSIS OF EUGENOL AND ITS ISOMERS

Summary

Using gas-liquid chromatography with a FID (Flame-ionization) detector the method and conditions for analysis of eugenol and its isomers (cis-, trans-iso-Eugenol and Havibetol) are studied.

3 m x 2 mm chromatography columns with phase – 5% SE-30 on Chromaton-N-AW-DMCS were used. The analysis was carried out in the temperature interval 100-280°C.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Горяев М., Плиава И. Методы исследования эфирных масел. Алма-Ата: АН Каз. ССР, 1962.
2. ГОСТ 146185-78.
3. ე. ლეონიძე, თ. ალავეიძე, ა. დოლოძე, საქ. მეცნ. აკად. მაცნე, ქიმ. სერ. 1996, 22, 1-4, გვ. 48.
4. Химия и технология душистых веществ и эфирных масел. Труды, вып. VIII. М.: Пищевая промышленность, 1968, стр. 352-355.



თ. ანდრონიკაშვილი, ლ. ავციანური, თ. ბუთხუი, მ. შარვაშიძე

p-ტიპის ZnO მონოკრისტალის მისაღებად საშირო კრიტიკული ტემპერატურის განსაზღვრა

ნაშრომში წარმოდგენილია ზედაპირის ინიცირებით წარმოქმნილი ჟანგბადის რადიკალების კონცენტრაციის შესაძლო მაქსიმალური მნიშვნელობა ZnO კრისტალის წონასწორული თერმოდამუშავებისას. შესაბამისად, განსაზღვრულია ZnO-ს კრიტიკული ტემპერატურის მნიშვნელობა, რომელიც საჭიროა p-ტიპის გამტარობის მისაღებად.

წონასწორულ პირობებში თერმოდამუშავებისას არალითონის ნაჯერ ორთქლზე მეტი წნევის მიღება რეალურად შეუძლებელია. ჩვენს მიერ [1]-ში განხილულ იქნა არალითონის მოლეკულის (B_2) ნაჯერი ორთქლის წნევის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება.

T_{cr} ვუსწოდებთ რეალურად დასაშვებ თერმოდამუშავების მაქსიმალურ ტემპერატურას, რომელზედაც დიელექტრიკული ნიმუშები მიიღება $[V_A^*] = [V_B^*]$ [1]. T_{cr} -ის ზემოთ თერმოდამუშავებამ უნდა განაპირობოს $[V_A^*] < [V_B^*]$. ხოლო T_{cr} -ის ქვემოთ თერმოდამუშავებამ $[V_A^*] > [V_B^*]$ თანაფარდობა, რაც თავის მხრივ A_2B_6 შენაერთებში სტექიომეტრიის არალითონის მხარეს გადახრას ნიშნავს.

რაც შეეხება ისეთ არალითონს, რომლისათვისაც ნაჯერი ორთქლის მცნებას აზრი არა აქვს, მაგალითად, ჟანგბადს, ჩვენს მიერ განხილულია ყველა ის თვისება, რაც ჟანგბადის რადიკალებს ახასიათებთ.

ჩვენი აზრით, თუთიის ოქსიდის გამტარობის ტიპის ინვერსიის პრობლემა ჟანგბადის ქიმიურ თავისებურებებთან უნდა იყოს დაკავშირებული. კერძოდ, ჟანგბადის მოლეკულა თითქმის ინერტული გაზის თვისებებს ამჟღავნებს თუ მისი გააქტიურება არ მოხდა რაიმე გარე ზემოქმედებით (დასხივება, კატალიზატორი). მისი ასეთი ინერტულობა მოლეკულის დისოციაციის დიდი ენერგიითაა განპირობებული ჟანგბადის მოლეკულის სინგლეთურ რადიკალებად დისოციაციისათვის კი საჭიროა $E_D \approx 5, 12$ ევ ენერგია.

უხადა, როგორც ყველა ქიმიური რეაქციის შემთხვევაში, რადიკალთან დაკავშირებული რეაქციის მიმდინარეობაც დამოკიდებულია რადიკალის წარმოქმნის ენერგიაზე. შესაბამისად, ის რეაქცია მიდის უფრო აქტიურად, რომელსაც მცირე აქტივაციის ბარიერი აქვს. თუთიის ატომის გააქტიურებას ესაჭიროება 2 ევ. ამრიგად, თუ თუთიის გააქტიურებისათვის საკმარისია ტემპერატურული აქტივაცია ($t = 1500 - 1700^\circ C$), ჟანგბადის მოლეკულის გააქტიურებას ($E_D \approx 7 - 13$ ევ) ვერაერთარ ტემპერატურული აქტივაციის გზით ვერ მივაღწევთ. რაც შეეხება ალბათურ პროცესებს, ანუ შემთხვევითი მაღალენერგეტიკული ნაწილაკის დაჯახებისას O_2 -ის დისოციაციას და რადიკალთა წარმოქმნას, ამ პროცესის სიჩქარე მოცულობაში საკმაოდ დაბალია, გარდა ამისა იგივე ალბათობით მიდის უკუ პროცესიც.

განვიხილოთ, O_2 -ის დისოციაციისა და რადიკალის წარმოქმნის ალბათობების განსხვავება ჭურჭლის მოცულობაში და კედელზე. O_2 -ის დისოციაციისა და რადიკალთა წარმოქმნის აქტივაციის ბარიერი ჭურჭლის კედელზე – ნახევარგამტარ-

რულ, ან დეილექტრიკულ ზედაპირზე, გაცილებით მცირეა ≈ 1 ევ-ის [2]. აქტიური გამოძინარე ცხადია, რომ სინგლეტური რადიკალთა წარმოქმნის ალბათობა ჰურ-ჟლის კედელზე, როგორც კატალიზურ ზედაპირზე, გაცილებით ეფექტურად უნდა მიმდინარეობდეს, ვიდრე მოცულობაში. განვსაზღვროთ რადიკალთა წარმოქმნის ბიომოლეკულური რეაქციის სიჩქარე ჰურ-ჟლის მოცულობასა და კედელზე და შევადაროთ ერთმანეთს. ამრიგად, დავადგენთ თუ რომელ არეში უფრო აქტიურად მიდის რადიკალთა წარმოქმნის რეაქციები. ზოგადად, რადიკალური დაშლის და წარმოქმნის რეაქციის სიჩქარეს ასე გამოსახებენ: $\omega = a \exp^{-E/RT} RM$.

შესაბამისად, ა-დაჯახებათა რიცხვია, $\approx 10^{10}$ სმ³/წმ; R – რადიკალების კონცენტრაცია, M – კი იმ მოლეკულების კონცენტრაცია, რომელთაც ეჯახება რადიკალი, E – რადიკალის წარმოქმნის აქტივაციის ბარიერია.

სტერიული მამრავლის გათვალისწინებით მოცულობაში ქანგბადის სინგლეტური რადიკალის წარმოქმნის სიჩქარეა: $\omega_1 = 10^{-10} \exp^{-E/RT} C^2$, $C \approx 10^{19}$ - P=1 ატმ წნევისას 1 სმ³ -ში ნაწილაკთა რიცხვია. შესაბამისად: $\omega_1 = 10^{28} \exp^{-7,09/RT}$.

რაც შეეხება ზედაპირით, როგორც კატალიზატორის გათვალისწინებით ინიცირებული ბიომოლეკულური რეაქციის სიჩქარეს, იგი შემდეგნაირად გამოისახება: $\omega_2 = a_2 \exp^{-U/RT} C_1 \cdot C$, $C \approx 10^{19}$, P=1 ატმ წნევისას 1 სმ³ -ში ნაწილაკთა რიცხვია, ხოლო $C_1 = 10^9$ ზედაპირის ერთეულ ფართზე თავისუფალ ვალენტობათა რიცხვი; U ≈ 1 ევ თავისუფალ ვალენტობათა წარმოქმნისათვის საჭირო ენერჯიაა კრისტალის ზედაპირზე. შესაბამისად: $\omega_2 = 10^{18} \exp^{-1/RT}$.

განვიხილოთ თანაფარდობა მოცულობაში ქანგბადის სინგლეტური რადიკალის წარმოქმნის სიჩქარესა და კატალიზატორის გათვალისწინებით ინიცირებული ბიომოლეკულური რეაქციის სიჩქარეს შორის:

$$\omega_1 / \omega_2 = \frac{10^{28} \exp^{-7,09/RT}}{10^{18} \exp^{-1/RT}} = 1,77 \cdot 10^{-13}.$$

ენიდან მოცულობაში რადიკალთა წარმოქმნის სიჩქარე ძალიან მცირეა ზედაპირის ინიცირებით რადიკალთა წარმოქმნის სიჩქარესთან შედარებით, პროცესის მოცულობაში მიმდინარეობა შეგვიძლია უგულვებელვყოთ.

ჩვენი მიზანია ვიპოვოთ ქანგბადის სინგლეტური რადიკალების ის მაქსიმალური რიცხვი, რომელიც შესაძლოა წარმოქმნას ჰურ-ჟლის კედლისა და რეაქტორში მოთავსებული ბაზური კრისტალის ზედაპირის ინიცირებით.

ჩვენს მიერ შეფასებულ იქნა თუთიის ოქსიდის 1 სმ² ფართის მქონე ზედაპირით ინიცირებული რადიკალების კონცენტრაცია.

რათა ჩვენს მიერ შეფასებული რადიკალების კონცენტრაცია იყოს შესაძლო აბსოლუტური მაქსიმუმის რიგის, ვთვლით, რომ წარმოქმნილი რადიკალების რეკომბინაციას ადგილი არა აქვს და ჰურ-ჟლის კედლისა და ბაზური კრისტალის მიერ ინიცირებული რადიკალები მთელ მოცულობას ავსებენ.

ZnO-ს კრისტალის ზედაპირზე, ან მოცულობაში წარმოქმნილი თავისუფალი ვალენტობა (თავისუფალი ელექტრონი, ან ხერელი) მთელ კრისტალს მიეკუთვნებიან, რადიკალთა წარმოქმნის აქტივაციის ბარიერი მცირდება, ანუ O₂-ის დისოციაციას ესაჩიროება ≈ 1 ევ ენერჯია. ჩვენი აზრით, სწორედ ეს ენერგეტიკული ბარიერის შემცირება იმის მიზეზი, რომ კრისტალისა და ჰურ-ჟლის ზედაპირს, ქიმიური რეაქციის გააქტიურებასა თუ ჩაქრ-ბაზე, ასეთი მნიშვნელოვანი როლი აკისრია.

ზედაპირის მიერ ინიცირებული რადიკალი შესაძლოა მოწყდეს ზედაპირს და მოცულობაში გადავიდეს. იმის გამო, რომ ჩვენ ამგვარად მიღებულ რადიკალთა შესაძლო მაქსიმუმის შეფასებას ვცდილობთ, დაეუშვათ, რომ ყოველი რადიკალი ტოვებს კრისტალის ზედაპირს, ჭურჭლის მოცულობაში გადადის და მთელ მოცულობას ავსებს (ეთვლით, რომ რეკომბინაციას ადგილი არა აქვს). განსაზღვროთ ზედაპირის ინიცირებით წარმოქმნილ რადიკალთა კონცენტრაცია.

$$T_1 = 1350 \text{ K}; U = 1 \text{ ევ}; P = 1 \text{ ატმ}; \\ C = 10^{13} [\text{O}^*] = C \cdot \exp^{-U/2RT} = 10^{13} \exp^{-100/2 \cdot 11,625} = 1,35 \cdot 10^{11} \text{ სმ}^{-2}.$$

ეიზილავთ 1 სმ^{-2} ფართზე წარმოქმნილი რადიკალების გადანაწილებას მოცულობის ერთეულში.

$$[\text{O}^*] = 5,13 \cdot 10^3 \text{ სმ}^{-3}.$$

განვიხილოთ $T_2 = 300 \text{ K}$ ზედაპირის ინიცირებით წარმოქმნილ რადიკალთა კონცენტრაცია:

$$T_2 = 300 \text{ K}; U = 1 \text{ ევ}; P = 1 \text{ ატმ}; C = 10^{13} [\text{O}^*] = C \cdot \exp^{-U/2RT} = 3,8 \cdot 10^4 \text{ სმ}^{-2}.$$

მოცულობის ერთეულში გადანაწილებულ რადიკალთა კონცენტრაცია იქნება:

$$[\text{O}^*] = 33,619 \text{ სმ}^{-3}.$$

ამგვარად, ჩვენს მიერ შეფასებულ იქნა ზედაპირის მიერ ინიცირებულ რადიკალთა შესაძლო მაქსიმალური მნიშვნელობა.

ქვაზიქიმიური ანალიზის გამოყენებით ჩვენს მიერ შეფასებულ იქნა, რომ ZnO -ს შემთხვევაში p -ტიპის ნიმუშების მიღებას $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ -ზე $P = 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ ატმ}$ -ს წნევის არსებობა ესაჭიროვება.

ქვაზიქიმიური ანალიზის გამოყენებით მიღებული წნევის $P_{\text{O}_2}^*$ მეშვეობით შეგვიძლია განვსაზღვროთ შესაბამისი რადიკალების წნევა - P_{O^*} :

$$\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}^*; K_0 = \frac{P_{\text{O}^*}^2}{P_{\text{O}_2}} = K_D \exp^{-E/KT} = 4,4 \cdot 10^{-7}.$$

ამგვარად, P_{O^*} გამოთვლა შეგვიძლია ფორმულით:

$$P_{\text{O}^*}^2 = 4,4 \cdot 10^{-7} P_{\text{O}_2}^*$$

ახლა გამოვსახოთ $[\text{O}^*]$ -ის მნიშვნელობა $[N^*] = \frac{P_{\text{O}^*}}{KT}$.

ამრიგად, ქვაზიქიმიური ანალიზით შევადგათ $[\text{O}^*]^*$ რადიკალთა კონცენტრაციის ის მნიშვნელობა, რომელიც საჭიროა ZnO -ს გამტარობის ტიპის ინვერსიისათვის.

ჩვენს მიერ გრაფიკულად იყო განსაზღვრული $\ln[\text{O}^*]^*$ -ისა და $\ln N^*$ დამოკიდებულება $\frac{10^4}{K} T$ შესაბამისად, ზედაპირით ინიცირებულ რადიკალთა კონცენტრაციისა და თერმოდინამიკური ანალიზით შეფასებული რადიკალების კონცენტრაციის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. მიღებულ იქნა ე.წ. კრიტიკული ტემპერატურის მნიშვნელობა $T_{\text{კრიტ}} \approx 208-360 \text{ K}$.

ჩვენი აზრით, წონასწორულ პირობებში თუთიის ოქსიდის გამტარობის ინვერსიის პრობლემის გადაუწყვეტელობა სწორედ კრიტიკულ ტემპერატურის ასეთმა სიმცირემ გამოიწვია.

$T_{\text{კრიტ}} \approx 208 \text{ K}$ არის თერმოდამუშავების ის ტემპერატურა, რომლის ქვემოთ, მართალია, თეორიულად შესაძლებელია p-ტიპის ნიმუშების მიღება, მაგრამ ამ ტემპერატურაზე კრისტალში დიფუზიური პროცესები დამუხრუჭებულია, ამიტომ კრისტალში ტექნოლოგიური პროცესები არ მიმდინარეობს.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის

პ. შელეჩიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 07.11.2001

T. G. ანდრონიკაშვილი, ლ. გ. აპციაური, თ. ვ. ბუტხუზი,
მ. მ. შარვაშიძე

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ ZnO p-ТИПА

Резюме

В работе представлено максимальное значение концентрации радикалов при иницировании поверхности, при термообработке ZnO в равновесных условиях. Построены графики зависимости концентрации радикалов кислорода от температуры термообработки кристаллов; на основании квазихимического анализа оценены концентрации радикалов для инверсии проводимости. Соответственно определено значение критической температуры для кристаллов ZnO.

T. ANDRONIKASHVILI, L. APTSIAURI, T. BUTKHUZI,
M. SHARVASHIDZE

DETERMINATION OF CRITICAL TEMPERATURE IN ZnO MONOCRYSTAL

Summary

The highest possible concentration of oxygen radicals during equilibrium thermal treatment of ZnO initiated by the crystal surface has been presented. The dependence of the radicals concentration initiated by crystal surface and radicals concentration evaluated by quasi-chemical analysis on thermal treatment temperature has been plotted. Accordingly, the value of critical temperature for ZnO has been specified.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *T. Butkhuzi, N. Kekelidze, M. Sharvashidze, B. Tsekvava, T. Khulordava.* J. of Physics. D: Appl. Phys, 1999, 32, p. 1-4.
2. *Laks D. B., Van de Walle C. G., Neumark G. F.* Phys. Lett., 1991, 66, p. 648.
3. *Волькенштейн Ф. Ф.* ЖОХ, 1953, 27, с. 159.
4. *Гурвич А. М.* Введение в физическую химию кристаллофосфоров. М.: Высшая школа, 1982, с. 367.



№ 541.11:538.245

ი. სამაღვრიანი, ვ. მარაზაშვილი, თ. მაჩალაძე,
თ. ფავლიანი/შვილი, მ. ცარახოვი

თერმული დამუშავების გავლენის შესწავლა ზოგადი ფერიტის მატასტაბილურ მდგომარეობაზე კალორიმეტრული მეთოდით

მეთოდებს, რომელთა საშუალებითაც შეიძლება ვიმსჯელოთ ფერიტების თერმოდინამიკურად სტაბილურ მდგომარეობაში გადასვლის პროცესზე, მიეკუთვნება კურის ტემპერატურის, თერმული გაფართოების კოეფიციენტის, ელექტროგამტარობის, რენჯენოგრაფული და ნეიტრონოგრაფული კვლევები. თბოტევადობის განსაზღვრის კალორიმეტრულ მეთოდს, რომლის დროსაც ნივთიერებაში მიდის მატასტაბილური მდგომარეობის მოხსნის პროცესი, გააჩნია მთელი რიგი უპირატესობანი სხვა ფიზიკურ-ქიმიურ მეთოდებთან შედარებით. ეს უპირატესობა განპირობებულია ტემპერატურისა და სითბოს მაღალი სიზუსტით გაზომვის შესაძლებლობით, გარკვეული თბური რეჟიმის დამყარებით, ნივთიერების საწყისი და საბოლოო მდგომარეობის ზუსტი თერმოდინამიკური დახასიათებით [1].

ტემპერატურის ზრდის დროს ზოგიერთი შპინელი განიცდის განწესრიგებას და მისწრაფის კათიონების A- და B-ქვეჯგოსებში სტატისტიკური უწყსრიგო განაწილებისაკენ. ასეთი ნიმუშების მაღალი ტემპერატურიდან წრთობის დროს შესაძლებელია მაღალტემპერატურული მატასტაბილური მდგომარეობის შენარჩუნება. ნაწრთობი შპინელის გახურების პროცესში განსაზღვრულ ტემპერატურაზე მიიღწევა მდგომარეობა, როდესაც შესაძლებელი ხდება აქტივაციის ბარიერის გადალახვა და იწყება კათიონების გადაადგილება ამ ტემპერატურისათვის დამახასიათებელი წონასწორული მდგომარეობის მისაღწევად. კალორიმეტრული კვლევის დროს ეს პროცესი ფიქსირდება თბოტევადობის მრუდზე ენთალპიური ეფექტის სახით. წრთობის ეფექტები განსაკუთრებით დამახასიათებელია იმ შპინელისათვის, რომელთა ნორმალური და შებრუნებული მდგომარეობის ენერგიათა შორის მცირე განსხვავებაა. ასეთ ნაერთებს მიეკუთვნებიან ჯენს მიერ შესწავლილი სპილენძ-თუთიის და მაგნიუმ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარები.

სპილენძის, მაგნიუმის, სპილენძ-თუთიის და მაგნიუმ-თუთიის ფერიტები დავამზადეთ კვრამიკული მეთოდით, შესაბამისი FeO მარკის ოქსიდებიდან. დეტალურად ფერიტების სინთეზის და იდენტიფიკაციის შესახებ იხილეთ [2, 3]. კრისტალურ მესერში იონების მაღალტემპერატურული განაწილების შესანარჩუნებლად ნიმუში გამოვანერეთეთ 1425 K-დან ყინულიან წყალში ჩაგდებათ.

კალორიმეტრული კვლევა ჩატარეთ SETARAM-ის დიფერენციალური სკანირების მცროსკალორიმეტრზე – DSC-111, 300-900 K ტემპერატურულ ინტერვალში. კალორიმეტრის მგრძობიარობა განსაზღვრეთ ჯოულის ეფექტის საშუალებით. კვლევის სიზუსტის დასადგენად გაზომეთ ეთალონური ნივთიერება – სინთეზური კორუნდის თბოტევადობა. მიღებული მონაცემების შედარებამ მეტროლოგიურ გაზომვებთან [4] გვიჩვენა, რომ დანადგარის სიზუსტე მაქსიმალურად

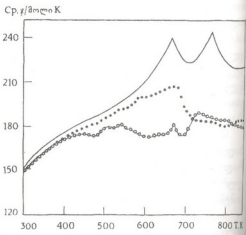
ლურია 360-760 K ინტერვალში - ~0,2%, ხოლო მინიმალურია $T < 360$ K და $T > 760$ K ინტერვალში ~2%. ექსპერიმენტის პირობები გრადუირების და ფერიტების თბოტევადობის გაზომისას იდენტური იყო: სკანირების სიჩქარე 10^3 K/წთ, გამაძლიერების მგრძობიარობა - 1 mV.

თბოტევადობაზე თერმული დამუშავების გავლენა მხოლოდ სპილენძის ფერიტისთვისაა ცნობილი [5]. მაგნიუმის, მაგნიუმ-თუთიის და სპილენძ-თუთიის ფერიტების მყარი ხსნარების თბოტევადობაზე თერმული დამუშავების გავლენა კალორიმეტრული მეთოდით ჩვენს მიერ პირველადაა შესწავლილი. [5] მონაცემებთან შესაჯერებლად გამოვიყვიეთ ჩვენს მიერ სინთეზირებული სპილენძის ფერიტის.

ერთხელ გახურებული წონასწორული ნიმუშების ხელმეორედ ჩატარებული გაზომვები გვიჩვენებენ, რომ თბოტევადობის მნიშვნელობა ყველა ნაერთებისათვის რამდენიმე სპარბოზს წონასწორული ნიმუშის თბოტევადობას. გარდაქმნის წერტილებში თბოტევადობის პიკები უფრო გლუვი მოყვანილობისა და გარდაქმნის ტემპერატურული ინტერვალი იზრდება. ყოველივე ეს მიუთითებს იმაზე, რომ ნიმუშების წელი ტემპით კალორიმეტრთან ერთად გაცივება საკმარისია იმისათვის, რომ მოხდეს საკვლევი ნიმუშის ნაწილობრივი წართობა, რის გამოც იგი იძენს უარსწინაგან ენერჯიას, რაც აისახება თბოტევადობის მრუდზე.

სპილენძის ფერტი $CuFe_2O_4$. ნახ. 1-ზე მოყვანილია სპილენძის ფერიტის წელი გაცივებით და წართობით მიღებული ნიმუშების და ხელმეორედ გახურებული ნაწართობი ნიმუშის თბოტევადობის მრუდები. საერთო სურათი $T < T_c$ -მდე პრინციპულად ემთხვევა [5]-ის შედეგებს, ხოლო კიურის ტემპერატურის ახლოს და მის ზემოთ შეიმჩნევა მნიშვნელოვანი განსხვავება.

საწყის ეტაპზე შეიმჩნევა მცირე განსხვავება წონასწორული (ტეტრაგონალური) და ნაწართობი (მეტასტაბილური-კუბური) ფერიტების თბოტევადობებს შორის, რაც აისახება მათი კრისტალური სტრუქტურის სხვადასხვაობით. კათიონების გადაადგილება და ნაწართობი ნიმუშების მოწვა იწყება საკმაოდ დაბალ ტემპერატურაზე (~330 K-დან). ეს პროცესი ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ინტენსიური ხდება: ვერ ვღებულობთ პლატოს ~430-480 K-ის ფარგლებში, ხოლო 530 K-ის ზემოთ შეიმჩნევა ეგზოთერმული ეფექტი, რაც ნაწართობი ნიმუშის მეტასტაბილური კუბური ფაზიდან ტეტრაგონალური სტრუქტურის სპილენძის ფერიტის თანდათანობით ფორმირებას ასახავს. ეს პროცესი ვრძელდება საკმაოდ მაღალ ტემპერატურამდე, ვინაიდან ნაწართობი ნიმუშის თბოტევადობის მრუდი არ უერთდება წონასწორულ მრუდს და 900 K-მდე მასზე დაბალი რჩება. მცირე ენდოთერმული ეფექტი 660 K-ზე ახლადწარმოქმნილი დაბალტემპერატურული მოდიფიკაციის მაღალტემპერატურულ კუბურ მოდიფიკაციაში გადასვლაზე მიუთითებს.



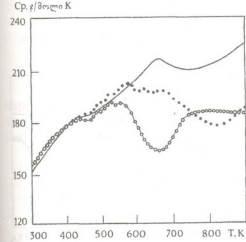
ნახ. 1. $CuFe_2O_4$ -ის თბოტევადობა.

- — უწრთობი ნიმუში;
- • ნაწართობი ნიმუში;
- — ხელმეორედ გახურებული ნიმუში

როგორც ჩანს ეს პროცესი ამით არ მთავრდება და შესაბამისი ენდოთერმული ეფექტი ვერ გადაფარავს კათიონების გადანაწილების ეგზოთერმულ პროცესს ვერც ამ, ვერც ფერომაგნიტური გარდაქმნის უბანში. ამიტომ სითბოს გამოყოფის და, მასადადგე, წონასწორულ მდგომარეობაში გადასვლის პროცესი ჩვენს მიერ შექმნილ ტემპერატურულ ინტერვალში დაუსრულებელი რჩება. ამ პროცესს ადგილი აქვს უფრო მაღალ ტემპერატურებზე. რის გამოც შეუძლებელია მიღებული მონაცემების მიხედვით შეფასდეს მეტასტაბილური მდგომარეობიდან სტაბილურ მდგომარეობაში გადასვლის სანდო მნიშვნელობა ეგზოთერმული პიკის ფარგლებში (530-720 K). გამოყოფილი სითბოს რაოდენობის შეკრება სკანირების კალორიმეტრის DTA რეჟიმის გამოყენებით და C_p -T ფუნქციის ინტეგრირებით გააძლევს ΔH -ს, რაც მხოლოდ ნაწილობრივ ასახავს ამ პროცესს.

ნაწრობი ნიმუშის ხელმეორედ გახურების სურათი ადასტურებს იმ ვარაუდს, რომ პირველი გახურებისას ტეტრაგონალური ფაზის ფორმირება არ არის სრული. ტეტრაგონალურიდან კუბურში გადასვლის ტემპერატურაზე თბოტევადობის პიკი უფრო დაბალია, ვიდრე ეს შეესაბამება წონასწორულ ნიმუშს. ამასთანავე, როგორც ჩანს, კათიონთა წონასწორული გადანაწილება გრძელდება 580 K-ის ზემოთ, რაც იწვევს ეგზოთერმულ პროცესებს და ენდოთერმული ეფექტის ნაწილობრივ გადაფარვას როგორც სტრუქტურული გარდაქმნის უბანში (~660 K), ისე კუბურის ტემპერატურის ახლოს (~770 K), სადაც ძალზე მცირე ენდოთერმული პიკი შეიმჩნევა.

$Cu_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$. ნახ. 2-ზე მოცემულია ნაწრობი ნიმუშის თბოტევადობა. როგორც მოსალოდნელია, ჭარბი შინაგანი ენერჯის მქონე მეტასტაბილური ფაზისათვის 300-400 K ინტერვალში თბოტევადობა რამდენიმე უფრო მეტია, ვიდრე წონასწორული ნიმუშისა. ამ შედგენილობის საბუნებრივ-თუთიის ფერიტში ადგილი აღარ აქვს იან-ტელერის კოორდინაციული ეფექტით გამოწვეულ სტრუქტურულ ცვლილებებს, ამიტომ ნიმუში მაღალ ტემპერატურაზე ინარჩუნებს კუბურ სტრუქტურას და მისთვის დამახასიათებელია მხოლოდ ფერომაგნიტური გარდაქმნა მაქსიმუმით 650 K-ზე.



ნახ. 2. $Cu_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ -ის თბოტევადობა.
 — — უწრობი ნიმუში;
 • • • — ნაწრობი ნიმუში;
 ○ — ხელმეორედ გახურებული ნიმუში

ამ შემადგენილობის ფერიტისათვის დამახასიათებელია საკმაოდ ძლიერი წრობის ეფექტი. A- და B-ქვეგისოსებში კათიონების გადანაწილების ეტაპი პლატოს სახით შეიმჩნევა უკვე 430 K-ის ზემოთ, ხოლო 550-760 K-ის ფარგლებში კათიონების წონასწორული გადანაწილების პროცესი მიმდინარეობს მაქსიმალური ინტენსივობით. 760 K-ის ზემოთ პროცესი არ არის დამთავრებული, ვინაიდან თბოტევადობა არ უტოლდება წონასწორული ნიმუშის თბოტევადობის სიდიდეს და მასზე მნიშვნელოვნად დაბალი რჩება. ამასთანავე, მას გააჩნია კლების ტენდენცია, რაც მიუთითებს მოწყვრის პრო-

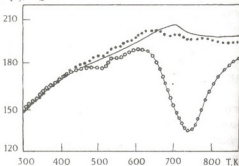
ცესის დაბალ ინტენსივობაზე. ის ფაქტი, რომ როგორც სპილენძის ფერიტი ისე სპილენძ-თუთიის ფერიტის ამ ნიმუშებისთვისაც 900 K-მდე არ მიიღწევა წონასწორული გადანაწილება, დასტურდება ნაწრთობი ნიმუშის ხელმეორედ გახურებით. ამ შემთხვევაში 560 K-მდე თბოტევალობის უმნიშვნელო სიქარბე წონასწორულ ნიმუშთან შედარებით სისტემის მეტასტაბილურ მდგომარეობაზე მიუთითებს. 580 K-ის ზემოთ აღდგლი აქვს ეგზოთერმულ პროცესს, რომელიც მართალია უფრო მოციროვა ვიდრე პირველი გახურების შემთხვევაში, მაგრამ მაინც გადაფარავს ფერომაგნიტურ გარდაქმნას, რაც უმნიშვნელო პიკით აისახება.

$MgFe_2O_4$ და $Mg_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ მაგნიუმის ფერიტისა და მაგნიუმ-თუთიის ფერიტის ნიმუშის შემთხვევაში სურათი თითქმის იდენტურია (ნახ. 3 და 4). ორივე ფერიტის ნაწრთობი მეტასტაბილური ნიმუშის თბოტევალობა დასაწყისში 450 K-მდე უმნიშვნელოდ ქარბობს წონასწორული ნიმუშის თბოტევალობას. ეგზოთერმული პიკის საწყის ტემპერატურად შეიძლება ჩაითვალოს 500 K, ხოლო კათიონების ინტენსიური გადანაწილების ფაზა 600-900 K-ის ფარგლებშია და მოსალოდნელია, რომ უფრო ნაკლები ინტენსივობით იგი მაღალ ტემპერატურებზეც გრძელდება. მაგნიუმის ფერიტში, სპილენძ-შემცველი ფერიტებისაგან განსხვავებით, წონასწორული მოწესრიგების პროცესი უფრო სრულყოფილია, რასაც ადასტურებს ნაწრთობი ნიმუშების ხელმეორედ გახურების შედეგები. შესაბამისი თბოტევალობის სიდიდეები თითქმის ემთხვევა წონასწორული ნიმუშის თბოტევალობას და მრულზე აისახება ფერომაგნიტური გარდაქმნები. მიღებული თბური ეფექტების სიდიდეები შეიძლება მივიჩნიოთ მოწესრიგების პროცესის ენთალპიებად.

საკვლევ ტემპერატურულ დიაპაზონში ნიმუშების მოწესრიგების დაუსრულებლობა გამოწვეულია კინეტიკური ფაქტორით და მიუთითებს მოწესრიგების ხანგრძლივობის გაზრდის აუცილებლობაზე, ვიდრე ეს შესაძლებელია კალიორიმეტრული ექსპერიმენტის დროს სკანირების რეჟიმში. მოწესრიგების ტემპერატურებად რეკომენდირებულია ეგზოთერმული პიკების მინიმუმი.

საკვლევი ნიმუშებისათვის დადგენილი მეტასტაბილური მოდიფიკაციის სტაბილური გადასვლის ენ-

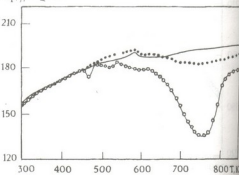
Ср. #/მოლი K



ნახ. 3. $MgFe_2O_4$ -ის თბოტევალობა.

- — უწრთობი ნიმუში;
- • ნაწრთობი ნიმუში;
- — ხელმეორედ გახურებული ნიმუში

Ср. #/მოლი K



ნახ. 4. $Mg_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$ -ის თბოტევალობა.

- — უწრთობი ნიმუში;
- • ნაწრთობი ნიმუში;
- — ხელმეორედ გახურებული ნიმუში

ნიეთიერება	ΔH , ჯ/მოლ	ეფექტის ს-ული დიაპაზონი (K)	მოწვის ს-აღ (K)
$CuFe_2O_4$	2150	430-720	630
$Cu_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$	3100	430-760	660
$MgFe_2O_4$	6960	490-900	750
$Mg_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$	4870	500-870	770

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი შემოსულია 07.06.2002

И. ДЖ. САМАДАШВИЛИ, В. С. ВАРАЗИШВИЛИ,

Т. Е. МАЧАЛАДЗЕ, Т. А. ПАВЛЕНИШВИЛИ, М. С. ЦАРАХОВ

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕТАСТАБИЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ФЕРРИТОВ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Резюме

Для выявления влияния термической обработки на метастабильное состояние изучена температурная зависимость величины теплоемкости закаленных образцов медноцинковых и магнийцинковых ферритов. Установлены значения энтальпий перехода из метастабильного состояния в стабильное и оптимальных температур отжига закалочных эффектов.

I. SAMADASHVILI, V. VARAZISHVILI, T. MACHALADZE,

T. PAVLENISHVILI, M. TSARAKHOV

STUDY OF THERMAL TREATMENT EFFECT ON METASTABILITY OF SOME FERRITES BY MEANS OF CALORIMETRY

Summary

To detect the thermal treatment effect on metastability, the temperature dependence of heat capacity of hardened copper-zinc and magnesium-zinc ferrites has been studied. The values of transformation enthalpies and optimal annealing temperatures of hardened effects have been defined.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Колесов В. Г., Воробьев В. Н. ДАН СССР, 1972, 205, 1358.
2. სამადაშვილი ი., მაჩალაძე თ. საქართველოს მეცნ. კადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1998, 24, 1-4, 185-187.
3. Kelly K. K. High-Temperature Heat-Content, Heat Capacity and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds - Bureau of Mines Bulletin, 584, 1960.
4. Резницкий Л. А. Химическая термодинамика и равновесия, т. 4, М.: МГУ, 1978, 43.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.791.754.293:669.15'26'74-194

Т. А. ПУРЦХВАНИДЗЕ, В. А. ПИРЦХАЛАЙШВИЛИ

ТЕХНОЛОГИЯ СВАРКИ ДВУХФАЗНОЙ
КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ МАРКИ 08X25Г15С

Растворы сернистого натрия, особенно при высоких температурах и концентрациях, весьма агрессивны по отношению ко многим металлам и сплавам. Поэтому подбор коррозионностойких и технологичных конструкционных материалов для изготовления штамповарной упарочной аппаратуры - чрезвычайно сложная задача [1-3].

В условиях упарки сернистого натрия удовлетворительной стойкостью обладают стали, содержащие не менее 25% хрома и дополнительно легированные другими элементами [4]. Однако из-за низких технологических свойств этих сталей (хрупкость сварных соединений, плохие литейные свойства) изготовление выпарной аппаратуры из них оказалось неперспективным.

Коррозионные испытания двухфазной феррито-аустенитной стали 08X25Г15С показали ее высокие свойства в качестве материала для штамповарных упарочных котлов; по коррозионной стойкости в сернистом натрии она значительно превосходит все известные хромоникелевые и хромомарганцевые стали [5].

Разработка технологии сварки стали 08X25Г15С предусматривала подбор параметров для аргонодуговой сварки (АДС) с использованием присадки из основного металла, для электродуговой сварки (ЭДС) с применением стандартных электродов, а также комбинированный метод сварки, сочетающий АДС и ЭДС. Очевидно, что наряду с удовлетворительными механическими свойствами сварной шов должен сохранять высокую коррозионную стойкость.

При разработке технологии сварки стали 08X25Г15С изучалась ее склонность к образованию холодных и горячих трещин при сварке в среде аргона. Было установлено, что сталь 08X25Г15С склонна к образованию холодных трещин только при сварке во влажном аргоне и не склонна к их образованию в сухом аргоне при всех скоростях охлаждения. Что касается склонности стали к образованию горячих трещин при АДС, то она подвержена ей, и, поэтому, критическая скорость деформации для этой стали должна быть низкой, что, в общем, характерно для высоколегированных хромоникелевых и хромомарганцевых сталей.

Как известно, прочность сварного шва стали зависит от скорости охлаждения, химического состава металла шва и его газонасыщенности. Двухфазная сталь 08X25Г15С, содержащая большое количество хрома

и марганца, отличается нестабильностью структуры (возможно выделение хрупкой σ -фазы в околошовной зоне), поэтому особое значение приобретает скорость охлаждения сварного шва. Из четырех режимов АДС, с различными скоростями охлаждения шва, устанавливался наиболее оптимальный:

- 1 - сварка одним проходом с предварительной подваркой корня шва;
- 2 - сварка тремя проходами с предварительной подваркой корня шва без охлаждения;
- 3 - сварка тремя проходами с охлаждением после каждого прохода с предварительной подваркой корня шва;
- 4 - сварка тремя проходами без предварительной подварки корня шва и без охлаждения.

Для проведения коррозионных и механических испытаний были изготовлены образцы со сварочным швом вдоль и поперек исследуемой листовой стали толщиной 10 мм. Коррозионные испытания, как сварных, так и не сварных образцов, были проведены в наиболее жестких условиях: в упарочном котле последней, пятой позиции (концентрация раствора $C_5=69-72\% \text{ Na}_2\text{S}$; $t_5=190-195^\circ\text{C}$) в цехе сернистого натрия Первоуральского хромпикового завода. Образцы были закреплены на специальных подвесках между стенкой котла и мешалкой. Длительность испытаний составляла 220 и 1008 ч (табл. 1). Коррозия всех образцов была равномерной. Стойкость стали 08Х25Г15С удовлетворительная; скорость коррозии при длительном испытании (1008 ч) как основного металла, так и сварных образцов, не превышает 0,2 мм/год, что соответствует 6 баллам стойкости по ГОСТ 13819-68. Что касается образцов, сваренных в аргоне, то наилучшей коррозионной стойкостью, как при кратковременном (220 ч), так и при длительном испытаниях, обладают образцы, сваренные в аргоне тремя проходами с охлаждением после каждого прохода и с предварительной подваркой корня шва (режим 3).

Таблица 1

Коррозионные испытания сварных образцов (АДС) и основного металла 08Х25Г15С в растворе сернистого натрия

Характеристика образцов		Длительность испытаний, ч	Скорость коррозии	
			г/м ² ч	мм/год
Основной металл		220	0,18	0,20
		220	0,26	0,29
		220	0,24	0,26
		1008	0,28 ^Ф	0,20
		1008	0,13	0,14
		1008	0,17	0,19
Сварные	Режим сварки 1	220	0,21	0,23
		1008	0,19	0,21
	Режим сварки 2	220	0,38	0,42
		1008	0,18	0,20
	Режим сварки 3	220	0,17	0,19
		1008	0,16	0,18
	Режим сварки 4	220	0,23	0,25
		1008	0,17	0,19

Результаты испытаний механических свойств сварного шва и основного металла приведены в табл. 2.

Механические свойства сварного шва и основного металла

Металл	σ_b , МПа	σ_t , МПа	δ , %	ψ , %	КСИ, МДж/м ²	Изгиб, град
Основной металл	575-635	500-530	20,6-26,3	33,5-49,5	0,65-1,05	180
Сварка по режиму 3	565	500	21,9	45,75	0,16	180
	560	485	22,5	47,00	0,20	180
	560	495	18,8	41,00	0,15	180

Результаты испытаний свидетельствуют, что механические свойства сварных образцов сопоставимы с аналогичными показателями основного металла за исключением ударной вязкости, которая понизилась примерно в 4-5 раз по сравнению с такой основным металлом. Химический состав сваренного АДС шва идентичен основному металлу (табл. 3).

Таблица 3

Химический состав сварного шва (АДС) и основного металла стали 08Х25Г15С в вес. %

Металл	C	Mn	Si	P	Cr	Ni	S
Основной металл	0,07	14,73	0,88	0,024	24,00	0,41	0,008
Сварной шов АДС	0,06	15,04	0,85	0,023	24,38	0,50	0,007

Для ЭДС стали 08Х25Г15С был подобран стандартный электрод ЭАФ-1МФ (08Х25Н5ТМФ). Параметры ЭДС устанавливались в зависимости от толщины свариваемого металла. Качество сварки электродом ЭАФ-1МФ было вполне удовлетворительным: дефектов не было обнаружено. Результаты механических испытаний десяти образцов со сварным швом усреднены и приведены в табл. 4.

Таблица 4

Механические свойства сварных образцов ЭДС

Марка электрода	σ_b , МПа	σ_t , МПа	δ , %	ψ , %	КСИ, МДж/м ²	Изгиб, град
ЭАФ-1МФ	730	490	25,0	35,0	0,6	180

Здесь следует отметить примерно четырехкратное увеличение ударной вязкости по сравнению с АДС с присадкой из основного металла (табл. 2).

Повышение ударной вязкости сварного шва при ЭДС, а также обеспечение высокой коррозионной стойкости шва при АДС указывают на необходимость комбинированного метода сварки с применением АДС и ЭДС. При комбинированной сварке наложение сварочных швов для листовой стали 08Х25Г15С производилось строго последовательно: подварка корня шва, который непосредственно соприкасается с агрессивной

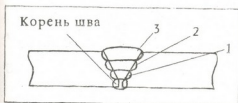


Рис. 1. Схема комбинированной сварки листа из стали 08Х25Г15С: Корень шва и 1 - АСС с присадкой из основного металла, 2 и 3 - ЭДС со стандартным электродом

средой, и первый проход V-образной канавки (рис. 1) осуществляются АСС до половины толщины листа основного металла, дальнейшее же заполнение канавки производится ЭДС. В качестве стандартных электродов для ЭДС, помимо ЭАФ-1МФ, использовались ДС-12, ЦЛ-11 и ОЗЛ-17У.

Результаты механических испытаний комбинированных сварных соединений для листовой стали разных толщин вполне удовлетворительны (табл. 5).

Таблица 5

Механические свойства комбинированных сварных образцов листа стали 08Х25Г15С

Толщина, стали, мм	σ_b , МПа	КСИ, МДж/м ²	Изгиб, град
6-10	570-620	0,5-0,6	180

С использованием разработанных конструкций и рекомендаций по технологии сварки листовой стали марки 08Х25Г15С толщиной 10 мм был изготовлен опытно-промышленный штамповочный упарочный котел объемом 7 м³, который успешно эксплуатировался в цехе сернистого натрия на Первоуральском хромпиковом заводе.

Институт металлургии им. Ф.Н.Тавадзе АН Грузии

Поступило 10.10.2001

თ. ფურცხვანიძე, ვ. ზირცხალაიშვილი

ორფაზიანი კოროზიამდები 08X25Г15С მარკის ფოლადის შედულების ტექნოლოგია

რეზიუმე

შემუშავებულია ორფაზიანი კოროზიამდები 08X25Г15С მარკის ფოლადის არგონკალური, ძირითადი ფოლადის მისართით და ელექტროკალური, სტანდარტული ელექტროდების გამოყენებით, შედულების ტექნოლოგია.

შედულების ნაკერის მექანიკური თვისებებისა და მაღალი კოროზიამდებობის შესანარჩუნებლად შემუშავებულია ამ ფოლადის შედულების კომბინირებული მეთოდი არგონკალური და ელექტროკალური შედულების ერთობლივი გამოყენებით.



WELDING TECHNOLOGY FOR DUAL-PHASE CORROSION RESISTANT STEEL, BRAND 08X25Г15C

Summary

Welding technology for dual-phase corrosion resistant steel - brand 08X25Г15C has been elaborated using argon-arc welding with the addition of basic metal and electric-arc welding with standard electrodes.

For maintaining mechanical characteristics and high corrosion resistance of the welding seam a combined method of steel welding has been worked out, combining argon-arc and electric-arc welding.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Манторова Т. М.* Химич. промышл., 1966, № 3, с. 210.
2. *Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Либин А. Л.* Химич. нефт. машиностр., 1966, № 9, с. 38.
3. *Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Осинцев В. Д.* Химич. промышл., 1973, № 10, с. 768.
4. *Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Осинцев В. Д., Цкитишвили М. Д., Пурцхванидзе Т. А., Тавадзе Ф. Н.* Химич. промышл., 1977, № 1, с. 38-39.
5. *Полубоярцева Л. А., Рейфер А. А., Осинцев В. Д., Цкитишвили М. Д., Пурцхванидзе Т. А., Дадванидзе Г. А.* Химич. промышл., 1981, № 8, с. 58.

შპს 665.637:541.18.046

ი. ელილაშვილი, ე. უზარაული, ლ. თოფურიძე, ზ. ხიტირი,
ნ. ხეცურიანი, რ. ახობაძე, ე. თოფურია, ჰ. გოლდერძიშვილი

საქართველოს სამრეწველო ნავთობების მალალმდულარე ფრაქციების კვლევა და მათი გახმოვანების ზეგნის ძიება

ნავთობიდან მსუბუქი ფრაქციების გამოხდის შედეგად მიღებული ნარჩენის გამოყენება მრავალი მიმართულებით შეიძლება: უპირველეს ყოვლისა ის შეიძლება გამოვიყენოთ როგორც ნედლეული დისტილატური და ნარჩენი ზეთების და სხვადასხვა დანიშნულების საწვავის მისაღებად, თბოელექტროსადგურებში, საქვებზე და კომუნალურ მეურნეობაში საწვავის სახით, ტექნიკური ბითუმების მისაღებად, გამოსავალ მასალად კოქსის მრეწველობაში და ა.შ.

გამომდინარე აქედან, დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მალალმდულარე ნარჩენების გადამუშავების სრულყოფილი ტექნოლოგიის შემუშავებას, რაც უზრუნველყოფს ნავთობიდან ღირებული სასაქონლო ნავთობპროდუქტების მიღებას.

ამ თვალსაზრისით ფრიად საყურადღებოა ქართულ-ამერიკული ნავთობგადამამუშავებელი კომპანიის ქარხანა "GAOR"-ის მიერ საქართველოს სამრეწველო ნავთობებიდან მსუბუქი ფრაქციების გამოხდის შემდეგ (რომელიც ქარხნის ძირითად პროდუქციას წარმოადგენს) დარჩენილი მავუთის შესწავლა და მისგან სახალხო მეურნეობისათვის საჭირო სხვადასხვა დანიშნულების მქონე პროდუქტების მიღების რეკომენდაციის შემუშავება.

აღსანიშნავია, რომ მავუთის შემდგომი გადამუშავებისათვის საჭირო ტექნოლოგიური ხაზები ქარხანას ჯერჯერობით არ გააჩნია და იგი საწვავი მავუთის სახით გადის ბაზარზე.

კვლევის ობიექტს, როგორც აღვნიშნეთ, წარმოადგენდა სართიქალის ნავთობგადამამუშავებელ ქარხანაში მიღებული მავუთი, რომელიც ძირითადად სამგორისა და ნინოწმინდის ნავთობების ნარევის გამოხდით მიიღება. მისი შესწავლა ტარდებოდა ყოფილი საბჭოთა კავშირის ტერიტორიაზე მოქმედი სახელმწიფო სტანდარტების მიხედვით [1]. აპარატ APH-2-ზე ვაკუუმის ქვეშ გამოხდით დადგენილ იქნა მასში 500 °C-მდე მდულარე ფრაქციების პოტენციური შემცველობა. მისი დუღილის საწყისი ტემპერატურა გაცილებით დაბალი აღმოჩნდა (180 °C), ვიდრე სტანდარტული მავუთისა (350 °C).

ფრაქციების პოტენციური შემცველობა მავუთში და მათი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები მოყვანილია ცხრილ 1-ში.

როგორც აღვნიშნეთ ჩატარებული კვლევებით და ცხრილში მოყვანილი მონაცემებიდან ჩანს, სართიქალის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნის მავუთის ფრაქციები ხასიათდებიან გოგირდის მცირე შემცველობით [2, 3] და გაყინვის მაღალი ტემპერატურით. უკანასკნელი პარამეტრების მაღალ შემცველობაზე მიუთითებს, რასაც ადასტურებს აგრეთვე აღნიშნული ფრაქციების სტრუქტურულ-ფუნქციური შედგენილობის ინფრაწითელი და ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიისა და n-d-m მეთოდებით კვლევის შედეგები (მე-2 და მე-3 ცხრილები შესაბამისად). თავისთავად

მაშულის კლდე-გამოხდის მიღებული ფრაქციების ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები

ფრაქცია, °C	გამოხედავა, %		R _D ²⁰	P ₁ ²⁰	კაფურის ტემპერატურა, °C	კონსტიტუცია სიღვინდში, dCt		სიღვინ- დის ჩვეუნი	ფენოქსების ტემპერატურა, °C	პარაფინი სიღვინდში, %		
	საფორ- მის მა- შარით	მაშუ- ლის მაშარით				50°C	100°C			50	20-50	10-30
მაშული	35	-	-	0,9010	+33	-	-	-	95	8	2,1	1,1
180-280	3,9	11	1,4618	0,8352	-20 ^o -ზე დაბლა	4,7 (20 ^o)	-	>120	-	-	-	-
280-320	4,2	11,5	1,4798	0,8710	+2	12	1,3	-	-	-	-	-
320-350	4,2	12	1,4919	0,8950	+18	15	2,7	-	-	-	-	-
350-400	4,4	12,5	1,5026	0,9162	+30	17,5	3,9	-	-	-	-	-
400-450	4,7	13,5	1,5108	0,9325	+39	20	5	-	-	-	-	-
450-500	4,4	12,5	1,5152	0,9412	+46	49,6	9,04	-	-	-	-	-
საჩქარი >500	9,5	27	-	-	-	-	-	-	250°C-ზე მაღლა	არ გამოყვანილია		

ცხრილი 2

მაშულიდან მიღებული ფრაქციების სტრუქტურულ-ჩვეუნი შედგენილობა ინტრაჩინიული და ულტრაინსული საექსტრაქციის მიხედვით

ფრაქცია, °C	მოლ. შემა	სამშაქველბევის შეკვლის სტრუქტურულ ჩვეულებში			არამშაქველბევის შეკვლის, მას. %								
		C _α	C _β	C _γ	ბენზ. ჩვეულებ	ნაფთ. ჩვეულებ	ფენოქს. ჩვეულებ	ბრაზ. ჩვეულებ	1,2-ბენზენტრ., 3,4-ბენზენ- ნატრ. ჩვეულებ	პარაფინ. ჩვეულებ	ჰემიპარაფინ. ჩვეულებ	ჰემიპარაფინ. ჩვეულებ	
180-280	190	12,37	14,9	72,67	9,85	4,13	0,72	-	-	-	-	-	-
280-320	225	16,68	0,5	82,8	6,23	5,42	3,1	-	-	-	-	-	-
320-350	271	14,9	1,2	83,8	9,8	5,1	4,46	-	-	-	-	-	-
350-400	341	12,7	-	-	-	8,64	6,75	0,82	0,64	0	0	0	0
400-450	431,5	10,8	-	-	-	8,02	5,12	1,77	1,29	0	0,09	0,09	0,09
450-500	442	25,6	-	-	-	11,45	8,39	2,43	4,44	1,67	0,21	0,19	0,19



შპეკიდან მიღებული დასაბუთებული ფრაქციების მახასიათებლები

გამსვლილი ფრაქცია, °C	გამოსავალი, %	n _D ²⁰	P _a ²⁰	გვირგვინის ტემპერატურა, °C	ინტენსივობის რაოდენობა, °C	კუმულირებული სიმძლავრე		სიმძლავრის ინტენსივობის და დანართის მიხედვით
						50°C	100°C	
180-280	76,2	1,4771	0,8516	-60,0	63,1	2,185	-	-
280-320	75,9	1,4829	0,8717	-50,0	70,8	4,204	1,809	91
320-350	75,3	1,4909	0,8790	-42,0	71,8	5,595	2,185	130
350-400	78,7	1,4976	0,8987	-28,0	77,5	11,581	3,878	110
400-450	81,8	1,5066	0,9123	-12,5	85,5	29,439	6,253	140
450-500	92,3	1,5153	0,9253	+2,5	-	80,843	11,790	125

საქართველოს
საბუნებისმეტყველო
მეცნიერებათა
აкадеმიის
სამეცნიერო ცენტრი

ამ გზით მიღებული პარაფინული ნახშირწყალბადები შეიძლება ძვირფას ნახშირ-
ლეულს წარმოადგინდნენ სამედიცინო და საყოფაცხოვრებო ენჯინერინგისა და სახა-
ხო მეურნეობისათვის საჭირო სხვა სასაქონლო პროდუქტების მისაღებად, უფრო
დაბალმოლეკულური ფრაქციებიდან გამოყოფილი პარაფინული ნახშირწყალბადები
კი შესანიშნავი ნედლეული იქნება ცხიმოვანი შეყვების მისაღებად, რაც საფუძვლად
შეიძლება დაედოს სხვადასხვა გამრეცხი საშუალებების წარმოებას.

მე-6 ცხრილში მოყვანილი დეპარაფინებული ზეთის ფრაქციების მახასიათებ-
ლებიდან ჩანს, რომ მნიშვნელოვნად დაიწია გაყინვის ტემპერატურამ და გაუმჯო-
ბესდა სიბლანტის ინდექსი, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ საკვლევი მასუთიდან
შეიძლება დისტილატური და ნარჩენი ზეთების მიღება სიბლანტის ინდექსის
მაღალი მაჩვენებლით და გოგირდისა და კოქსის მცირე შემცველობით. ისინი, თავის
მხრივ, შეიძლება გამოყენებულ იქნეს როგორც ინდუსტრიული ან საბაზო ზეთები,
რომელთა საფუძველზეც შეიძლება მომზადდეს სხვადასხვა დანიშნულების ზეთები.

450-500⁰C-მდე მდუდარე ფრაქციები არსებული მოწვევების მიხედვით შეიძ-
ლება გამოყენებულ იქნეს აგრეთვე დესტრუქციული ან კატალიზური კრეკინგი-
სათვის, რომლის დროსაც შეიძლება მივიღოთ საბაზო სააეტომობილო ბენზინები,
რეაქტიული საწვავი, კრეკინგ-გაზი C₃-C₄-ის მაღალი შემცველობით და ა.შ.

საკვლევი მასუთის 450-500⁰C-ს ზემოთ ნარჩენი, პარაფინების მაღალი შემცვე-
ლობის გამო, არ გამოდგება საგზაო ბითუმების მისაღებად და უფრო მიზანშეწო-
ნილი იქნება მისი გამოყენება მეორადი გადაამუშავებისათვის.

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

შემოსულია 27.03.2002

И. Л. ЭДИЛАШВИЛИ, Э. А. УШАРАУЛИ, Л. Ф. ТОПУРИДЗЕ,
Г. Ш. ХИТИРИ, Н. Т. ХЕЦУРИАНИ, Р. Н. АХОБАДЗЕ,
Э. Н. ТОПУРИЯ, К. Г. ГОДЕРДЗИШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСОКОКИПЯЩИХ ФРАКЦИЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ НЕФТЕЙ ГРУЗИИ И ПОИСКИ ПУТЕЙ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Р е з ю м е

Исследован остаток Сартичальского нефтеперерабатывающего завода Грузино-Американской компании "GAOR" после выделения легких фракций из смеси промышленных нефтей и разработаны рекомендации для получения из остатка товарных продуктов различного назначения для народного хозяйства Грузии.

**STUDY OF HIGH-BOILING FRACTIONS OF INDUSTRIAL
OILS OF GEORGIA AND SEARCH
FOR THE WAYS OF THEIR APPLICATION**

Summary

The residue of the Sartichala Oil Processing Factory of the Georgian-American Company "GAOR" was studied after isolation of the light fractions from the mixture of commodity oils of Georgia and recommendations were given for obtaining multifunctional commodity products from the residue for the national economy.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Нефтепродукты. Методы испытаний. М., 1987.
2. *Л. Ф. Топуридзе, Г. Ш. Хитири, Л. Д. Меликадзе.* Изв. АН Груз. ССР, сер. хим., 1979, т. 5, 1, с. 63.
3. *ლ. თოფურაძე, ლ. მელიქაძე, გ. ხიტირი, ნ. ხეცურიანი.* საქ. სსრ მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1989, ტ. 15, 4.
4. Современные методы исследования нефтей (справочно-методическое пособие). Л.: Недра, 1984.
5. *С. Н. Павлова, З. Н. Дрисцкая, П. С. Гофман.* Методы исследования нефтей и нефтепродуктов. М., 1955.



В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Л. В. БАГАТУРИЯ, Ц. Г. СУЛАКАДЗЕ,
Л. А. ЦКАЛОБАДЗЕ

ХЛОРИРОВАНИЕ БАДДЕЛИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА В РАСПЛАВЕ СОЛЕЙ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Известны различные способы хлорирования окисного сырья газообразным хлором. Из них наиболее изученными и распространенными являются: 1) способ, заключающийся в обработке брикетов, приготовленных из смеси измельченного хлорируемого материала с измельченным углем, газообразным хлором в шахтных печах без доступа воздуха; 2) хлорирование кипящего слоя шихты, приготовленной предварительной карбонизацией при высокой температуре [1-2]; 3) способ хлорирования шихты, суспензированной в расплаве хлористых солей. В последнем процессе отпадает операция брикетирования шихты и коксования брикетов [4-10].

В предлагаемой работе приводятся результаты экспериментального исследования хлорирования в расплаве солей циркониевого сырья с целью получения тетрахлорида циркония ($ZrCl_4$), пригодного для получения двуокиси циркония. Двуокись циркония, как известно, находит широкое применение в создании атомных реакторов, реактивных двигателей и др.

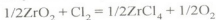
В качестве исходного сырья для получения тетрахлорида циркония на практике в основном используются концентраты циркона и бадделита. Нами использован бадделитовый концентрат Кавдорского месторождения (РФ), содержащий цирконий в основном в виде двуокиси; состав концентрата приведен в табл. 1.

Таблица 1

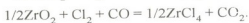
Состав бадделитового концентрата, в %

ZrO ₂	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	Н.в.	Σ К, Na	ThO
82,8	0,80	6,3	5,5	1,4	<0,1	<0,1	<0,1	0,1

Известно [1, 7], что процесс хлорирования двуокиси циркония без восстановителя в интервале температур 500-1000⁰С по реакции



характеризуется положительным изменением свободной энергии 82,5 - 65,8 кДж соответственно; следовательно, равновесные реакции неблагоприятны для образования тетрахлорида циркония. В тех же интервалах температур в присутствии восстановителя реализуются реакции:



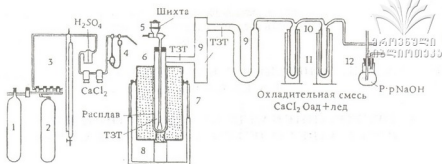


Рис. 1. Схема лабораторной установки хлорирования: 1 - хлорный баллон; 2 - ресивер; 3 - моностат; 4 - реометр; 5 - бункер с загрузочным устройством; 6 - реактор; 7 - электропечь до 1100° ; 8 - керамическая пробка; 9 - приемник для твердых хлоридов; 10 - приемник для жидких хлоридов; 11 - сосуд Дюара; 12 - поглотительная склянка; тзт - точка замера температуры

При этом убыль свободной энергии составляет 98,67 и 117,60 кДж соответственно. Исходя из приведенных данных, эксперименты по хлорированию бадделита проводились в интервале температур 800° - 900° С использованием в качестве восстановителя нефтяного кокса.

Опыты осуществлялись в расплавах KCl, NaCl, KCl-NaCl (1:1). Количество прохлорированного циркония определялось весовым фосфатным методом [10] и при помощи пиркатехинового фиолетового [11].

Схема лабораторной установки хлорирования приведена на рис. 1.

На первом этапе изучено влияние крупности зерен бадделитового концентрата на степень хлорирования в расплаве NaCl-KCl (1:1).

Полученные результаты (рис. 2) показывают, что степень хлорирования бадделита с крупностью зерен - 0,058 мм при достаточной продолжительности процесса составляет 95%. Учитывая это, последующие эксперименты проводились с концентратом крупностью - 0,058 мм.

Влияние состава расплава на степень хлорирования бадделита приведено в сводной табл. 2. Из полученных данных видно, что во всех случаях максимальная степень хлорирования при температуре 850° С достигается за 90-120 мин.

Наилучшие результаты получены при использовании в качестве расплавов

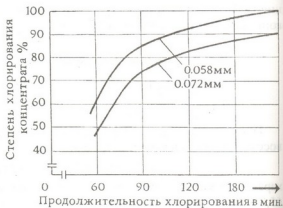


Рис. 2. Кривая хлорирования бадделитового концентрата разной степени измельчения. Условия опыта: Плав NaCl-KCl, $t=900^{\circ}$, п:ш=2,5:1

KCl и NaCl-KCl (1:1). В NaCl степень хлорирования достигает 70+78,5%, в KCl - (82,0+92,0%), а в расплаве NaCl-KCl (1:1) - 84,0+93,0%.

Т а б л и ц а 3
302001010333

Сводная таблица по хлорированию бадделитового концентрата в расплаве

Продолжительность хлорирования, мин	Степень хлорирования, %	Степень связывания расплавом, %	Концентрация в расплаве, %
1	2	3	4
Расплав NaCl			
15	6,0	69,8	2,5
30	16,7	55,3	4,6
60	34,3	36,7	5,8
90	70,4	23,0	5,2
120	78,9	19,4	4,8
Расплав KCl			
15	13,7	91,0	3,6
30	33,4	91,1	10,8
60	53,0	90,0	18,0
90	82,4	88,6	24,0
120	92,3	86,4	26,4
Расплав NaCl-KCl (1:1)			
15	14,3	78,2	4,0
30	37,2	76,1	10,2
60	57,1	80,2	18,6
90	84,0	75,8	21,0
120	93,3	74,5	24,0

Температура процесса - 850⁰С;

Объемная скорость хлора - 12 мл/мин;

Вес концентрата (-0,058) - 20 г;

Вес расплава - 100 г;

Вес восстановителя - 7 г

Т а б л и ц а 3

Состав четыреххлористого циркония, полученного при хлорировании бадделитового концентрата в расплаве хлоридов

Расплав	Состав тетрахлорида, %				
	Zr	Fe	Al	Cl	Нерастворимые вещества
NaCl	35,6-36,7	0,4-0,6	0,2-0,3	58,0-59,0	1,5-2,5
KCl	36,5-37,0	0,4	0,3-0,4	58,0-59,5	1,3-2,1
NaCl-KCl	36,0-37,0	0,3-0,4	0,2-0,3	58,5-59,0	1,3-1,6

При этом весовая концентрация тетрахлорида циркония при продолжительности процесса 1,5-2 ч составляет в расплаве NaCl - 4,8-5,2%, в KCl - 24,0-26,4% и в KCl-NaCl (1:1) - 21,0-24,0%.

Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что в зависимости от вида расплава степень связывания ZrCl₄ расплавом составляет в NaCl - 23,0-19,4%, в KCl - 88,6-86,4% и в KCl-NaCl (1:1) - 75,8-74,5%.

По данным табл. 2 видно, что содержание компонентов (циркония и примеси) в полученном продукте во всех трех случаях почти одинаково и составляет: Zr - 36,7-37%; Fe - 0,3-0,4%; Al - 0,3-0,4%, а нерастворимых веществ 1,3-2,5%.

Полученный $ZrCl_4$ по составу пригоден для дальнейшей переработки с целью получения двуокиси циркония в процессе сжигания тетрахло-рида циркония.

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

Поступило 25.10.2002

ვ. გაპრინდაშვილი, ლ. ბაგატურია, ტ. სულაკაძე, ლ. წკალობაძე

ბადელიტის კონცენტრატის ქლორირება ტუტე ლითონების გამლვალ გარემოში

რეზიუმე

შესწავლილია ცირკონიუმის ქლორირება ტუტე ლითონების გამლვალ ქლორიდებში.

ძირითადი ფაქტორების (ნაწილაკების ზომები, ტემპერატურა, პროცესის ხანგრძლივობა, ქლორის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარე) შესწავლით დადგენილია დაქლორვის სიჩქარე და ხარისხი.

KCl-ის ნალღობში შერჩეულ ოპტიმალურ პირობებში პროცესის სიჩქარე შეადგენს - 0,132 გ/წთ, ქლორირების ხარისხი - 92%.

V. GAPRINDASHVILI, L. BAGATURIA, TS. SULAKADZE,
L. TSKALOBADZE

CHLORINATION OF A BADDELITE CONCENTRATE IN THE MELT OF ALKALI SALTS

Summary

Chlorination of zirconium in the melt of alkali metal chloride is investigated. Based on the studies of major factors (sized of particles, temperature, duration of the process, the volumetric velocity of feeding of chlorine) a chloration velocity and quality is established.

Under selected optimal conditions in the KCl melt the velocity of the process is 0,132 g/min, the degree of the chlorination is 92%.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Блюменталь У. Б. Химия циркония. М.: И. Л., 1963.
2. Меерсон Г. А., Зеликман А. Н. Металлургия редких металлов. М.: Металлургиздат, 1955.



Морозов И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966.

Зверев Л. В., Епфимов И. И. Минеральное сырье. М.: Недра, вид. 9 (ВИМС), 1963.

Зверев Л. В., Кострикин В. М. Минеральное сырье. М.: Недра, 2, 1961, с. 143.

Зверев Л. В., Барсукова З. С. Сб. Мин. сырье (ВИМС), вып. 13, 1966.

Зверев Л. В., Барсукова З. С. ДАН СССР, 1960, т. 130, 3, с. 593.

Пат. №4865696 (США), 1989.

Нехамкин Л. Г., Цилов Ю. А., Бутова М. Н. Обз. инф. сер. производство редких металлов и полупроводников. Материалы ЦНИИ экон. и инф. цветной металлургии. М., 1989, 1, с. 66.

0. *Condiff Alex F.* Извлечение, переработка и применение циркония, гафния, ниобия и их сплавов. Амстердам, 1989, с. 435-445 (англ.).

1. Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных металлов. М.: Гостеолтехиздат, 1961.

УДК 66.097.3:66.094.3:66.094

В. П. МОСИДЗЕ, Н. Б. БАРДАВЕЛИДЗЕ, Д. Г. КАРТВЕЛИШВИЛИ,
Ц. Г. ДЖАОШВИЛИ, Н. А. МИКАНАДЗЕ

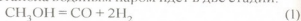
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Спирты (в частности, метанол) считаются альтернативным топливом для двигателей внутреннего сгорания (ДВС). В цилиндры двигателей может подаваться как чистый метанол, так и его смесь с бензином. Для экономии топлива выгоднее использовать продукты каталитического разложения метанола: смесь водорода с монооксидом углерода. Одновременно можно добиться и значительного снижения содержания монооксида углерода в выхлопных газах [1].

Ранее нами для реакции разложения метанола на H_2 и CO был подобран марганец-палладиевый катализатор МКП-1 [2]. Было показано, что при температуре $320^\circ C$ и объемной скорости паров метанола в смеси с инертным газом (W) 1000 час^{-1} на катализаторе МПК-1 обеспечивается 91,0–93,0%-ная степень превращения метанола в H_2 и CO .

Как показывает анализ литературных данных [3,4], по сравнению с процессом прямого разложения метанола на H_2 и CO более выгодным может оказаться вариант каталитической конверсии метанола водяным паром. Водород, полученный путем паровой конверсии, после дополнительной очистки от CO_2 может найти применение как топливо для ДВС, так и в тех областях техники, где необходимы надежные генераторы водорода.

Реакция конверсии метанола водяным паром идет в две стадии:



Стадия (1) - это реакция, обратная синтезу метанола; в присутствии водяного пара монооксид углерода конвертируется согласно стадии (2).

Паровая конверсия метанола изучалась на лабораторной установке проточного типа [2]. Инертный газ (аргон) насыщали парами метанола и воды пропусканием через слой метанола и воды в двух параллельно соединенных сатураторах, в которых нужная температура поддерживалась водяными термостатами. Аргон после насыщения парами воды и метанола смешивался в смесителе и поступал в реактор. Опыты проводились при атмосферном давлении в интервале температур $300-500^\circ C$ при объемных скоростях паров метанола $500-2000 \text{ час}^{-1}$ и соотношении $CH_3OH/H_2O = 1 : 1,0-1,5$. Размер каталитических частиц составлял 4-5 мм. В ходе опытов измерялись расход сырья и конвертированного газа. Газо-

образные продукты (H_2 , CO , CH_4 и CO_2) анализировались на хроматографе ЛХМ-8МД. Активность катализатора оценивалась общей степенью конверсии метанола и монооксида углерода (α), а селективностью - отсутствием побочного продукта, в частности метана, в сухом конвертированном газе. Опыты проводились на образцах катализаторов, в которых в качестве активных компонентов содержались оксиды марганца, цинка, кобальта и меди, а также палладий, нанесенные на модифицированный шариковый носитель ШН-2М [5].

Химический состав и физико-химические характеристики модифицированного носителя ШН-2М и исследуемых образцов катализаторов приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Физико-химическая характеристика носителя ШН-2М

Носитель (марка)	Фазовый состав	Размер гранул, мм	Насыпная плотность, g/cm^3	Удельная поверхность, m^2/g	Объем пор, cm^3/g	Механическая прочность, kg/cm^2	Размер пор, Å
ШН-2М	$\alpha-Al_2O_3$, $CaO-2Al_2O_3$	4-5	0,85	80-90	0,32	120-130	100-2000

Таблица 2

Химический состав и некоторые физико-химические характеристики катализаторов

Кат. №	Химический состав катализатора, масс. %	Удельная поверхность, m^2/g	Объем пор, cm^3/g	Механическая прочность, kg/cm^2	Насыпной вес, г
1	10,0Mn + 0,5Pd	88	0,32	120	0,94
2	10,0Mn + 3,0Co + 1,5Zn	100	0,30	130	0,95
3	10,0Mn + 3,0Cu + 1,5Zn	90	0,33	125	0,94

В табл. 3 даются результаты лабораторных опытов по изучению сравнительной активности трех образцов катализаторов в процессе конверсии метанола водяным паром

Как видно из табл. 3, наиболее активным в процессе конверсии метанола водяным паром является обр. №2, на котором были проведены дальнейшие исследования.

Таблица 3

Сравнительная активность катализаторных образцов в процессе конверсии метанола водяным паром (условия реакции: $t=450^\circ C$)

Кат. №	Степень конверсии, α , %	Анализ сухого кон. газа, об. %				W, $час^{-1}$	Соотношение CH_3OH/H_2O
		H_2	CO	CH_4	CO_2		
1	86,0	72,7	11,9	-	15,4	500	1,2
2	91,1	70,9	8,0	-	21,1	500	1,2
3	87,0	66,0	9,0	-	25,0	500	1,2

Результаты опытов по конверсии метанола на цинк-кобальт-марганцевом катализаторе (обр. №2) в диапазоне температур $350-500^\circ C$, $W=500-2000 \text{ час}^{-1}$ (по пару метанола) и соотношении $CH_3OH/H_2O = 1 : 1,1-1,5$ приведены на рис. 1 и 2.

Из результатов, представленных на рис. 1 и 2, видно, что заметное образование газообразных продуктов начинается при $t=350^\circ C$. Общая

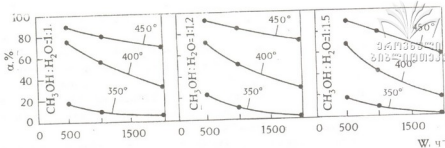


Рис. 1. Влияние объемной скорости, температуры и соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ на общую степень конверсии метанола на цинк-кобальт-марганцевом катализаторе

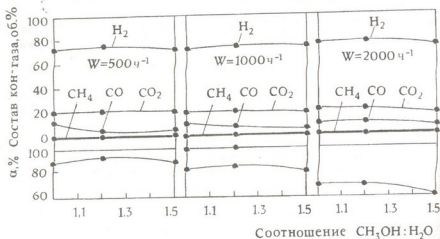


Рис. 2. Зависимость общей степени конверсии и состава конвертированного газа от соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ на цинк-кобальт-марганцевом катализаторе при разных объемных скоростях ($t=450^\circ\text{C}$)

степень конверсии (α) с повышением температуры до 450°C , при $W=500 \text{ час}^{-1}$ и соотношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1:1,2$, составляет $\sim 92,0\%$ (рис. 1). С повышением объемной скорости до 2000 час^{-1} общая степень конверсии (α) снижается до $\sim 65,0\%$ (рис. 2). Повышение соотношения до $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1,0:1,0-1,2$ повышает общую степень конверсии (α), после чего наблюдается некоторое уменьшение степени конверсии метанола (рис. 2).

В оптимальных условиях на цинк-кобальт-марганцевом катализаторе (обр. №2) при $t=450^\circ\text{C}$, $W=500 \text{ час}^{-1}$ и соотношении $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1:1,2$ можно получить конвертированный газ следующего состава (об.%): $\text{H}_2=70,9$, $\text{CO}=8,0$, $\text{CO}_2=21,1$.

Зависимость изменения соотношения CO/CO_2 от температуры, объемной скорости и соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ дается на рис. 3 и 4.

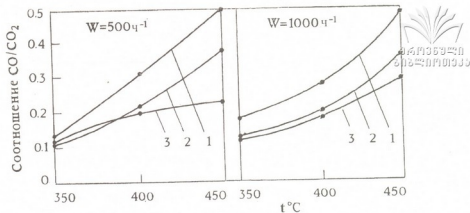


Рис. 3. Изменение соотношения CO/CO_2 от температуры в процессе конверсии на цинк-кобальт-марганцевом катализаторе при разных объемных скоростях; соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ - 1 - 1,0:1,0; 2 - 1,0:1,2; 3 - 1,0:1,5

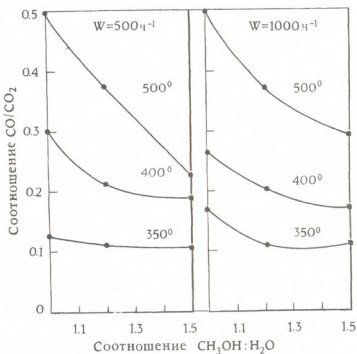
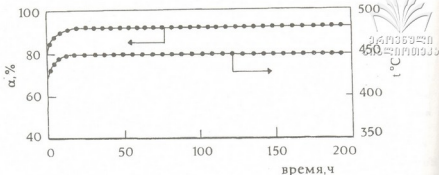


Рис. 4. Влияние соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ на соотношение CO/CO_2 в процессе конверсии на цинк-кобальт-марганцевом катализаторе при разных объемных скоростях



რის. 5. Зависимость активности катализатора (обр. №2) от продолжительности работы (условия опыта: $W=500 \text{ час}^{-1}$, соотношение $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1,0:1,2$)

С повышением температуры при разных объемных скоростях соотношение CO/CO_2 повышается, что указывает на то, что процесс конверсии метанола идет глубже, чем процесс конверсии монооксида углерода (рис. 3). С повышением соотношения $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O} = 1 : 1,0-1,5$ в тех же условиях соотношения CO/CO_2 понижаются, что указывает на то, что глубже идет процесс конверсии монооксида углерода (рис. 4).

При длительной, 200-часовой непрерывной работе общая степень конверсии метанола не меняется и равна $\sim 90,0-92,0\%$ (рис. 5), что указывает на достаточно стабильную активность цинк-кобальт-марганцевого катализатора (обр. №2).

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

Поступило 15.06.2002

3. მოსიძე, ნ. ბარღაველიძე, დ. ჭართველიშვილი, ც. ჯაოშვილი,
ნ. შიშანაძე

მეთანოლის კატალიზური კონვერსია წყლის ორთქლით

რეზიუმე

მეთანოლის წყლის ორთქლით კონვერსიის პროცესისათვის შერჩეულია შნ-2M მარკის მოდიფიცირებულ სარჩულზე დაფენილი თუთია-კობალტ-მანგანუმის კატალიზატორი, რომლის შედგენილობაა, მას. %: Mn - 10,0; Co - 3,0 და Zn - 1,5. ოპტიმალურ პირობებში $t=450^\circ\text{C}$, $W=500 \text{ სთ}^{-1}$ და მეთანოლისა და წყლის ორთქლის $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:1,5$ თანაფარდობისას შერჩეულ კატალიზატორზე მიიღება შემდეგი შემაღეწლობის კონვერტირებული აირი, მოც. %: $\text{H}_2=70,9$, $\text{CO}=8,0$, $\text{CO}_2=21,1$.

CATALYTIC CONVERSION OF METHANOL BY WATER STREAM

Summary

For water steam methanol conversion a zinc-cobalt-manganese catalyst (Mn - 10,0; Co - 3,0; Zn - 1,5) on a IIIH-2M carrier has been chosen. In optimal conditions at $t=450^{\circ}\text{C}$, $W=500\text{ hr}^{-1}$ and $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}=1:1,5$ a converted gas of the following composition (v/o) can be obtained: $\text{H}_2=70,9$, $\text{CO}=8,0$, $\text{CO}_2=21,1$.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Смаль Ф. В., Арсенов Е. Е. Перспективные топлива для автомобилей. М.: Транспорт, 1979.
2. ვ. მოსიძე, ვ. ბარდაველიძე, ბ. ბარდაველიძე საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2000, ტ. 26, 1-2, გვ. 171.
3. Японский пат. Конверсия метанола паром. Минубиси гасу кагаку к.к. МКИ С01В3/32,ВОIj 23/80. Заявка 59-131501 8.12.1982, опуб. 28.07.1984.
4. В. С. Люкянчиков, А. Н. Стеженский. Паровая конверсия метанола (и/г обзор). Киев: Наукова думка, 1972, с. 39.
5. Панчиный В. М., Бахтадзе В. Ш. В сб.: Снижение токсичности отработавших газов двигателей внутреннего сгорания. М., 1981, с. 151.



UDC 66566:577.4

A. DOLIDZE, M. ZHGENTI, O. LOMTADZE, I. MIKADZE

UTILIZATION OF LIQUID ROCKET FUEL OF THE SOVIET/RUSSIAN FORMER MILITARY BASES IN GEORGIA

After the withdrawal of the Soviet/Russian Military Forces from Georgia, a large amount (about 1000 tons) of poisonous Rocket fuel liquid components left behind in the area of the former military bases in Soganlugi (near Tbilisi, capital of Georgia), Chaladidi and Meria (near the Black Sea). That batch of components of liquid rocket fuel was brought to Georgia in 1988.

P.Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry was assigned as a provider of works on utilization of liquid rocket fuel components by the presidential decree No.401 of August 28, 1997. Prof. Avtandil Dolidze was assigned as a coordinator of these works.

Fuel "Samin" TG-02 is a mixture of triethylamines and isomeric xylidines (1:1). Oxidizer "Melange" AK-20k contains (in mass. %): nitric acid - 73; nitrogen oxides ~22; HF ~0,5; H_3PO_4 - 1,3; water - 2,5; etc.

According to the Soviet Army instructions "Samin" should be neutralized by boric acid solution later mixed with kerosene and burned in open furnaces. "Melange" used to be neutralized by caustic sodium solution and later the obtained aqua-soluble salts were liquidated (Scheme 1).

Scheme 1

Traditional Scheme of Neutralization
(Former Soviet Army Regulations)

For Fuel "SAMIN"	For Oxidizer "MELANGE"
(1) Neutralization by diluted boric acid	(1) Neutralization by caustic sodium
(2) Mixing with kerosene	(2) Processing and liquidation of water soluble salts
(3) Burning with open furnaces	

Naturally, we could not just burn the mixture of "Samin" and kerosene outdoors within the city boundaries or subtropics zone near the Black Sea.

Social factor has an important role in this kind of work. The local population is very suspicious about these activities and demands detailed information. I met the representatives of local population and different political organizations trying to explain them the situation.

Thus during the winter period of 1998-1999 we organized fractional distillation of "Samin" on the territory of the Institute. A handmade distillation apparatus of 200-liter iron tanks was used. Three fractions were separated: (a) up to $110^{\circ}C$ consisting mostly of triethylamine, (b) transition fraction and (c) fraction of isomeric xylidines at $190-225^{\circ}C$. The transition fraction made only several



percent of initial capacity. Fractions of triethylamines and isomeric xylidines were distilled practically in equal quantities.

Scientific researches were carried out in Lab conditions: Triethylamine was used as a solvent in multi-stage synthesis of sex-pheromone of pests. From the xylidines fraction the xycaine type preparation (anesthetic material) was obtained. Xylidines were also used to obtain carbamat compounds, which are characterized by juvenoidic activity. The mixture of acetylxylidines isomers was formed by interaction of obtained xylidines with ice vinegar acid. Acetylxylidines could be recommended as stabilizers for 3 + 35 % solutions of hydrogen peroxide, etc. [1, 2].

The noted examples of "S amin" fractional distillation were tested in Lab conditions but it was necessary to perform high tonnage test as well. According to the conclusion of the Georgian Institute of Plant Protection the triethylamine fraction could be used as a contact herbicide. Treatment of most polluted parts of the railroad net by triethylamine was performed in less populated places using special railway carriage - a herbicide splashier. Thus the triethylamine fraction also became useful.

Antidetoning compositions based on isomeric xylidines with octane number 106 were also prepared. Georgian crude oil has paraffine-naftenic nature and after direct distillation the petrol fraction (so called nafta) has the low octane number. Addition of 2-3 vol. % of antidetonating compositions, based on xylidines increases the octane number. Thus, the greatest part of processed "Samin" was used for increasing the octane number of low-octant petrol [3].

First of all, total amount of "Melange" was offered to the Rustavi Chemical Plant AZOT. Amonium Celitra is produced from nitric acid (concentration 58 %) and costs 4-5 cents per kg, while preparation of "Melange" for transportation in special volumes, transportation, unloading and conditioning using the plant technology increases the production cost up to 22 cents per kg. Naturally, the plant was categorically against this "gift" because its amount was too small for the plant (will be elaborated during few hours or days) and will not compensate the applied expenses.

That is why we worked out a new "Melange" utilization scheme. Diluted "Melange" was neutralized by aqueous solution of slack lime and as a result so called Norwegian celitra was obtained. Diluted Norwegian celitra was used as a fertilizer for local soils (Scheme 2).

Scheme 2

New Scheme of Utilization

For Fuel "SAMIN"	For Oxidizer "MELANGE"
(1) Fractional distillation of triethylamine	(1) Dilution of water
(2) Processing of contact herbicide	(2) Neutralization by slack lime
(3) Fractional distillation of xylidines	(3) Processing of Norwegian celitra (fertilizer)
(4) Processing of antidetonating composition, etc.	

The first half of 2002 OSCE funded Project of "Melange" Neutralization in Meria, Ozurgeti District (about 450 tons). Implementation of the OSCE Project "Melange" based on the Georgian proposal was entrusted to Prof. A. Dolidze. The Group of German experts undertook technical inspection and together with the OSCE Mission in Georgia controls over carrying out scheduled works. During the final visit the Expert Group made sure that the OSCE Project was successfully completed. They concluded that:

- The poisonous and environmentally harmful liquid missile fuel "Melange" was fully utilized.
- The missile fuel neutralized with slack lime was thus turned into a harmless and agriculturally useful nitrogen fertilizer.
- No accident was recorded during the whole period of works.
- This method tailored for local conditions may be considered as utilization technology for remaining liquid missile fuel in similar storage facilities or on missile bases.

Photos taken during the "Melange" Project implementation are shown in figures 1-4.



Fig. 1. Melange storage in 4 containers (1 empty and removed)



Fig. 2. Container for mixing oxidizer and neutralization of nitric gas (little container)



Fig. 3. Former Samin storage after finishing project



Fig. 4. Green fields enriched by fertilizer obtained from Melange neutralization product

Due to the fact that ecological stability of the environment depends on the main ingredients of the social stability of the population, this becomes

extremely important. Therefore, the conduction of the rehabilitation activities stated in the project is considered as one of the main leverages for the stability in the region.

ა. დოლიძე, მ. ჯგენტი, ო. ლომთაძე, ი. მიქაძე

თხევადი რაკეტული საწვავის უტილიზაცია რუსეთის ყოფილ სამხედრო ბაზებზე საქართველოში

რეზიუმე

შემუშავებულია ახალი სქემები თხევადი რაკეტული საწვავის კომპონენტების "სამინის" და "მელანჟის" უტილიზაციისათვის. სქემები ითვალისწინებს "სამინის" ფრაქციულ გამოხდას ტრიეთილამინის და ქსილიდინების ნარევის მიღებით, რომლებიც გამოყენებულია კონტაქტური პერბიციდის, ინსექტიციდების, ანესტეზიური საშუალების, იუვენოიდის, მაღალოქტანური კომპოზიციის და სხვა პრეპარატების მისაღებად. "მელანჟი" წყალში განხვევების შემდეგ განეიტრალდა ჩამქარალი კირის წყალხსნარით კალციუმის გვარჯილის მისაღებად. ეს სასუქი გამოყენებულია მკავე ნიადაგების რატიმიზაციასა და განაყოფიერებისათვის.

A. V. DOLIDZE, M. S. ZHENTI, O. G. LOMTADZE, I. I. MIKADZE

УТИЛИЗАЦИЯ ЖИДКОГО РАКЕТНОГО ТОПЛИВА НА БЫВШИХ ВОЕННЫХ БАЗАХ РОССИИ В ГРУЗИИ

Резюме

Разработаны новые схемы утилизации компонентов жидкого ракетного топлива "Самина" и "Меланжа". Схемы предполагают фракционную перегонку "Самина" с получением триэтиламина и смеси ксилидинов, которые использованы для получения контактного гербицида, инсектицидов, высокооктановой композиции и других препаратов. "Меланж" после предварительного разбавления в воде нейтрализовался водным раствором гашеной извести с образованием кальциевой селитры. Это удобрение применено для оптимизации и подкормки кислых почв субтропической зоны.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Dolidze A.V., Kvartskhava G.R., Chedia R.V., Samsonia T.G., Dolidze I.A. Georgian Engineering News, 1999, 3, p. 88.
2. Kvartskhava G.R., Dolidze A. V., Dolidze L.A., Nonikashvili N. U., Kiriakidi A.V., Chedia R.V. Georgian Engineering News, 2002, 2, p. 164.
3. Dolidze A.V., Zhgenti M. S., Lomtadze O.G. Georgian Engineering News, 2002, 2, p. 174.

Е. М. БЕНАШВИЛИ, М. А. АРЕПИДЗЕ, К. И. ЧХЕИДЗЕ,
Г. Ш. ДЖОРБЕНАДЗЕ, А. Ш. КАНДЕЛАКИ, Т. Г. УЧАНЕИШВИЛИ

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ КЕРОСИНО-ГАЗОЙЛЕВОЙ ФРАКЦИЙ (САМГОРСКОЙ НЕФТИ) В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСНЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ*

Ранее нами были разработаны новые катализаторы крекинга, в состав активной фазы которых входили разные редкоземельные (Ce, Pr, Ho, Er) формы синтетического цеолита типа Y, а в качестве матрицы были использованы активированный серной кислотой гумбрин (АГ), асканит (АС) и декаатионированный клиноптилолит (ДкКлГ). Эффективность указанных катализаторов была оценена индексом активности в реакции крекинга эталонной керосино-газойлевой фракции (240-348⁰С) грозненской нефти [1-3].

Целью данной работы являлась разработка и исследование каталитических свойств новых комплексных цеолитсодержащих катализаторов, не содержащих редкоземельные элементы, и без активирования матрицы кислотой.

В качестве активной фазы были применены синтетические цеолиты HNaY и HЦВМ в количестве 20% от массы катализатора, а в качестве матрицы - природные глины - гумбрин и асканит (60% масс.). Химический состав использованных глин в оксидной форме представлен в табл. 1.

Катализаторы готовили методом осаждения, для чего предварительно готовились суспензии смеси цеолита и глины в растворе сульфата алюминия из расчета 20% Al₂O₃ на суммарную массу цеолита и глины.

Т а б л и ц а 1

Химический состав природных глин - гумбрин и асканита (% масс.)

Наименование глины	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ +FeO	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Гумбрин	70,3	17,2	2,9	0,4	3,5	3,8	1,0	0,9
Асканит	63,3	20,3	3,7	0,2	4,4	1,4	4,7	2,0

Алюминий осаждали эквимолярным количеством водного раствора аммиака. Полученную смесь фильтровали и осадок промывали пятикратным количеством дистиллированной воды, осадок формировали в цилиндры с размером 3x3 мм, сушили на воздухе и далее прокаливали при 500-550⁰С в течение трех часов.

Каталитическую активность приготовленных контактов оценивали в реакции крекинга эталонной керосин-газойлевой фракции (240-348⁰С) грозненской нефти.

* Работа финансирована грантом Академии наук Грузии

Опыты проводили в проточной установке в интервале температур 450-600⁰С и 0,7-1,4 час⁻¹ объемной скорости, при соотношении сырья:катализатор 0,35.

Результаты проведенных опытов представлены в табл. 2 и 3.

Проведенные опыты показали (табл. 2), что во всем интервале температур и объемных скоростей катализатор, содержащий в виде активной фазы цеолит HNaY, более активен в реакции крекинга керосино-газойлевой фракции, что отражается в высоком индексе активности по выходу бензиновой фракции, выходе газа и соответственно меньшим выходом жидкого катализата. Индекс активности отмеченного катализатора почти в два раза больше, нежели остальных. Вместе с тем, катализатор характеризуется высокой газообразующей способностью.

Особенно при повышении температуры - более половины пропущенного сырья превращается в газообразные продукты реакции.

Опыты, поставленные с целью выяснения факторов, влияющих на процесс крекинга (объемная скорость подачи сырья и температура опыты), показали, что объемная скорость независимо от температуры мало влияет на процесс, однако для катализатора с HNaY-ом изменения газообразования значительно больше по сравнению с остальными. Например, на катализаторе HNaY+Al₂O₃/аскангель газообразование уменьшается в пределах от 21% до 23%, на катализаторе HЦВМ+Al₂O₃/аскангель - на 21%, на катализаторе HЦВМ+Al₂O₃/гумбрин - в пределах от 15-16%.

Изменение температуры процесса тоже мало влияет на выходы бензиновой фракции; последние незначительно уменьшаются за счет увеличения газа. В этом случае изменение образования газообразных продуктов значительно выше на катализаторе, содержащем HЦВМ-цеолит. Так, если на катализаторе, содержащем HNaY, с увеличением температуры на 100⁰С увеличивается в среднем в 2 раза, то на катализаторе, содержащем HЦВМ, газообразование увеличивается в 3 раза.

Полученные результаты проверены нами на сырье другой химической природы, а именно, на керосин-газойлевой фракции самгорской нефти (табл. 3). Данные таблицы 3 свидетельствуют, что с изменением химического характера сырья, свойства изученных катализаторов остаются неизменными, и в этом случае катализатор, содержащий HNaY-цеолит, проявляет высокую активность в реакции крекинга, что отражается на высоких показателях выхода газообразных продуктов и селективности по выходу бензиновой фракции. Изменение факторов, влияющих на процесс (температура, объемная скорость), в целом не меняет характер поведения катализатора за исключением случая с катализатором HЦВМ+Al₂O₃/гумбрин (при 500⁰С с повышением объемной скорости выход газообразных углеводородов увеличивается) (табл. 3 и 4). Увеличенные показатели крекирующей способности исследуемых катализаторов в данном случае, по-видимому, можно объяснить парафино-нафтеновым характером самгорской нефти [4-6].

Каталитический крекинг эталонной керосино-газоиловой фракции
(240-348 °С) грозненской нефти



№	Наименование катализатора	Температура, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Выход продуктов реакции, % масс.			Выход продуктов реакции на протонное сырье, % масс.		
				жидкой катализат	газ	кокс	бензиновая фр. Н.К. 200°С	фракц. 200-240°С	фракц. Н.К. - 240°С
1	HNaY-Al ₂ O ₃ /асфальт	450	0,7	69,5	26,2	2,3	21,9	20,6	42,3
2	„	450	1,4	74,8	26,6	2,7	31,8	18,9	47,5
3	„	550	0,7	41,1	52,2	4,8	17,6	10,6	28,2
4	„	550	1,4	53,1	40,2	4,2	21,5	9,6	30,1
5	НЦВМ-Al ₂ O ₃ /асфальт	450	0,7	90,8	5,1	2,1	10,9	11,6	21,3
6	„	450	1,4	92,6	4,0	1,8	12,9	13,5	26,5
7	НЦВМ-Al ₂ O ₃ /гулфран	450	0,7	89,7	5,9	2,5	11,5	12,8	22,3
8	„	450	1,4	91,5	5,0	2,0	12,7	18,6	31,3
9	„	550	0,7	74,5	19,5	4,0	11,0	12,8	23,8
10	„	550	1,4	78,1	16,4	3,5	16,2	11,0	27,2

Таблица 3

Результаты каталитического крекинга эталонной керосино-газоиловой фракции (240-340 °С) самгурской нефти

№	Наименование катализатора	Температура, °С	Объемная скорость, ч ⁻¹	Выход продуктов реакции, % масс.			Выход продуктов реакции на протонное сырье, % масс.			Степень превращения, %	Селективность по выходу бензина, %	Индекс активности
				жидкой катализат	газ	кокс	бензиновая фр. Н.К. - 200°С	фракц. 200-240°С	фракц. Н.К. - 240°С			
1	НЦВМ-Al ₂ O ₃ /гулфран	450	0,7	72,4	19,3	4,3	23,7	19,8	36,5	60,1	39,4	23,7
2	„	450	1,4	76,4	16,6	3,4	26,9	10,6	37,5	57,5	46,8	26,9
3	„	550	0,7	76,0	17,7	3,9	56,5	8,4	64,9	86,3	63,1	56,5
4	„	550	1,4	49,6	32,2	5,98	10,6	12,9	23,5	61,6	17,2	10,6
5	HNaY-Al ₂ O ₃ /гулфран	450	0,7	76,4	19,6	2,8	42,3	18,2	60,5	82,9	31,0	42,3
6	„	450	1,4	76,7	17,1	2,8	46,7	16,3	63,0	82,9	56,3	46,7
7	„	550	0,7	47,2	46,8	4,6	15,6	21,4	37,0	88,4	17,6	15,6
8	„	550	1,4	32,8	40,1	4,2	20,3	20,8	41,1	85,3	23,8	20,3



Таким образом, проведенные исследования показали хорошую крекирующую способность HNaY-содержащего катализатора. В отдельных случаях достигнут высокий индекс активности (46,7%) в реакциях крекинга фр. 240-340 самгорской нефти, селективности по выходу бензина (53,6%) и степени превращения сырья (82,9%).

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

Поступило 15.04.2002

ე. ბენაშვილი, მ. არეშიძე, კ. ჩეიძე, ა. კანდელაკი,
თ. უჩანეიშვილი

**სამგორის ნავთობის ნავთ-გაზოილის ფრაქციის კატალიზური
კრაკინგი კომპლექსური ცეოლითუმცველი კატალიზატორების
თანდასწრებით**

რეზიუმე

შესწავლილია კომპლექსური ცეოლითუმცველი კატალიზატორების თვისებები სამგორის ნავთობის ნავთ-გაზოილის ფრაქციის კრეკინგის პროცესში. აღნიშნული კატალიზატორები სხვა ცნობილი კრეკინგის კატალიზატორებისაგან განსხვავებით არ შეიცავენ იშვიათმიწაელემენტებით მოდიფიცირებულ ცეოლითურ ფაზას და მათ მატრიცებად გამოყენებულია ბუნებრივი თიხები, მქავათი გააქტიურების გარეშე. დადგენილია, რომ პროცესის ოპტიმალურ პირობებში HNaY-ცეოლითუმცველი კატალიზატორი ამჟღავნებს მაღალ მაკრეკირებელ თვისებებს. ცალკეულ შემთხვევებში მიღწეულია მაღალი აქტიობის ინდექსი სამგორის ნავთობის 240-340⁰C ფრა. კრეკინგის პროცესში - 46,7%, ბენზინის გამოსავლიანობის - 56,5% სელექტიურობით და 82,9% ნედლეულის გარდაქმნის ხარისხით.

E. BENASHVILI, M. ARESHIDZE, K. CHEIDZE, A. KANDELAKI,
T. UCHANEISHVILI, G. DZHORBENADZE

**THE CATALYST CREAKING OF KEROSENE GAS OIL
FRACTION (SAMGORI OIL) IN THE PRESENCE OF COMPLEX
ZEOLITE-CONTAINING CATALISTS**

Summary

Catalytic properties of complex zeolite-containing catalists in creaking reactions of the kerosine-gasoil fraction of Samgori oil were worked out and investigated. These catalysts do not contain rare-earth metal modified zeolit phases and natural clay was used as a matrix, without acid activation. The catalysts, worked out in optimal conditions, are characterized by high activity in creaking reactions. The HNaY-zeolit-containing catalyst shows high creaking properties. In some cases high index of activity was obtained in the

creasing process of 240-340⁰C fraction of Samgori oil - 46,7% with selectivity of petrols yield of 56,5% and conversion of raw material of 82,9%.

სამსახურის
ბიბლიოთეკა

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Е. М. Бенашвили, М. А. Арешидзе.* Сообщ. АН ГССР, 1977, т. 87, 2, с. 361.
2. *Е. М. Бенашвили, М. А. Арешидзе.* Сообщ. АН ГССР, 1980, т. 97, 3, с. 641.
3. *Е. М. Бенашвили, М. А. Арешидзе.* Изв. АН ГССР, сер. химич., 1984, т. 10, 4, с. 295.
4. *Е. М. Бенашвили, Т. Г. Учанейшвили.* Сообщ. АН ГССР, 1978, т. 190, 2, с. 361.
5. *Е. М. Бенашвили, Т. Г. Учанейшвили.* Сообщ. АН ГССР, 1980, т. 100, 2.
6. *Е. М. Бенашвили, Т. Н. Чарквиани, Т. Г. Учанейшвили, Ш. Ш. Жгенти.* Сообщ. АН ГССР, 1985, т. 117, 2.

ნ. ჯიჯიუშვილი, მ. ლგუშაძე, თ. ბაბუნავა, ბ. ჯაფარიძე, ჯ. ქერქაძე

მინერალური კომპონენტების როლი ტყიბულის ნახშირის კატალიზური გათხევამების პროცესში*

ამჟამად ქვანახშირი განიხილება როგორც ალტერნატიული ნედლეული თხევადი სათბობისა და მრავალი სხვა მნიშვნელოვანი ქიმიური პროდუქტის საწარმოებლად, რისთვისაც იყენებენ კატალიზური ჰიდროგენიზაციის ტექნოლოგიურ პროცესს.

ნავთობით მდიდარი ქვეყნების ეროვნულ პროგრამებშიც კი დიდი მნიშვნელობა აქვს მნიშვნელოვანი ნახშირის სინთეზურ სათბობად გარდაქმნის ჰიდროგენიზაციულ მეთოდს - მისი მაღალი ენერგეტიკული მარჯეჭმედების კოეფიციენტის გამო [1].

სწორედ ამიტომ ტყიბულის ქვანახშირის საბადოს, როგორც ენერგეტიკული ნედლეულის, ათვისებასთან ერთად მიზანშეწონილია კვლევის წარმართვა თხევადი სათბობის მიღების ტექნოლოგიის დამუშავების მიმართულებით.

ამ პრობლემასთან დაკავშირებულ საკითხებიდან ჩვენ შევჩერდით იაფი კატალიზატორის შერჩევისა და ნახშირის მინერალური ნაწილის კატალიზური მოქმედების შესწავლაზე.

უკანასკნელ გამოკვლევებში [2-4] ნაჩვენებია, რომ ნახშირის შედგენილობაში მრავალი ზოგიერთი მინერალური კომპონენტი ჰიდროგენიზაციის პროცესში უერთიეროვნებდა აირადი და თხევადი ფაზების შემაღლენელ ნაწილებთან არსებით დაეღენას ახდენს ნახშირის ორგანული მასის რეაქციისუნარიანობაზე და იწვევს ნახშირის კონვერსიის ზრდას ან შემცირებას.

საკვლევად აღებული იყო ტყიბულის ნახშირის ნიმუშები, რომელთა დახასიათება ელემენტური და ტექნიკური ანალიზის საფუძველზე მოცემულია ცხრ. 1.

ცხრილი 1

ტყიბულის ნახშირის ზოგადი მახასიათებლები

№	ნახშირის ნიმუშები	ტექნიკური ანალიზი, %				ელემენტური ანალიზი, მას.%, daf-ზე			
		W ^a	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	C	H	N	O ^e
1.	ტყიბული №1	7,50	13,50	40,02	1,12	74,43	4,54	0,87	20,16
2.	ტყიბული №2	7,20	13,20	39,40	1,25	75,10	4,20	0,85	19,85
3.	ტყიბული №3	5,70	12,86	39,42	1,30	77,50	5,20	0,91	16,37

ა) W^a - ანალიზური ტენიანობა; A^d - შმალი ნაცარია; V^{daf} - შმრალი, უნაცრო აქროლადი პროდუქტებია; S_t^d - გოგირდის საერთო რაოდენობა; O^e - შმრალი ეანგბადია.

* სამუშაო შესრულებულია 1998 წელს დაფინანსებული საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის გრანტის ფარგლებში.

ნახშირის ნაცარი, რომელიც მიღებულია ჰაერის ჟანგბადში წონაკის წესით შედგება, წარმოადგენს სრული ჟანგვისა და მინერალური კომპონენტების თერმული გარდაქმნის პროდუქტების ნარევეს. ცხრ. 2 მოცემულია ტყიბულის ნახშირისა და მისგან მიღებული დაყალიბებული კოქსის წვის შედეგად წარმოქმნილი ნაცარებისა და ქვანახშირზე მომუშავე თბოელექტროსადგურის ნაცრების ქიმიური შედგენილობა.

ცხრილი 2

ნაცრების ქიმიური ანალიზის შედეგები

შედგენილობა, %	ნაცარი		
	ტყიბულის ნახშირის	დაყალიბებული კოქსის	თეს-ის
SiO ₂	47,10	52,20	49,20
Al ₂ O ₃	27,40	33,60	28,20
Fe ₂ O ₃	5,24	4,50	3,40
FeO	3,43	-	2,40
TiO ₂	1,10	-	1,36
P ₂ O ₅	0,16	0,14	0,14
MnO	0,40	1,83	0,08
CaO	0,40	0,69	350
MgO	0,56	1,15	0,60
SO ₃	0,37	-	0,63
Na ₂ O	0,10	-	1,10
K ₂ O	0,70	-	0,90

ცნობილია, რომ ჰიდროგენბატიის პროცესზე დადებით გავლენას ახდენენ შემდეგი ელემენტები: მოლიბდენი, რკინა, თუთია, ტიტანი, ნიკელი, კობალტი, ქრომი, სპილენძი და სხვ. [5,6]. ცხრ. 3 მოყვანილია ტყიბულის ნახშირის ნაცარში შემავალი მიკროელემენტების შემცველობა 10⁻³%.

ცხრილი 3

ტყიბულის ნახშირის ნაცრის შედგენილობა მიკროელემენტების მიხედვით, 10⁻³%

Cu	Zn	Pb	Ni	Co	Cr	Mo.	Sn	Mn	Ti	V	Ba	Sr	Zr	Ag	Cr	Ca	Ir	La	Sc
30	5	0,5	3	5	1	0,3	0,2	100	300	30	10	5	20	0,009	1	1	1	1	0,5

ვარაუდობენ [7-9], რომ ნახშირის მინერალური ნაწილის კატალიზური აქტიურობა უმთავრესად დაკავშირებულია რკინის შემცველ ნაერთებთან (რკინის ოქსიდები, რკინის კარბონატი, პირიტი). გარდა ამისა მნიშვნელოვანია ზოგიერთი მიკროელემენტის, კერძოდ, Ti, Ni, V კატალიზური მოქმედება. ცხრ. 2 და 3 ჩანს, რომ ტყიბულის ნახშირის ნაცარში საკმაო რაოდენობითაა რკინის ოქსიდები, ტიტანი და ვანადიუმი. ასეთმა შედგენილობამ კი ხელი უნდა შეუწყოს ნახშირის ჰიდროგენბატიის პროცესის ინტენსიფიკაციას.

ნახშირის გათხევადების ხარისხსა და ნაცრების, როგორც კატალიზატორების, ქიმიურ შედგენილობას შორის დამოკიდებულებების გარკვევის მიზნით ტყიბულის ნახშირის გათხევადების პროცესებში ვიყენებდით ტყიბულის ნახშირის, დაყალიბებული კოქსისა და ქვანახშირზე მომუშავე ელექტროსადგურების ნაცრებს. პასტაში შეტანილი ნაცრის მასა ნახშირის მოლიანი მასის 5%-ს შეადგენდა.



ცდები ტარდებოდა წყალბადის ატმოსფეროში, 10 ატმ წნევისა და 380-450⁰C ტემპერატურის პირობებში 0,5 ლ მოცულობის ავტოკლაეში. უქანგავი ფენიდან დაშლადებული ავტოკლაეი აღჭურვილი იყო სპეციალური კონსტრუქციის მანტიური სარეველით.

ნაწილის ნიმუშებს ვაფხეიერებდით 0,1 მმ ზომამდე, შემდეგ ვაშრობდით 105⁰C ტემპერატურაზე 3 საათის განმავლობაში. კატალიზატორს ვაფენდით ნაწილზე ე.წ. გაფენთვის მეთოდით. ამგვარად მომზადებულ მასას კვლავ ვაშრობდით და ვუმატებდით პასტაწარმოქმნელს.

კატალიზატორიანი ნაწილისა და პასტაწარმოქმნელის ერთგვაროვან მასას ვტვირთავდით ავტოკლაეში და გვირხნიდით წყალბადს 10 ატმ-მდე.

ჰიდროგენიზაციის პროცესის ჩასატარებლად ავტოკლაეს ვათავსებდით წინასწარ გახურებულ შახტურ ლუმენში. ტემპერატურის აწევის სიჩქარე შეადგენდა 10⁰C/წთ-ში. ცდის ხანგრძლივობა იცვლებოდა 10-დან 120 წუთამდე იზოთერმულ პირობებში.

საწყის ნაწილში H/C თანაფარდობა შეადგენდა 0,75-ს, ხოლო ტყიბულის ნაწილის, დაყალიბებული კოქსისა და თბოელექტროსადგურის ნაცრების კატალიზატორებად გამოყენების შემთხვევაში H/C თანაფარდობა პროდუქტებში შესაბამისად ტოლი იყო 0,88, 0,82 და 0,84. პროცესს ვატარებდით 380⁰C ტემპერატურაზე.

ტყიბულის ნაწილის ნაცრის შემთხვევაში H/C თანაფარდობის მაქსიმალური მნიშვნელობა უკავშირდებოდა რკინის ოქსიდების მაქსიმალურ რაოდენობას (ცხრ. 1).

ამ კანანზომიერების შესაბამისად ჩვენ შევეცადეთ კატალიზატორის შედგენილობა ნაცრის სეპარაციის საშუალებით, კერძოდ, სედიმენტაციის მეთოდით მიღებულ იქნა ნაცრის სამი ფრაქცია (I, II, III) კუთრი წონებით 1,18, 2,28 და 1,33 გ/სმ³, რომლებშიც შესაბამისად იზრდებოდა რკინის შემცველობა: 14,28; 16,40; 19,38 (მასურ %-ში).

ჰიდროგენიზაციის პროცესის 380⁰C-ზე ჩატარება თითოეული ამ ფრაქციის გამოყენებით გვაძლევს H/C თანაფარდობის შემდეგ მნიშვნელობას: 0,95; 1,01 და 1,06, ხოლო 450⁰C-ზე კი 1,17; 1,19 და 1,19.

როგორც ვხედავთ, 380⁰C-ზე III ფრაქცია ამჟღავნებს მეტ კატალიზურ აქტიურობას, ხოლო 450⁰C-ზე კი H/C თითქმის ერთნაირია.

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

შემოსულა 22.01.2002

Н. Ш. ДЖИДЖЕЙШВИЛИ, М. К. ДІГБУАДЗЕ, Т. П. ГЕГЕНАВА,
Г. Л. ДЖАПАРИДЗЕ, Д. В. КЕРКАДЗЕ

РОЛЬ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЖИЖЕНИЯ ТКИБУЛЬСКОГО УГЛЯ

Резюме

Проведена каталитическая гидрогенизация ткибульского угля в автоклаве специальной конструкции. Полученные данные указывают на возможность переработки ткибульского угля в жидкое топливо.

Экспериментально доказана связь между активностью катализаторов, полученных на основе золы, и количеством железосодержащих соединений (оксидов).



N. LJJEISHVILI, M. DGEBUADZE, T. GEGENAVA, G. JAPARIDZE,
D. KERKADZE

ROLE OF MINERAL COMPONENTS IN THE CATALYTIC LIQUEFATION PROCESS OF THE TKIBULI COAL

Summary

Catalytic hydrogenation of the Tkibuli coal in the curing chamber of special construction has been carried out. The obtained data indicate the possibility of conversion of the Tkibuli coal into liquid fuel.

The relation between the catalytic activity obtained on the basis of the ash and the quantity of iron-containing compound (oxides) has been proved experimentally.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Кричко А. А. Тр. ИГИ, М.: ИОТТ, 1983, с. 3-21.
2. Ларина Н. К., Смутина З. С. ХТГ, 1978, 5, с. 45-47.
3. Кричко А. А., Титова Т. А. ХТГ, 1980, 6, с. 67-82.
4. Штирт М. Я., Зекель Л. А., Краснобаева Н. В. Сб. Научн. тр. ИГИ, М.: ИОТТ, 1984, с. 39-44.
5. Уайтхерст Д. Д., Митчел Т. О., Фаркаши М. Ожижение угля. М.: Химия, 1986, 256 с.
6. Осипов А. М., Чернышева М. И. ХТГ, 1988, 5, с. 52-57.
7. Зекель Л. А., Краснобаева В. В. ХТГ, 1987, 3, с. 103-104.
8. Кузнецов Б. Н. Катализ химических превращений угля и биомассы. М.: Химия, 1990, 200 с.
9. Sharupov V. I., Kuznetsov B. N., Beregovtseva N. G. Fuel, 1996, v. 75, p. 39.

ЭКОЛОГИЯ

УДК 541:549.672.3

С. Л. УРОТАДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ,
Н. А. ОСИПОВА, Т. К. КВЕРНАДЗЕ

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ
ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА ГРУЗИИ – СКОЛЕЦИТА

Месторождения природных цеолитов можно разделить на две основные группы: 1) цеолиты, заполняющие жилы, трещины и пустоты в породах и 2) породообразующие цеолиты. К первой группе можно отнести натролит, сколецит, мезолит, томсонит, десмин и др.; ко второй группе относятся такие цеолиты как клиноптилолит (гейландит), филлипсит, анальцим, морденит, ломонтит и др. [1].

В целом, для цеолитов характерна гидратационно-дегидратационная способность. Однако ряд цеолитов дегидратируется до определенной степени. В ряде случаев полная дегидратация цеолитов приводит к необратимым структурным изменениям и к общей деформации структуры [2].

Натролит, сколецит и мезолит являются волокнистыми цеолитами и практически имеют одинаковое строение кристаллического каркаса, однако, ведут себя при дегидратации различным образом. Из группы волокнистых цеолитов в Грузии наиболее распространенным является сколецит [3].

Объектом нашего исследования служил природный цеолит – сколецит, месторождения Грузии (с. Курсеби).

Для исследования дегидратации модифицированных форм (Н-форма) этого цеолита был использован термографический метод анализа. Исследования проводились на дериватографе венгерской фирмы “Paulik, Paulik, Erdei”, модель ОД-102. Максимальная температура нагрева образцов 1000°C, скорость нагрева – 10°C/мин.

Для исследования дегидратации модифицированных форм (Н-форма) этого цеолита был использован термографический метод анализа. Исследования проводились на дериватографе венгерской фирмы “Paulik, Paulik, Erdei”, модель ОД-102. Максимальная температура нагрева образцов 1000°C, скорость нагрева – 10°C/мин.

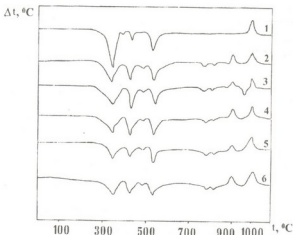


Рис.1. Кривые ДТА модифицированного цеолита – сколецита хлоридом аммония. 1 – исходная форма; обработанный: 2 – 0,1 N; 3 – 0,25 N; 4 – 1,0 N; 5 – 3,0 N; 6 – 5,0 N; (скорость нагрева – 10°C/мин)

Результаты термического анализа модифицированных (NH_4Cl и HCl) форм скелецита Грузии (с. Курсеби); скорость $10^\circ\text{C}/\text{мин}$

Образцы скелецита	ТГА		ДТА	
	общая потеря массы, % вес.	T, °C	тип реакции	T, °C
Исходная форма	12,0	380, 410, 450, 520	эндо экзо	380, 410, 450, 520 1000
обработанный 0,1 N NH_4Cl	16,9	380, 450, 480, 540, 770, 820, 870	эндо экзо	380, 450, 480, 540, 770, 820, 870 900, 1000
обработанный 0,25 N NH_4Cl	17,3	380, 450, 480, 540, 770, 820, 870, 950	эндо экзо	380, 450, 480, 540, 770, 820, 870 900, 1000
обработанный 1 N NH_4Cl	17,9	380, 450, 480, 540, 770, 820	эндо экзо	380, 450, 480, 540, 770, 820 900, 1000
обработанный 3 N NH_4Cl	18,1	380, 450, 480, 540, 770, 820	эндо экзо	380, 450, 480, 540, 770, 820 900, 1000
обработанный 5 N NH_4Cl	16,7	380, 450, 480, 540, 770, 820	эндо экзо	380, 450, 480, 540, 770, 820 900, 1000
обработанный 0,25 N HCl	12,3	280, 380, 410, 450, 520, 750	эндо экзо	280, 380, 410, 450, 520, 750 1000
обработанный 1 N HCl	13,9	100, 220, 380, 450, 500, 550, 750	эндо экзо	100, 220, 380, 450, 500, 550, 750 1000
обработанный 3 N HCl	14,1	100, 220, 380, 450, 500, 550, 750	эндо экзо	100, 220, 380, 450, 500, 550, 750 1000

Модификация проводилась трехкратной обработкой цеолита разными концентрациями растворов хлорида аммония и соляной кислоты.

Результаты термографического исследования приведены в табл. 1 и на рис. 1, 2.

Термограммы, полученные в результате анализа образцов, обработанных хлоридом аммония, в основном идентичны, однако отличаются от термограммы исходного образца. На рис. 1 приведены кривые ДТА скелецита Грузии, модифицированного хлоридом аммония.

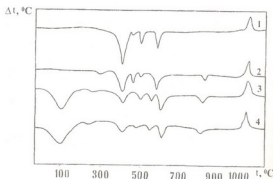


Рис. 2. Кривые ДТА модифицированного цеолита – скелецита соляной кислотой. 1 – исходная форма; обработанный: 2 – 0,25 N; 3 – 1 N; 4 – 3N; (скорость нагрева – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$)



Надо отметить, что на кривых ДТА модифицированных форм сколецита отмечаются высокотемпературные эффекты, которые не характерны для исходной формы; также на кривых наблюдаются высокотемпературные эффекты при температурах $\sim 770-820^{\circ}\text{C}$ и $\sim 900^{\circ}\text{C}$, а экзопик $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ характерен и для исходного образца. Общая потеря массы для образцов сколецита, модифицированных хлоридом аммония, по сравнению с исходным образцом повышается и достигает максимума в случае 3 N раствора и составляет $-18,1\%$ (вес.).

Термограммы, полученные при анализе модифицированных образцов сколецита растворами различных концентраций соляной кислоты, отличаются как от термограмм исходного образца, так и друг от друга. На рис. 2 приведены кривые ДТА образца грузинского сколецита, обработанного разными концентрациями соляной кислоты.

Термограммы образцов, обработанных 1 и 3 N растворами соляной кислоты, идентичны и более ярко отличаются от термограмм исходного образца, чем термограммы, полученные в случае обработки $-0,25\text{ N}$ раствором HCl. На кривых ДТА образцов, обработанных 1 и 3 N раствором HCl, сохранен эффект, отмеченный только при 380°C , и его интенсивность уменьшена. Отмечается низкотемпературный эффект в интервале температур $(40-200)^{\circ}\text{C}$ с максимумом $\sim 100^{\circ}\text{C}$. В этом интервале температуры теряется $\sim 4,5\%$ (вес.) воды, тогда как в этом участке как для исходного, так и для модифицированных форм (NH_4Cl) потеря массы не отмечается.

Потеря общей массы в случае модификации сколецита раствором HCl повышается в меньшей степени, чем в случае NH_4Cl и составляет при обработке 3N HCl-ом $-14,1\%$ (вес.).

В результате проведенного исследования можно отметить, что в случае модифицирования грузинского природного цеолита – сколецита имеет место структурная модификация цеолита, что отражается на характере термограмм. Как на исходном, так и в случае модифицированных образцов при температуре $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ отмечается экзопик, что вызвано структурными изменениями в цеолите.

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

Поступило 17.10.2002

ს. შროტაძე, ბ. ციციშვილი, ღ. შიკაშვილი, ნ. ოსიპოვა, თ. კვერნაძე

**საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითის – სკოლეციტის
მოდირფიცირებული ფორმების თერმული თვისებები**

რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოს სკოლეციტის (ს. კურსები) მოდიფიცირებული ფორმების (NH_4Cl და HCl -ით დამუშავებული) თერმული თვისებები. სკოლეციტის ამონიუმის ქლორიდით დამუშავებისას მასის საერთო დანაკარგის

მაქსიმალური მნიშვნელობა აღინიშნება 3 N NH₄Cl-ის შემთხვევაში – 18,1% (წ.), ხოლო 3 N მარილმჟავით დამუშავებისას იგი შეადგენს 14,1% (წ.). სკოლეციტის მოდიფიცირებისას აღგლი აქვს ცეოლიტის სტრუქტურულ ცვლილებებს, რადე აისახება თერმოგრამების ხასიათზე.

ბიზლიქოთაძე

S. UROTADZE, G. TSITSISHVILI, D. CHIPASHVILI,
N. OSIPOVA, T. KVERNADZE

THERMAL PROPERTIES OF THE MODIFIED FORMS OF SCOLECITE – NATURAL ZEOLITE OF GEORGIAN ORIGIN

Summary

Thermal properties of the modified forms of scolecite (of the deposit of v. Kursebi, Georgia) (treated by NH₄Cl and HCl) were studied. During the treatment of scolecite by NH₄Cl the maximum value of total mass loss was observed when 3 N NH₄Cl was used, and it was equal to 18,1 mass.%, while during its treatment by 3 N HCl – it was equal to 14,1 mass %. Structural changes of the zeolite were observed at the scolecite modification, which was expressed in the nature of thermograms.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *ციციშვილი გ. ვ., ანდრონიკაშვილი თ. გ., კიროვ გ. ნ., ფილიზოვა ლ. დ.* Природные цеолиты, М.: Химия, 1985, 222 с.
2. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, 778 с.
3. *Схиртладзе Н. И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: ТГУ, 1991, 143 с.



UDC 549.67:633.1

S. UROTADZE, G. TSITSISHVILI, T. ANDRONIKASHVILI,
T. KVERNADZE, N. OSIPOVA

YIELD AND PROPERTIES OF WINTER WHEAT GROWN ON THE SOIL ENRICHED BY LAUMONTITE-CONTAINING ROCK

The XXI century puts into the forefront a rather actual problem: what will be the situation with the foodstuff for the mankind? Will they be enough for the provision of all population of the planet? According to the UNO prognosis the population of the world will grow up to 8 milliards by 2015, that is at about half as much again compared to the present day quantity.

At present, soil still remains our main feeding source. Namely it ensures the existence of flora and fauna on the globe. But the area used for agriculture is catastrophically decreasing under the influence of natural and technical erosion, very often induced by unreasonable human activity. Thus, for the recent hundred years about 2 milliard hectares, that is 27% of the whole lands suitable for agriculture have been lost [1].

In this connection, the scientists of the world come up against the basic problem to achieve growth yield of agricultural crops at the expense of intensified and rational use of mineral fertilizers as well as against re-cultivation of exhausted, polluted land plots.

Recently, in plant-growing practice the agricultural economies have started to apply natural zeolites of sedimentary origin [2-6]. With this in view the works are carried out in two directions, on the open and protected ground for growing cereals, stone fruit crops, vegetables, drug and decorative plants.

Among them, cereals occupy the leading place in the world agriculture. They are the principal sources of food for people and fodder for cattle. The yield of these crops determine mainly the existence and welfare of the population on our planet. The major cereals include: wheat, rice and maize and the territories occupied by these crops in the world amount to 70% of all the planted areas [7]. Among them the most ancient crop - wheat is distributed most widely. The area of its distribution encompasses the territory from arctic circle to the South America and South Africa.

As early as 1976-78 it was shown that introduction of one of the varieties of natural zeolites of sedimentary origin - clinoptilolite-containing tuffs of the deposit of Itaia (Japan) into the soil results in the growth of wheat yield by 15% [2]. Multiple works dealing with growing wheat under the influence of natural zeolites giving positive results were carried out in the former Soviet union [3]. Thus, [8] application of a mix of 10 t clinoptilolite-containing tuff and mineral fertilizer $N_{150}P_{150}K_{100}$ kg/ha in the chestnut soils (non-irrigated and irrigated) of Karabakh steppe (Azerbaijan) led to the increase in the yield

of winter wheat, correspondingly by 28 and 14%, compared to the control.

Wheat was used as a test crop for determination of productivity indices of substrates consisting of clinoptilolite impregnated by NH_4 and K, phosphorus containing rocks (apatite) and sand [9]. On the soils extremely contaminated by heavy metals, used for growing wheat, the expediency of application of organo-zeolite fertilizers was shown [5, 10]. The authors consider that positive influence of this fertilizer, as has been shown by us previously [11], is connected with the creation of favorable microbe landscape in the soil.

It should be stated that in most of the works devoted to plant growing mainly the clinoptilolite-containing tuffs were used.

Our study aimed to expose a possibility of the other, practically not applied zeolite of sedimentary origin - laumontite in plant growing, likewise, on the example of wheat growing.

Experimental

Experiments were conducted in field conditions - in the vicinities of a village Kvemo-Chala, Kaspi region (Georgia), in three series, eleven variants, 4 replications.

The first variant (absolute background) - pure soil, without fertilizers.

The second (control) - the soil contained mineral fertilizers at a ratio $\text{N}_{90}\text{P}_{100}\text{K}_{80}$ kg/ha. (This norm of mineral fertilizers is recommended in the Republic for wheat growing). Both variants served as the objects of comparison.

The I series of the experiments: the third, fourth, fifth variants only laumontite-containing rocks were introduced, correspondingly; 200 g/m^2 , 400 g/m^2 , 600 g/m^2 .

The II series of the experiments - the sixth, seventh, eighth variants combination of laumontite rocks and mineral fertilizers according to the agro-technical norms fixed for the Republic - $\text{N}_{90}\text{P}_{100}\text{K}_{80}$ kg/ha, correspondingly 200 g/m^2 , 400 g/m^2 and 600 g/m^2 of laumontite-containing tuff and the full dose of mineral fertilizers.

The third series of experiments: ninth, tenth, eleventh variants - combination of laumontite-containing rocks and a half dose of mineral fertilizers, correspondingly 200 g/m^2 , 400 g/m^2 , 600 g/m^2 laumontite-containing and mineral fertilizers at the ratio $\text{N}_{45}\text{P}_{50}\text{K}_{40}$ kg/ha.

Laumontite-containing rocks of the deposit in the vicinity of Tbilisi, near the Botanical garden were used in the present work. The laumontite content in the rock amounts to 60-75% calcium dominating in cation composition. The rock, alongside with the zeolite, contains montmorillonite, chlorite, pyroxene and other minerals [12]. This zeolite is characterized by high cation-exchange capacity, CEC (meq/g) - 4.25, which practically is twice higher than that of the clinoptilolite.

Soil used for experiments - dark-brown, weak-alkaline. Below, Table 1 gives some indices of the original, as well as of the enriched by laumontite soils and Table 2 - gives its granulometric composition.

As seen from Table 1, the pH and humus content in both samples is practically identical, as to sample 2, introduction of laumontite-containing rocks into soil increased, as was expected, the amount of the up-taken Ca.

Some indices of original soil and the soil enriched by laumontite-containing rock - 600 g/m²

Samples	pH H ₂ O	Humus, %	Content of up-taken per mg/100 g soil				Percent ratio of Ca and Mg
			Ca	Mg	H	Sum of Ca and Mg	
Soil	8,3	1,83	19,34	13,02	-	32,36	Ca - 60%, Mg - 40%
Soil containing laumontite	8,3	1,53	24,92	12,28	-	37,20	Ca - 67%, Mg - 33%

Table 2 shows that in this soil the fraction of granulon <0.01 mm predominates, therefore it may be attributed to the clayed, so called heavy soils [13].

Table 2

Granulometric (fractional) composition of original soil and soil enriched with laumontite-containing rock, %

Samples	Size of particles in mm and their percentage						
	1-0,25 mm	0,025-0,05 mm	0,05-0,01 mm	0,01-0,005 mm	0,005-0,001 mm	<0,001 mm	<0,01 mm
Soil	0	29	20	3	18	20	51
Soil containing laumontite	0	32	22	8	15	23	46

The experiment was carried out on separate trial plots; each plot equaled to 1 m². In all, 44 plots were used. The distance between trial plots was 50-70 cm (Scheme).

Scheme of experiments

Replications	Variants										
I	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
II	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
III	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
IV	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1

Absolute background (soil without fertilizers) - The first variant; Control (soil with fertilizers) - second variant;

I series of the experiment: (third, fourth, fifth variants)

II series of the experiment: (sixth, seventh, eighth variants)

III series of the experiment: (ninth, tenth, eleventh variants)

Winter wheat served as a test crop (*Triticum L.*) of the species Aisi (Production Association "Tavtavi", of Tserovani, Georgia).

Prior to sowing, soil was subjected to plug treatment. The mineral fertilizers, of about 100 and 50 g/m² and the corresponding amount of laumontite-containing rocks were applied.

Wheat sowing was made on 11.11.2000, by manual embedding of seeds into the soil (600 grains/m²). Germination of seeds proceeded in ten days after sowing. Wheat yield was gathered on 16.07.2001.

The yield of wheat and straw mass output from four replications were calculated in q/ha, together with the relative indices of yield of wheat grain and straw mass outputs and mass of 1000 wheat grains, RCY %, ROMS %, RMG %, against absolute background and the control with NPK.

The most important indices such as mass of 1000 wheat seeds were determined, which characterize technological properties of grain and the plant root weight according to the influence of laumontite as well as their mixes with mineral fertilizers introduced into soil.

In all variants of the experiments some biometrical indices of wheat were determined. Part of the given field experiments were subjected to mathematical statistical treatment with determination of the least significant difference ($LSD_{0.95}$) to establish the level of probability and the relative accuracy of the experiment - $S\bar{x}\%$.

Results and Discussion

The obtained results dealing with the influence of laumontite-containing rocks and their combination with mineral fertilizers on the productivity of wheat grain and straw mass output, as well as the important index for the estimation of technological properties of seed, such as a mass of 1000 wheat grains, are summarized in Table 3.

As evidenced from the data given in Table 3, application of mineral fertilizer, as could be expected, favorably affects the productivity of wheat grain and straw mass output, but markedly decreases the mass of 1000 wheat grains. All these data are the averaged values of four replications in separate variants. The mass of 1000 wheat grains, determines the productivity of agricultural crops. The heavier the weight of seeds - the higher the productivity [16]. In our case, mineral fertilizers do not make favorable influence on the mass of 1000 wheat grains.

Introduction of laumontite-containing rocks into soil makes significant influence on the growth of productivity of wheat grains and on the straw mass output, as well as to a smaller extent, on the mass of 1000 wheat grains. This effect increases with the increase of doses of the introduced zeolite-containing rocks. Thus, at the enrichment of soil by zeolite, at the rate of 600 g/m^2 , productivity of wheat grains increases against the absolute background (the first variant) at 100%, and compared to the control with fertilizers (the second variant) at 40%. The similar situation is observed in case of straw mass, productivity increases correspondingly by 60% and 24%, and the mass of 1000 wheat seeds - by 6.8% and 14.6%

Not entirely the usual picture is obtained when laumontite-containing rocks together with mineral fertilizers are used [3] but it coincides with the data presented in [17] devoted to the study of the influence of laumontite-containing rocks on the germination of wheat seeds.

It is known, that application of natural zeolites on the background of mineral fertilizers results in the increase of the productivity of agricultural crops [3, 8], while in our case, with the increase in the content of mineral fertilizers in a mix, the positive effect of laumontite-containing rock is weakened (the third and especially the second series of the experiment).

Influence of laumontite-containing rock and its mix with mineral fertilizers ($N_{90}P_{100}K_{80}$) kg/ha applied to the soil on the yield of wheat grain (q/ha); per mass of straw (q/ha) and mass of 1000 grain (g)

Variant	Yield, average of 4 replications, q/ha	RCY, %		Output of 4 replications, q/ha	ROMS, %		Mass of 1000 grain average of 4 replications, g	RMG, %	
		Relative to I variant	Relative to II variant		Relative to I variant	Relative to II variant		Relative to I variant	Relative to II variant
The First Series of Experiment									
First	30,2	-	-30,3	50,125	-	-23,0	38,3	-	7,6
Second	43,3	43,3	-	65,12	29,9	-	35,6	-7,0	-
Third	40,65	34,6	-6,1	60,0	19,7	-7,9	36,8	-3,9	3,4
Fourth	49,32	63,2	13,9	75,0	49,6	15,2	39,1	2,1	9,8
Fifth	60,65	100,8	40,1	80,5	60,6	23,6	40,8	6,5	14,6
	LSD _{0,95} -3,3 q/ha S \bar{X} -2,4%			LSD _{0,95} -0,7 q/ha S \bar{X} -0,3%			LSD _{0,95} -2,4 g S \bar{X} -2,1%		
The Second Series of Experiments									
First	30,2	-	-30,3	50,125	-	-23,0	38,3	-	7,6
Second	43,3	43,4	-	65,12	29,9	-	35,6	-7,0	-
Sixth	40,7	34,8	-6,0	59,9	19,5	-8,0	37,7	-1,6	5,9
Seventh	42,15	39,6	-2,7	60,6	20,9	-7,0	39,0	1,8	9,5
Eighth	47,85	58,4	10,5	74,6	48,9	15,0	39,5	3,1	10,9
	LSD _{0,95} -3,5 q/ha S \bar{X} -2,7%			LSD _{0,95} 0,7 q/ha S \bar{X} -0,3%			LSD _{0,95} 2,4 g S \bar{X} -2,1%		
The Third Series of Experiments									
First	30,2	-	-30,0	50,125	-	-23,0	38,0	-	7,6
Second	43,3	43,4	-	65,12	29,9	-	35,6	-7	-
Ninth	41,9	38,7	-3,2	64,0	27,2	-1,7	38,8	0,5	8,1
Tenth	47,5	57,3	9,7	76,5	52,6	17,5	38,8	1,3	9,0
Eleventh	50,0	65,6	15,5	77,5	54,6	19,0	39,1	2,1	9,8
	LSD _{0,95} -3,1 q/ha S \bar{X} -2,4%			LSD _{0,95} 0,7 q/ha S \bar{X} -1,05%			LSD _{0,95} 2,4 g S \bar{X} -2,1%		

Such an important positive effect of the influence of laumontite-containing rocks on the productivity and some other indices of wheat is difficult to explain yet. In the first place, most probably laumontite, similar to other zeolites, favors preservation of humidity in soil for some period of time, which is most important for sowing and germination of winter wheat. In the second place, laumontite-containing rocks are characterized by significant cation-exchange capacity against clinoptilolite, which is relatively often used in the practice of plant growing. In the third place, we consider that in winter-spring period under the influence of laumontite, apparently soil conditioning and creation of favorable microbe landscape in it is taking place [10, 11, 14].

The main unfavorable effects exerted on the growth of plantings, which can not be eliminated by traditional methods, are determined by the stresses of the root system in the soil.

Development of the root system of plants contributes to the cultivation of soil and provides conservation of soil aggregates of the size exceeding 250 μm , and prevention of erosion processes.

A series of works showed that application of natural zeolites contribute to the development of plant root system even on the contaminated, infertile soils, and result in its conditioning [5, 8] - the creation of optimal structures.



In the recently published article it was shown that mass of grass root system, designed for creation of golf fields at the application of substrates based on clinoptilolite-containing tuffs and apatite, may be increased two and five times more than the control [19].

In our experiments the increase of plant root mass also takes place, calculated from 20 plants taken from every variant and four replications, that is, averaged value out of 80 plants of one plant - g/plants. Alongside with it, the regularity, similar to that observed with the yield of wheat was detected. Maximum growth in the weight of wheat root takes place at the application of only laumontite-containing rocks to the soil at the ratio of 600 g/m². Compared to the absolute background (first variant) the increase amounts to 125%, and compared to the control with mineral fertilizers (second variant) - 39%. Apparently application of laumontite to the soil contributed to the creation of favorable water regime and structuring in the zone of root system - rhizosphere.

Factor, not inferior in its significance, in plant growing is the maximum germination of seeds and further development of plants, with a decrease of a possibility of their death.

The present work, in connection with the above stated, considers the issue of the influence of laumontite-containing rock and their mixture with mineral fertilizers on the example of germination of wheat seeds and the process of ear formation and development (Table 4). As seen from Table 4 the process of ear formation in the first variant (absolute background) is greatly lowered, output of stems forms 53.2%. Application of mineral fertilizers to the soil markedly increases the stem output up to 86.3%. Approximately such is the case when only laumontite-containing rock is applied into the soil, but the effect is strengthened with increase in the zeolite dose. Thus, at the rate of laumontite - 600 g/m² - it is equal to 93%.

Table 4
Influence of laumontite-containing rock and its mix with mineral fertilizers on the germination and development

Variants	Total quality of stems, pcs/m ²	Quality of stems with ears, pcs/m	Quality of stems without ears, pcs/m ²	Output of stems (%)
First	319,0	298,0	21,0	53,2
Second	518,0	502,5	15,5	86,3
Third	514,0	497,0	17,0	85,7
Fourth	532,5	518,5	14,0	88,7
Fifth	557,0	539,0	18,0	92,9
Sixth	473,0	462,0	12,0	78,8
Seventh	515,0	500,0	15,0	85,8
Eighth	528,5	518,5	10,0	88,1
Ninth	511,1	498,0	13,0	85,2
Tenth	536,0	520,0	16,0	89,3
Eleventh	544,5	531,5	13,0	90,7

Note: Quantity sowing of wheat seed per square meter: 600 pcs/m²

Application of a mixture of laumontite-containing rock and mineral fertilizer, somewhat weakens this effect, but it is somewhat higher than in case



of using only mineral fertilizers. Process of ear-formation in all variants, apart from the first one, is high, and the number of stems without ears is insignificant, from 1.9 to 3.5%.

Under the influence of laumontite-containing rocks and their mixes with mineral fertilizers the alteration of biometric indices of wheat (Table 5) also takes place. The obtained data given in the Table prove that under the influence of mineral fertilizers, as well as of laumontite-containing rocks, the stems are lengthened. This, somehow may provoke danger of their lodging, which is not desirable of course. On the other hand the increase of the length of ears conditions the growth of amount of grains in the ears. Thus, the average quantity of grains in the ear (in 20 plants of four replications) on the pure soil is equal to 32; on the plots, where the mineral fertilizers were used - to 40, and in the fifth variant, where only the laumontite-containing rock was applied in the amount of 600 g/m² - to 43. At this time, correspondingly, the mass of grains per ear increased: 1.07 g; 1.31 g and 1.7 g.

Table 5

Influence of laumontite-containing rock and its mix with mineral fertilizers on some biometrical indices of wheat

Variants	Length of stems, cm	Length of ear, cm	Amount grains per ear	Weight of ear, g	Weight of grains per ear, g
First	92,5	8,5	32,0	1,75	1,07
Second	100,0	11,8	40,0	1,59	1,31
Third	98,7	10,6	37,0	1,43	1,27
Fourth	101,9	11,7	37,5	1,93	1,48
Fifth	105,2	12,6	43,0	2,23	1,70
Sixth	102,5	10,7	34,0	1,34	1,16
Seventh	99,2	11,0	38,0	1,57	1,28
Eighth	103,0	11,4	38,0	2,06	1,40
Ninth	97,4	11,5	38,0	1,49	1,31
Tenth	103,2	11,2	39,0	1,75	1,39
Eleventh	103,4	11,6	40,0	1,85	1,47

Thus, summing up the obtained results, we can make the following conclusion: the application of laumontite-containing rock in plant growing, with wheat taken as example, makes positive effect on the quality and quantity indices of this crop. Moreover, their influence is exposed in a greater extent than in case of application of mineral fertilizers.

Georgian Academy of Sciences

P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Received 17.11.2002

ს. შროტაძე, ბ. ციციშვილი, თ. ანდრონიკაშვილი,
თ. კვერცხიანი, ნ. ოსიპოვა

ლომონტიტმცველი ქანით გამდიდრებულ ნიადაგზე მოყვანილი სუამოდგომო ხორბლის მოსავლიანობა და თვისებები

რეზიუმე

ნაჩვენებია საქართველოს ადგილობრივი (თბილისის გარეუბანი, მდ. დაბახანა) ლომონტიტმცველი ქანის გამოყენების შესაძლებლობა საშემოდგომო ხორბ-

ლის მოყვანისას. ექსპერიმენტი მიმდინარეობდა საველე პირობებში, მუქ-ყივანეერ ნიადაგებზე. ტესტურ კულტურად გამოყენებული იქნება საშემოდგომო ხორბალი "აისი". ცდები შესრულებული იყო ცალკეულ კვლებში (1 მ²). ექსპერიმენტი მიმდინარეობდა თერამეტ ვარიანტში, ოთხჯერადი განმეორებით (44 კვადრ.). აბსოლუტურ ფორმად გამოყენებული იყო სუფთა ნიადაგი - I ვარიანტი, ხოლო საკონტროლოდ - II ვარიანტი. ნიადაგი გამდიდრებული მინერალური სასუქით, N₃₀P₁₀₀K₈₀ კმ/ჰა-ზე განაგარიშებით. დანარჩენ ვარიანტებში შეტანილი იყო როგორც მხოლოდ ლომონტიტშემცველი ქანი, ასევე მისი ნარევი მინერალურ სასუქთან.

განხილულია ლომონტიტშემცველი ქანისა და მისი მინერალურ სასუქთან ნარევის გავლენა, როგორც ხორბლის თესლის აღმოცენებასა, დაღეროებასა და დათავთავიანებაზე, ასევე მის ბიომეტრიულ მაჩვენებლებზე. ექსპერიმენტის შედეგების საფუძველზე გამოთვლილია ხორბლის მოსავლიანობა და ნაძვის გამოსავალი საშუალოდ, ოთხჯერადი განმეორებიდან.

ლომონტიტშემცველი ქანის გამოყენება საშემოდგომო ხორბლის მოყვანის მაგალითზე უჩვენებს დადებით გავლენას ამ კულტურის რაოდენობრივ და ხარისხობრივ მაჩვენებლებზე; ამასთან, ლომონტიტის დადებითი გავლენა შედარება მეტი ხარისხით, ვიდრე მინერალური სასუქების გამოყენებისას.

С. Л. УРОТАДЗЕ, Г. В. ЦИЦИШВИЛИ, Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ,
Т. К. КВЕРНАДЗЕ, Н. А. ОСИПОВА

УРОЖАЙНОСТЬ И СВОЙСТВА ОЗИМОЙ ПШЕНИЦЫ, ВЫРАЩЕННОЙ НА ПОЧВЕ, ОБОГАЩЕННОЙ ЛОМОНТИТСОДЕРЖАЩЕЙ ГОРНОЙ ПОРОДОЙ

Резюме

В работе показана целесообразность использования ломонтигсодержащей горной породы (Грузинское месторождение, окр. Тбилиси, р. Дабахана) для выращивания озимой пшеницы.

Эксперименты проводились в полевых условиях на темно-коричневых почвах. Тестовой культурой служила озимая пшеница. Опыты были выполнены на отдельных участках в одиннадцати вариантах, четырех повторностях. Абсолютным фоном служила чистая почва без удобрений, контролем - почва с удобрениями, а в остальных вариантах в почву вносились как ломонтигсодержащие породы в разных количествах (200, 400, 600 г/м²), так и их смеси с минеральными удобрениями.

Рассмотрен вопрос влияния ломонтигсодержащей породы и их смеси с минеральными удобрениями как на проростание семян, стебле- и колоособразования, так и на биометрические показатели пшеницы.

Вычислена урожайность пшеницы и выход массы соломы в среднем из четырех повторностей по отдельным вариантам. Показано, что применение ломонтигсодержащей породы при выращивании озимой пшеницы оказывает положительное влияние на количественные и качественные показатели этой культуры; причем, эффект положительного воздействия ломонтигса проявляется в большей степени, чем при использовании минеральных удобрений.



1. *D. P. Nikitin, Yu. V. Novikov*. Environment and a man. M.: Vysshaya shkola, 1980, 423 (in Russian)
2. *K. Torri*. In Mineral Zeolites: Occurrence, Properties, Use, eds: Sand L. B., Mumpton F. A. (Pergamon, Elmsford NY), 1976, 441-450.
3. *G. V. Tsitsishvili, T. G. Andronikashvili, M. A. Kardava*. Natural Zeolites in Plant Growing, Tbilisi: Metsniereba, 1993, 128 (in Russian).
4. *F. A. Mumpton*. Proc. Natl. Acad. Sci., USA, 1999, 96, 3463-3470.
5. *P. J. Leggo, B. Ledesert*. Mineralogical Magazine, 65(5), 563-570, 2001.
6. *D. W. Ming, F. R. Allen*. Natural Zeolites for the Third Millennium, C. Colella, F. Mumpton eds, 2000, 417-426, De Frede Editore, Napoli, Italy.
7. *F. M. Prutskov, B. D. Kryuchev*. Plant Growing with the Basics of Seed Growing, M.: Kolos, 1984, 479 (in Russian)
8. *Sh. Iskenderov, S. N. Mamedova*. In Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. Akademi Kiado, Budapest, Edited by Kallo, H.S. Sherry, 1988, 717-720.
9. *E. R. Allen, L. R. Hossner, D. L. Henninger, D. W. Ming, C. Calindo, Jr.*; Memous of 3rd International Conference of the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites. G. R. Fuentes and J. A. Gonzalez (editors), 1993, 2, 14-19.
10. *P. J. Leggo*. Plant and Soil, 2000, 219, 135-146.
11. *T. G. Andronikashvili, G. V. Tsitsishvili, M. K. Gamisonia, Z. A. Gochelashvili, A. V. Rusadze*. Proceedings of Conf. on the Study and Use of Mineral Zeolites, Visoke Tatry, Czechoslovakia, Part 2, 1984, 148-156.
12. *N. I. Skhirtladze*. Sedimentary Zeolites of Georgia, Tbilisi: Ed. of Tbilisi State University, 1991, 144 (in Russian).
13. Soil Science, Part I, Ed. V. A. Kovda and B. G. Rozanov, M.: Vysshaya Shkola, 1988, 400 (in Russian).
14. *M. De Gennaro, A. Langella, C. Colella, E. Coppola, A. Buondonno*. In: Natural Zeolites, G. Kirov, L. Filizova, O. Petrov (Eds.) Pensoft Sofia-Moscow, 1977, 93-100.
15. *B. A. Dospikhov*: Methodology of Field Experiment, M.: Kolos, 1973 (in Russian)
16. *V. S. Kosinsky, A. N. Rubanov, V. V. Tkachev, A. A. Suchilina*. Basics of Agriculture and Plant Growing, M.: Kolos, 1980, 335 (in Russian).
17. *T. Andronikashvili, S. Urotadze, T. Kvernadze, N. Osipova*. Bulletin of the Georgian Academy of Sciences, 2001, 163, N3, 518-519.
18. *T. G. Andronikashvili, M. A. Kardava, M. K. Gamisonia*. In: Proceedings of Sofia Zeolites Meeting 94, Edited by G. Kirov, L. Filizeva, O. Petrov. Pensoft, Sofia-Moscow, 1997, 111-112.
19. *R. D. Andrews, S. B. Kimi*. In: Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, 2001, Montpellier, France (in the press).



მეცნიერების ისტორიიდან

ნ. ბალათურიძე, ა. ლოლიძე, რ. ჩაბუნავა

მოწყვლადი საშუალებების გამოყენების ისტორიის შესწავლისათვის

საქართველოში უძველესი დროიდან გამოიყენებოდა მავნე მწერების, მღრნელების და ქვეწარმავლების საწინააღმდეგო ქიმიური საშუალებები, რაშიც XI ს-ის სამკურნალო წიგნის ქანანელის “უსწორო კარაბადინის” შესწავლისას ერწმუნდებით. აღნიშნულ საკითხებს თხზულების 49-ე კარი ეძღვნება და მისი სათაურია “კარი ტილისა, რომელიც თმასა და წვერში დაიბადოს”. აღსანიშნავია, რომ სათაურის შესატყვისი შინაარსის ტექსტი მხოლოდ კარის შესავალ ნაწილშია წარმოდგენილი, დანარჩენი ტექსტი კი მღრნელ-ქვეწარმავლების საწინააღმდეგო რეცეპტებს ეთმობა [1, გვ. 417]. 4 რეცეპტში ტილის და რწყილის საწინააღმდეგო საშუალებებია განხილული. პირველი რეცეპტის თანახმად საროს ფურცლის ნახარშით დაბანა მიზანშეწონილი. მეორე რეცეპტის მიხედვით “შამიანდალი”-ს (კოლოქინტის) ქერქის ნახარში ოთახის კუთხეებში მოესხურება, რაც “კრწყილს დახოცს და გარდახევოს”. მესამე რეცეპტში ზღარბის ქონია დასახელებული, რომელიც “რომე შეშადან შესცხო და სახლშიგან ააყუდოს, რაც კრწყილია, მას მოეხვიოს”. ცხადია, რომ შექმნილ თავმოყრილი რწყილების განადგურება სიძნელე არ წარმოადგენდეს. მეოთხე რეცეპტის თანახმად რწყილის განსადგენად ეფექტურ საშუალებას წარმოადგენს გოგირდის დაწვის შედეგად გამოყოფილი “გოგირდის სული” (SO₂) და “ზარაზარა” (მცენარე ვირის შხამა). ამ რეცეპტის დასრულების თანავე აზხაცით იწყება შემდეგი წინადადება: “წამალი მისი რაცა სახლშიგან მძრომი და ავი იყოს, ესე ააყროლო, თუ მორიელის ზერელი ჩნდეს, ბოლოკი მიდგან და მისთა დღემიგან ველარ გამოვიდეს” [1, გვ. 417]. ეს ფრაგმენტი მკითხველისათვის ამკარად გაუგებარი უნდა იყოს, რადგან არ ჩანს თუ რა არის “წამალი მისი”, რომელიც უნდა “ააყროლო”, არც ის არის გასაგები, თუ რა კავშირი აქვს მას “ბოლოკის მიდგასთან”. ჩვენი აზრით აღნიშნული წინააღმდეგობები ტექსტის არასწორი გადმოცემით უნდა იყოს განპირობებული. სინამდვილეში ციტირებულ ფრაგმენტის პირველი ნაწილი უთუოდ გოგირდთან დაკავშირებული წინადადებების “გოგირდის სულისგან და ზარაზარასგან გარდაიხვეწოს კრწყალი”-ს გაგრძელებას უნდა წარმოადგენდეს და არა ბოლოკთან დაკავშირებული წინადადების საწყის ნაწილს. აღსანიშნავია, რომ “უსწორო კარაბადინის” ტექსტში ხშირად გვხვდება შეცდომები [2, გვ. 19] და ამ კონკრეტულ შემთხვევაშიაც ამგვარ შეცდომასთან უნდა გვქონდეს საქმე. ცხადია, რომ ასახროლებელ ნივთიერებაში გოგირდია ნაგულსხმევი. ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე ჩვენი აზრით გოგირდთან დაკავშირებულ წინადადებაში სასვენი ნიშნები შემდეგნაირად უნდა იყოს დასმული: “და გოგირდის სულისგან და ზარაზარასგან გარდაიხვეწოს კრწყილი. წამალი მისი, რაც სახლში რამ მძრომი და ავი იყოს ასე ააყროლო”. როგორც ირკვევა პირველ წინადადებაში “გოგირდის სული” ვერ რწყილთან დაკავშირებით არის მინიშნებული, ხოლო მეორე წინადადებაში უკვე განზოგადოებულად როგორც

“წამალი მისი” ანუ “საწმიდან მძრომისა და ავის” საწინააღმდეგო საშუალება.
ბოლოკთან დაკავშირებული ტექსტის ნაწილი ზემოთ მოყვანილი შესწორების
შედეგად უკვე ახალ წინადადებად უნდა ჩაითვალოს. ამ უკანასკნელიდან კი ჩანს,
რომ მორიელის ხერელში ბლოკირებისათვის ბოლოკის გამოყენება შესაძლებელია
ზებული. მომდევნო წინადადების თანახმად “ზარაზარას” გამოყენებისას მორიელი
იქაურობას გაეცლება (“იგი დაღმა დაიკარგის”).

თაგვის გასაწყვეტად საქართველოში დარიშხანის ნაერთები გამოიყენებოდა
და მათ “თაგვის წამალი ეწოდებოდა” [3, გვ. 19]. “უსწორო კარაბადინში” შემო-
თავაზებულია სხვა მომწველელი საშუალება, რომელიც უზადდება “შურდასანგის”
(ტყევის ოქსიდი), “წივის” (გამხმარი ნაკელი) და მცენარეების “ზარბაყის” (ხარის-
ძირა) და “ზაზრუბანჯის” (ლენცოფა) ნარევისაგან. ამგვარი ნარევი ტექსტის თანახ-
მად “თაგუს ამოსწყვეტს”.

საინტერესო რეცეპტებია მოყვანილი ჭიანჭველების საწინააღმდეგო საშუალე-
ბასთან დაკავშირებით. ერთ-ერთი მათგანის მიხედვით წყალში გარეულ ძროხის
ნაღველს შეუძლია “ჭიანჭველი დახოცო და დაკარგოს”. მეორე რეცეპტის თანახ-
მად იგივე ზემოქმედებისა მცენარე “ანგაზატი” უფრო ზუსტად “ანგუჯატი”
(მცენარე ქელბანა).

“უსწორო კარაბადინის” ერთ-ერთ რეცეპტში ბუზების საწინააღმდეგო
საშუალებაც არის დასახელებული. ამ მიზნით შემოთავაზებულია რძე, რომელშიც
“ზარნიზია” (სტიბიუმის სულფიდი) შერეული. როგორც განხილული მასალიდან
ჩანს მანებლების საწინააღმდეგოდ სხვადასხვა მომწამლელი საშუალებები
გამოიყენებოდა. ზემოთ აღნიშნული წესებიდან თანამედროვე პირობებში მხოლოდ
გოგირდის დაწვის წესია შემორჩენილი. რაც შეეხება “უსწორო კარაბადინში”
წარმოდგენილ სხვა წესებს, მათ შესახებ არაფერია ცნობილი, თუმცა არ არის
გამორიცხული, რომ მათი გამოყენება ეთნოგრაფიულ მონაცემებში იყოს
დაფიქსირებული.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის რ. ავლადის სახ.
არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი,
პ. მელიქიშვილის სახელობელი და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

შემოსულია 16.07.2002

Н. Ш. БАГАТУРИЯ, А. В. ДОЛИДЗЕ, Р. В. ЧАГУНАВА

ИЗ ИСТОРИИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТРАВЛЯЮЩИХ СРЕДСТВ В ГРУЗИИ

Резюме

Изучение древних грузинских рукописей показало, что вопросам при-
менения отравляющих веществ против вшей, блох, пресмыкающихся и
мышей в книге Кананели “Несравненный карабадин” (XI в.) посвящена
49-я глава. Против вшей и блох рекомендуется отвар кавказского окоп-
ника. Приманкой для блох служит полено, смазанное ежовым жиром.
Для отпугивания пресмыкающихся помещение окуривается серой, а для
уничтожения мышей используется смесь оксида свинца, сухого навоза,
морозника и белены.



Summary

Exploration of ancient Georgian manuscripts showed that the 49th chapter of Kananeli's is dedicated to the issues related to applying poisonous substances against lice, fleas, mice and reptiles. Decoction of *Symphytum Caucasicum* is recommended against lice and fleas. A log greased with hedgehog's fat may serve as a bait for fleas. In order to scare off reptiles a room smoked by sulfur a mixture of lead oxide, dry dung, hellebore and henbane is used for exterminating mice.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. ქანანელი. უსწორო კარაბადინი. თბილისი, საქმედგამი, 1940.
2. ქ. კერესელიძე, რ. შენგელია, რ. ჩაგუნავა. საქ. მეცნ. აკად. შტატი, ენა და ლიტერატურა, 2001, 1-4, გვ. 218-222.
3. ნ. პალაიურია, ა. დოლიძე, რ. ჩაგუნავა. საქ. მეცნ. აკად. შტატი, ქიმიის სერია, 1998, ტ. 24, 1-4, გვ. 19-21.



ნ. მარტაშვიდი, ა. ლოლიძე

ჰრისტაშორე არეშიძე – ჰიშიური კატალიზის ფუძემდებელი საქარტველონი

კატალიზური პროცესები განგაპრობებს მრავალ სასიცოცხლო პროცესს, რომელიც მიმდინარეობს ცოცხალი ორგანიზმის ტემპერატურაზე, ამასთან ერთად ჰიშიური კატალიზური პროცესები ფართოდ გამოიყენება მრეწველობაში სხვადასხვა აუცილებელი პროდუქტის მისაღებად. მიაჩნიათ, რომ მრეწველობაში კატალიზური პროცესები სადღეისოდ შეადგენს მთელი მოცულობის თითქმის 90%. აქედან გამომდინარე მათი კვლევა უარესად აქტუალური პრობლემად რჩება.

საქარტველოში კვლევა კატალიზის დარგში ერთ-ერთმა პირველმა დაიწყო ჰრისტაშორე იოსების ძე არეშიძემ. მან შესაძლო მოქიდა პერსპექტიული თანამშრომლები და შეექმნა კატალიზის ქართული სკოლა, რომელმაც აღიარება ფართო მეცნიერულ წრეებში.

ზოგიერთი რამ ბიოგრაფიდან: იგი დაიბადა 1906 წლის 12 თებერვალს ცხინვალის რაიონის სოფელ დგერისში, იქვე დაამთავრა დაწყებითი სკოლა, ხოლო შემდეგ გორის პედაგოგიური ტექნიკუმი. სამი წლის განმავლობაში იგი მუშაობდა დაწყებითი სკოლის მასწავლებლად, ხოლო 1927 წელს სწავლას აგრძელებს სახელმწიფო უნივერსიტეტში.

მას, ვერ კიდევ სტუდენტს, სტოვებენ სამუშაოდ თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ჰიშიის კათედრაზე. ჰრ. არეშიძის, როგორც მეცნიერ-ჰიშიკოსის ჩამოყალიბებაში დიდი როლი შეასრულა ასპირანტურამ ორგანული ჰიშიის სპეციალობით, რომელიც გაიარა მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტში. ამ პერიოდში მოსკოვის უნივერსიტეტის ორგანული ჰიშიის კათედრას ხელმძღვანელობდა გამოჩენილი მეცნიერი აკადემიკოსი ნიკოლოზ ზელინსკი. უნდა აღინიშნოს, რომ ჰრ. არეშიძის სამეცნიერო ჰიშიური გემოვნების ჩამოყალიბებაში დიდი როლი შეასრულა მისმა მეგობრობამ აკადემიკოსებთან ბ. კაზანსკისთან და ა. პლატესთან.

ჰრ. არეშიძის საკანდიდატო დისერტაციის ძირითადი ნაწილი მიეძღვნა პარაფინული ნახშირწყალბადების დეჰიდროციკლიზაციას და ციკლოპენტანური ნახშირწყალბადების ჰიდროგენოლის პალადიუმის კატალიზატორზე.

მოსკოვის უნივერსიტეტში ჰრ. არეშიძემ წარმატებით დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია 1940 წელს და დაუბრუნდა შშობლიურ, თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტს. იგი ლექციებს უკითხავს ჰიშიის ფაკულტეტის უფროსი კურსის სტუდენტებს ორგანულ ნაერთთა აგებულების თეორიაში, ორგანულ კატალიზსა და ნავთობის ჰიშიაში. რასაკვირველია სამეცნიერო გზის დასაწყისში შესრულებულმა სამუშაოებმა გარკვეული გავლენა მოახდინა მის შემდგომ სამუშაოთა მიმართულებებზე. სამეცნიერო მუშაობას აგრძელებს თანამშრომლებთან ერთად საქარტველოს ნავთობების ჰიშიური შედგენილობის შესწავლის, ნავთობში შემავალი და მისი გადამუშავების შედეგად მიღებული ნახშირწყალბადების კატალიზური გარდაქმნების მიმართულებით.

1941 წლიდან განაგრძობდა პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ჰიშიის ინსტიტუტი მის მიერვე ჩამოყალიბებულ ნავთობის ჰიშიის ლაბორატორიას, რომელიც სამუშაოთა განვითარების კვალდაკვალ გახდა ორგანული კატალიზის ლა-

ბორატორიის ორგანიზების საფუძველი. ორგანული კატალიზის ლაბორატორიამ გააგრძელა კვლევა-ძიება ნავთობის ნახშირწყალბადების კატალიზური გარდაქმნის მიმართულებით. ამ გამოკვლევების მიზანი იყო – ქიმიურ მრეწველობაში მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ნავთობების გამოსაყენებლად – მეცნიერულად დასაბუთებული რეკომენდაციების შემუშავება და მსუბუქ ნახშირწყალბადების აგებულების მიზანშეწონილი შეცვლა სახალხო მეურნეობის მოთხოვნათა შესაბამისად.

ქრ. არქმიძის და თანამშრომლების სამუშაოთა მნიშვნელოვანი ციკლი მიეძღვნა ნავთობების ქიმიური შემადგენლობის შესწავლას, ასევე ნავთობური ნახშირწყალბადების კატალიზურ გარდაქმნებს. ბუნებრივია, რომ ეს სამუშაოები მეცნიერულ საფუძველს ჰქმნიდა საქართველოს ნავთობების რაციონალური და ეფექტური გამოყენებისათვის, რასაც უპირატესად დიდი მნიშვნელობა ჰქონდა ნავთობქიმიური მრეწველობის განვითარებისათვის. უნდა ითქვას, რომ მან შესძლო პლატინის, პალადიუმისა და საქართველოს მონტმორილონიტური თიხის – გუმბრინის გამოყენებით შექმნა პრაქტიკულად გამოსაყენებელი კატალიზური სისტემები. ამასთან ერთად, ქრ. არქმიძე შეეცადა მეცნიერულად დაესაბუთებინა ნავთობში შემავალი ნახშირწყალბადების და ჰეტეროატომშემცველი ნაერთების გარდაქმნის პროცესები, საბადოებში თიხების კონტაქტის დროს. ამ სამუშაოებმა მას შესაძლებლობა მისცა ახლებურად აეხსნა ზოგიერთი ნაერთის გენეზისი ნავთობში, თანხმობა წყლებსა და აირებში. ნავთობის გადამუშავების პროცესების ოპტიმიზაციას მიეძღვნა ქრ. არქმიძის სამუშაოთა ციკლი ოლეფინური ნახშირწყალბადების კატალიზური გარდაქმნის დარგში. დადგინდა იქნა, რომ ოლეფინური და ციკლოოლეფინური ნახშირწყალბადები ალუმინსილიკატური თანაობისას განიცდის ორმაგი ბმის მიგრაციას, ასევე ჩონჩხის ოზომერისაციას. ასეთი სახის გარდაქმნა ხელს უწყობს ბენზინის ოქტანური რიცხვის ზრდას, რასაც დიდი პრაქტიკული ღირებულება აქვს.

ქრ. არქმიძის მიერ ნაჩვენებია ციკლოპქსენური და ალკილციკლოპენტენური ნახშირწყალბადების ურთიერთქმედების შესაძლებლობა ალუმინსილიკატურ კატალიზატორებზე, როგორც აღმოჩნდა, ამ პროცესში ხდება არა მარტო ციკლის შევიწროება და გაფართოება, არამედ ორმაგი ბმის მიგრაციაც.

ძალზე მნიშვნელოვანია ქრ. არქმიძის ნამუშაოებში მიღებული შედეგები მირზაანის ბენზინის ფრაქციებში ციკლოპენტანური და ციკლოპქსანური ნახშირწყალბადების რაოდენობრივი განაწილების შესახებ – ჰორიზონტების მიხედვით. ამ შედეგებმა აღიარება ჰპოვა ქიმიკოსთა წრეებში და შეფასდა, როგორც ორიგინალური და საინტერესო კვლევა. უნდა აღინიშნოს, რომ ქრ. არქმიძემ მიღებული შედეგების საფუძველზე გამოთქვა მოსაზრება, რომ ხდება ხუთწევრიანი ციკლის შემცველი ნახშირწყალბადების გარდაქმნა ექვსწევრიანი ციკლის შემცველ პარაფინებად ნავთობის ერთი ჰორიზონტიდან მეორეში გადასვლის დროს.

1958 წელს საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემიის ნ. ზელინსკის სახელობის ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში ქრ. არქმიძე იცავს სადოქტორო დისერტაციას. 1959 წელს ენიჭება პროფესორის წოდება. 1962 წელს – საქართველოს მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწის საპატიო წოდება, 1961 წელს ირჩევენ საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტად, ხოლო 1969 წელს – მის ნამდვილ წევრად.

ქრ. არქმიძემ ერთ-ერთმა პირველმა ყოფილი საბჭოთა კავშირში ჩართო კატალიზურ პროცესებში სინთეზური ბუნებრივი ცეოლითები. მით უმეტეს, რომ საქართველოს პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი გახდა ბუნებრივი ცეოლითების კვლევის აღიარებული საერთაშორისო ცენტრი. ცეო-

ლითების ფიზიკურ-ქიმიური კვლევის მამამთავარი აკადემიკოსი გ. ციციშვილი უკვე
ველთვის მხარს უჭერდა აკადემიკოს ქრ. არქმიძის სამუშაოების განვითარებას.

აღსანიშნავია თხევადი ცხიმების ჰიდრირების პროცესისათვის ეფექტური
კატალიზატორის შემუშავება, რომელიც წარმართავდა აღნიშნულ პროცესს
უწყვეტად და ამასთან ერთად მარგარინის წარმოებიდან გამორიცხავდა ფილტრ-
წნეების გამოყენების აუცილებლობას. აღნიშნული მეთოდი წარმატებით გამოი-
ცადა თბილისის ცხიმკომბინატში. რუსთავის ქიმიკომბინატის კაპროლაქტამის სა-
წარმოში ფენოლის საფუძველზე რამოდენიმე საფეხურიანი გარდაქმნით ხდებოდა
სამიზნო პროდუქტის მიღება. ქრ. არქმიძემ თანამშრომლებთან ერთად შეიმუშავა
ფენოლის ჰიდრირების ცეოლითური კატალიზატორი, რომელიც აპრობირებულ
იქნა ამ საწარმოში.

ყოფილი საბჭოთა კავშირის ნავთობგადამამუშავებელი მრეწველობისათვის
უაღრესად მნიშვნელოვანი იყო გაუგოგირდების კატალიზური პროცესების
შესწავლა. ვინაიდან საბჭოთა კავშირის საბადოებში გოგირდმემცველი ნავთობების
წილი საკმაოდ მაღალია. ნავთობში შემავალი გოგირდორგანული ნაერთების
გარდაქმნით გუმბრინზე, ხელი შეუწყო აღნიშნული პროცესების მეცნიერული
საფუძვლების შექმნას. ქრ. არქმიძის მოღვაწეობა ახალი კატალიზატორების
შემუშავების დარგში გავრცელდა სხვადასხვა ორგანული ნაერთის გარდაქმნაზე,
როგორცაა ალიფატური და ციკლური ტიპის სპირტების ჰიდრატაცია და
ამინირების რეაქციები, მარტივ ჰეტეროციკლურ ნაერთთა მისაღებად
ოლეფინური და ალკილარომატული ნაწიწიწყალბადების ქანგვითი ამონოლიზი,
ფენოლებისა და ნაწიწიწყალბადების ალკილირების რეაქციები და სხვა.

1974 წელს ქრ. არქმიძის მის თანამშრომელ გ. ჩივაძესთან ერთად მეცნიე-
რულ ნაშრომთა ციკლისათვის "ახალი ალუმოსილიკატური კატალიზატორები
ორგანულ რეაქციებში" პ. მელიქიშვილის სახელობის პრემია მიენიჭა.

ქრ. არქმიძეს არაერთხელ მიუღია მონაწილეობა საერთაშორისო სიმპოზიუმ-
ებში, საკავშირო კონფერენციებში ნავთობის ქიმიამში, კატალიზში, მონომერების
ქიმიასა და ტექნოლოგიაში. იგი იყო საერთაშორისო და საკავშირო სიმპოზიუმებისა
და კონფერენციების საორგანიზაციო კომიტეტის წევრი.

ქრ. არქმიძე სამეცნიერო-პედაგოგიურ მუშაობას ყოველთვის უთავსებდა საზო-
გადოებრივ საქმიანობას. იგი იყო საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა
და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების ბიუროს წევრი და აკადემიკოს-მდივნის
მოადგილე, საბჭოთა კავშირის მეცნიერებათა აკადემიის აღსორბენტების მეცნიე-
რული საბჭოს საქართველოს სექციის თავმჯდომარე, დ. მენდელეევის სახელობის
საკავშირო ქიმიური საზოგადოების საქართველოს რესპუბლიკური გამგეობის პრე-
ზიდიუმის წევრი და ორგანული ქიმიის სექციის თავმჯდომარე, ხარისხების მიმნი-
ჭებელი სამეცნიერო საბჭოს წევრი.

ქრ. არქმიძის დიდი დამსახურება ქართული ქიმიური კატალიზის სკოლის ჩამოყა-
ლიბებაში გამოიხატება მის მიერ პერსპექტიულ მეცნიერთა ჯგუფის აღზრდაში, რის
საფუძველზედაც ინსტიტუტში ჩამოყალიბდა ლაბორატორიები. მისი უახლოესი
მოწვევ გ. ჩივაძე გახდა საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრ-კორესპონდენტი
და მის შემდეგ ხელმძღვანელობდა ორგანული კატალიზის, შემდგომ კატალიზის
ლაბორატორიას. ქრ. არქმიძის ლაბორატორიებში აღზრდილები: პროფესორი
ე. ბენაშვილი სათავეში ჩაუდგა თხევადი საწვავის ქიმიის ლაბორატორიას, პროფესორი
დ. გაჩივი-შენგელია ნავთობქიმიური პროცესების ლაბორატორიას, ხოლო
პროფესორი ა. დოლიძე უჭერ ნაერთთა ქიმიის ლაბორატორიას.

Н. Г. КАРКАШАДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

**ХРИСТЕФОР АРЕШИДЗЕ – ОСНОВОПОЛОЖНИК
ХИМИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА В ГРУЗИИ**

Р е з ю м е

Исследования в области катализа в Грузии одним из первых начаты Христефором Иосифовичем Арешидзе, который внес существенный вклад в изучение местных месторождений нефти и в область исследования каталитических превращений углеводородов нефти. Он одним из первых применил местные глины и природные цеолиты для разработки каталитических систем. Его исследования распространились в область каталитических превращений разнообразных органических соединений, создав фундамент для развития в Грузии химической промышленности.

Хр. Арешидзе воспитал группу перспективных ученых, которые, развив исследования в области каталитических процессов, создали новые лаборатории.

N. KARKASHADZE, A. DOLIDZE

**CHRISTEFOR ARESHIDZE – THE FOUNDER
OF THE CHEMICAL CATALYSIS IN GEORGIA**

S u m m a r y

Christefor Areshidze was among the first scientists who started researches in the area of catalysis in Georgia. He made the an essential contribution to studies of the structure of local oilfields and to researches of catalytic transformations of oil hydrocarbons. He was one of the first scientists who applied local clay and natural zeolites to development of catalitic systems. His researches were extended to catalytic transformations of various organic compounds, which layed the basis for development of the chemical and petrochemical industry in Georgia.

Ch. Areshidze brought up a team of perspective scientists who developed researches in the area of catalytic processes and created new laboratories.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Арешидзе Х. И.* Исследования в области химии нефти. Тбилиси: Мецниереба, 1980, с. 9-13.
2. საქართველოს სსრ მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის 50 წლისთავი. 1929-1979. თბილისი: მეცნიერება, 1980, გვ. 35-38.
3. პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის 60 წლისთავი, თბილისი: მეცნიერება, 1990, გვ. 5-18, 30-32.

UDC 54(09)

N. KARKASHADZE, G. ARESHIDZE, A. DOLIDZE

DEVELOPMENT OF THE SCIENCE OF ORGANIC CATALYSIS IN GEORGIA

The research works in the field of organic catalysis in Georgia started by Academician Ch. Areshidze (1906-1982), who studied the chemical composition of the Georgian oils, catalytic transformations of hydrocarbons which are petroleum components or are formed as a result of petroleum processing. The aim of these researches was a purposeful transformation of petroleum through catalysts prepared on the basis of local mineral raw materials. He used the Georgian montmorillonite clay – gumbrin and in the presence of the catalyst, prepared on its basis the investigated transformations of petroleum hydrocarbons and compounds containing heteroatoms. These researches simulate those processes which occur in the Earth's interior by contact of petroleum with mineral clays [1].

Usually, during investigation of the chemical composition of the Georgian petroleum, Ch. Areshidze together with his colleagues frequently applied catalytic processes. The cycle of works devoted to research of catalytic reactions of olefinic and cycloolefinic hydrocarbons, formed as a result of petroleum processing carried out by Ch. Areshidze, has both theoretical and practical importance.

In case of olefinic hydrocarbons isomerization of a carbon chain, and migration of double bond proceed and promote an increase of octane number. Using the specified catalysts it is shown that the structure of cyclenes changes not only by contraction and expansion of a cycle but also by migration of a double bond. It is necessary to note that Ch. Areshidze one of the first investigated synthetic and natural zeolites in catalytic processes that eventually expanded considerably the area of application of this valuable mineral raw material.

Here it is necessary to note major researches of Academician G. Tsitsishvili which are devoted to study of montmorillonite clays of Georgia and physical-chemical and other properties of natural and synthetic zeolites that formed basis for development of new catalysts.

The development of catalysts and catalytic processes used for practical purposes, carried out by Ch. Areshidze and his colleagues are rather important. In this aspect it is necessary to note those works which are performed at Tbilisi fat-processing factory and at the Rusthavi chemical industrial complex. At the Tbilisi fat-processing factory the catalyst and the method are developed which during manufacture of margarine exclude the use of pressure-filters and allow one to carry out the batch procedure of hydrogenation

of liquid fats in a continuous way. The duration of functioning of this catalyst is high, and its application allows to save valuable metals.

For many years the correspondent member of Academy G. Chivadze (1937-1996) cooperated with Ch. Areshidze; the works of G. Chivadze are devoted to the problem of development of new catalysts for processes of hydrogenation, dehydrogenation, dehydration, isomerization, oxidative aminolysis, alkylation and cracking [2].

G. Chivadze used the Georgian clays and zeolites as catalysts for dehydration reaction of aliphatic and cyclic alcohols. He also investigated cyclization and amination reactions of two-atomic alcohols, resulting in formation of the important organic compound – tetrahydrofuran, which is a monomer in manufacture of nylon and is widely used for preparation of an adipic acid. Through the chosen optimum catalyst, as a result of reaction of amination with the chosen optimum catalyst, the valuable substance - pyrrolidine - is formed.

G. Chivadze prepared catalysts containing various Georgian natural aluminosilicates and transition metals, and also investigated the role of humidity of the catalyst during its extrusion. Synthesizing practically important aldehydes and ketones by processes of oxidation and dehydration of aliphatic alcohols, he receives the important and interesting results. Of special note is the reaction of oxidative aminolysis of olefinic and alkyl-aromatic hydrocarbons as a result of which the important alifatic and aromatic nitriles are formed. Using this method the acrylonitrile and benzonitrile are formed with high yield which are the important raw material for manufacture of synthetic fibres and rubbers. The following cycle of works is devoted to alkylation reactions of phenol, cresols, isobutylene, and aniline by alcohols and olefins, by means of catalysts developed on the basis of natural and synthetic aluminosilicates. Alkylates find rather wide application in various areas of chemical manufacture. Thus, under the initiative of the Ch. Areshidze he adequately continued investigations in the field of organic catalysis to develop of effective catalysts on the basis of natural silica-alumina raw material.

It is necessary to note the investigated by Professor N. Bekauri (1915-1993) catalytic transformation of C_{10} - C_{20} hydrocarbons of a normal structure contained in petroleum of Georgia and Russia. With this purpose, using the method of reforming, he investigated transformations and ways of improving the properties of individual normal alkanes (C_{10} - C_{20}), mix of normal alkanes, mix of isoalkanes and cycloalkanes, mix of aromatic hydrocarbons, and an oil-and-gas fraction of fuel, which were received from pure (of 99,8 % purity) petroleum isolated by N. Bekauri [3].

N. Bekauri developed the new catalyst for isomerization and cyclization of normal alkanes, found out mechanisms of formation of isoalkanes, and lower and higher alkylaromatic hydrocarbons, offered an explanation of the reasons why the condensed hydrocarbons are not formed in the process of catalysis.

As a result of the above-stated works N. Bekauri together with the colleagues prepared a luminescent liquid "Shubekol", which was applied in detectoscopy, for checking all components from the smallest parts up to aircrafts. As a raw material for this preparation the oil-and-gas fraction and

commercial petroleum were used, and as a result of their catalytic reforming on the catalyst Pt/ aluminosilicate and without Pt the luminescent liquid was prepared. The preparation "Shubekol" passed industrial examination in a number of factories of the former Soviet Union.

The part of works of professor E. Benashvili is devoted to study of catalytic transformations of hydrocarbons in the presence of natural silica-alumina catalysts, she investigated isomerization reactions of C₇-C₈ olefins, xylenes, and trimethyl-benzenes in the presence of the natural and modified clinoptylolite and mordenite. She developed a new active, selective and cheap catalyst for isomerization of xylenes [4].

The new zeolite-containing catalysts of holmium and holmium-hydrogen forms of type Y are developed, which are intended for deep processing of petroleum in matrixes of activated gumbrine, askanite, and clinoptylolite. Their comparative catalytic activity in cracking reactions of various oil-gas and vacuum-distillation fractions is investigated. It is shown, that as a result of cracking of petroleum heavy fractions in optimum conditions the high yield of high-octane petrol of the saturated nature and cracked gas containing C₂-C₄ olefins are formed which are valuable raw materials for petrochemical synthesis.

The investigations are carried out in the laboratory of oil fuel chemistry to synthesize various hydrocarbons by catalytic transformation of gas mixes (CO+H₂) on natural clinoptylolite which was modified by nickel, cobalt and iron ions, using various promoters. The specified gas mixes are formed in production cycles at Rusthavi chemical industrial complex.

Professor D. Gadjiev-Shengelia carried out investigations in the area of catalytic transformations (using natural and synthetic aluminosilicates) of sulfur-organic compounds contained in sulfur - containing petroleum. He developed new effective ways of preparation of diorganic-sulfides by means of synthetic and catalytic methods. The products of processing of petroleum raw material contain large amounts of air polluting compounds (air pollutants): alkanethiols, phenylmethanethiol and thiophenol on the basis of which the reactions with organic halides, alcohols, oxyrans and other compounds containing a double bond were carried out. As a result of these reactions functionally substituted diorganic-sulfides are obtained. And the latter are significant basic or intermediate products for industrial manufacture of new materials. On the basis of diorganic-sulfides a new highly effective preparation "THIOSPHOR" is developed [5].

The catalytic transformation of individual sulfur-containing compounds on natural and synthetic aluminosilicates and on their modified forms are investigated, and on the basis of the received data the scientifically proved reasons for processes of desulfurization of sulfur-containing petroleum are developed.

The important part of the proceedings by Professor A. Dolidze is devoted to catalytic synthesis and transformation of cyclic (3-6-membered cycle) hydrocarbons containing a double bond. He investigated the catalytic transformations of methene-, isopropenyl-, isopropyliden-, methyl- and isopropyl-

cyclobutanes on aluminosilicates, and established that the double bond of methenecyclobutane moves in a cycle with formation of methylcyclobutene, and in the further cycle is cleaved with formation of an isoprene. Further, A. Dolidze continued researches in a direction of development of new methods on catalytic synthesis of cycloolefines, and reception on their basis of compounds containing various functional groups. He developed a method of single-stage catalytic synthesis of methylcyclopentenes from cyclohexanol, and was industrially tested at the Rusthavi chemical industrial complex "Azot". For this purpose the catalyst was developed on the basis of clinoptilolite modified by ions of iron and this catalyst provided realization of the specified processes with high selectivity and yield [6].

A. Dolidze developed new catalytic methods of synthesis of carboxylic acids with five- and six-membered cycles; these methods are characterized by a high yield and selectivity. On the basis of these carboxylic acids the various amides and salts, which have biological activity, are synthesized. Lately, the works are carried out which are directed to production of new biologically active esters from various acidic and alcoholic components. These substances are used for creation of pesticide preparations. Besides, the method of catalytic synthesis of cycloolefines is developed on the basis of reaction of oxidative dehydrogenation that allows one to prepare with high selectivity cycloolefines from appropriate paraffin hydrocarbons.

Recently, A. Dolidze has created works on creation of effective catalysts for isomerization of petroleum hydrocarbons, to refine a fraction of petrol received as a result of direct distillation of the Georgian paraffin-naphthene petroleum. Such refinement results from isomerization of a carbon skeleton of saturated hydrocarbons.

The role of Ch. Areshidze and P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry in development of a science of organic catalysis in Georgia is rather significant. For many years the regular researches on study of mineral resources of Georgia were carried out to create new catalysts on their basis and apply them effectively in specific organic reactions. The Georgian scientists have used effectively the unique properties of local accessible natural aluminosilicates in major catalytic processes.

Georgian Academy of Sciences
P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Received 17.11.2002

И. Г. КАРКАШАДЗЕ, Г. Х. АРЕШИДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

РАЗВИТИЕ НАУКИ ОБ ОРГАНИЧЕСКОМ КАТАЛИЗЕ В ГРУЗИИ

Резюме

Научно-исследовательские работы в области органического катализа были начаты академиком Х. И. Арешидзе (1906-1982), который исследовал химический состав нефтей Грузии, каталитические превращения

нефтяных углеводородов и полученных в результате их переработки продуктов. Он, один из первых, применил синтетические и природные цеолиты в каталитических процессах. Рассмотрены работы Х.И. Аренишидзе и сотрудников, которые посвящены созданию практически необходимых катализаторов и каталитических процессов.

Г. О. Чивадзе (1936-1996) значительно расширил ареал изучаемых каталитических реакций. Н. Г. Бекаури (1915-1993) изучил каталитические превращения нефтяных углеводородов нормального строения состава C_{10} - C_{20} , получил продукты для практического применения. Е. М. Бенашвили изучала каталитические превращения олефинов и ароматических углеводородов. М. К. Гаджиев-Шенгелия развил работы в области каталитических превращений сероорганических соединений, входящих в состав сернистых нефтей. Часть работ А. В. Долидзе посвящается вопросам каталитического синтеза и превращения циклоолефинов.

Грузинские ученые смогли эффективно использовать уникальные свойства доступного местного природного алюмосиликатного сырья для практически важных каталитических процессов.

ნ. ბარბაქაძე, ბ. არეშიძე, ა. დოლიძე

ორგანული კატალიზის მეცნიერების განვითარება საქართველოში

რეზიუმე

საქართველოში სამეცნიერო-კვლევითი სამუშაოები ორგანული კატალიზის დარგში დაიწყო აკადემიკოსმა ქრ. არეშიძემ (1906-1982), რომელიც სწავლობდა საქართველოს ნავთობების ქიმიურ შემადგენლობას, ნავთობში შებენი და მისი გადამუშავების შედეგად მიღებული ნაწიროწყალბადების კატალიზურ გარდაქმნებს. მან ერთ-ერთმა პირველმა გამოიკვლია კატალიზურ პროცესებში სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითები. განხილულია ქრ. არეშიძის მიერ თანამშრომლებთან ერთად შესრულებული სამუშაოები, რომლებიც ეხება პრაქტიკულად საჭირო კატალიზატორებისა და კატალიზური პროცესების შექმნას.

გ. ჩივაძემ (1936-1996) მნიშვნელოვნად გაათართოვა შესწავლილი კატალიზური რეაქციების არეალი. ნ. ბეკაურმა (1915-1993) შეისწავლა ნავთობის C_{10} - C_{20} ნორმალური აგებულების ნაწიროწყალბადების კატალიზური გარდაქმნები, მიიღო პრაქტიკულად გამოსაყენებელი პროდუქტები. ე. ბენაშვილი სწავლობდა ოლეფინების და არომატული ნაწიროწყალბადების კატალიზურ გარდაქმნას. მ. გაჩიევი-შენგელიამ განავითარა სამუშაოები გოგირდიან ნავთობებში შებენი გოგირდორგანული ნაერთების კატალიზური გარდაქმნების დარგში. ა. დოლიძის ნაშრომების ნაწილი ეძღვნება ციკლოოლეფინების კატალიზური სინთეზისა და გარდაქმნის საკითხებს.

ქართველმა მეცნიერებმა შეძლეს ხელმისაწვდომი ადგილობრივი ბუნებრივი ალუმოსილიკატების უნიკალური თვისებების ეფექტური გამოყენება პრაქტიკულად მნიშვნელოვან კატალიზურ პროცესებში.



1. *Арешидзе Х. И.* Исследования в области химии нефти. Тбилиси: Мецниереба, 1980, 235.
2. *Чивадзе Г. О.* Природные алюмосиликаты Грузии в качестве катализаторов и носителей в органических реакциях. Тбилиси: Мецниереба, 1990, 213.
3. *Бекаури Н. Г.* Исследования в области контактно-каталитических превращений средних и высших нормальных алканов под давлением водорода в проточной системе. Докт. диссертация, Тбилиси, 1961, 273.
4. *Бенашвили Е. М.* Исследования в области разделения и термокаталитических превращений углеводородов. Тбилиси: Мецниереба, 1972, 238.
5. *Арешидзе Х. И., Гаджиев М. К.* Каталитические превращения сероорганических соединений на алюмосиликатах. Тбилиси: Мецниереба, 1974, 178.
6. *Долдзе А. В.* Каталитический синтез и превращения циклоолефинов. Докт. диссертация, Тбилиси, 1988, 345.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

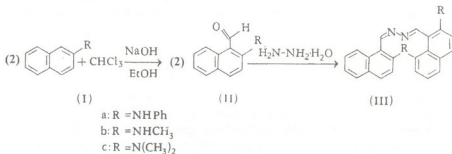
УДК 547.837

Э. А. ГИОРГИШВИЛИ, Э. Н. ЭЛИЗБАРАШВИЛИ, Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

АМИНОПРОИЗВОДНЫЕ 1,1'-НАФТАЛАЗИНА

Важным классом люминофоров являются соединения с экзоциклической $\text{CH}=\text{N}$ - группой, т. н. азометины или азиды. 2,2-дигидрокси-1,1'-нафталазин и дисалицилальзин широко используются в составе флуоресцентных пигментов и красителей [1, 2]. Следует отметить, что азометины - удобные модели для изучения связи между строением и спектрально-люминисцентными свойствами сопряженных систем [3].

Осуществлен синтез аминопроизводных 1,1'-нафталазина по схеме:



За ходом реакции следили методом ТСХ (Silufol UV-256). Состав и строение соединений изучены методами элементного анализа, спектрометрическими методами (электронные спектры, СФ-26 и ИК-спектры, UR-10).

Значения максимумов поглощения в электронных спектрах соединений (III) указывает на влияние природы аминогруппы на величину bathochromного сдвига люминофоров (a-c).

Т а б л и ц а 1

Свойства производных 1,1'-нафталазина

Люминофор (III)	T _m , °C	R _f *	λ _{max} , нм	Элементный анализ, найдено/вычислено			Цвет кристаллов
				%C	%H	%N	
a	98-100	0,660	274,302	83,20/83,24	5,36/5,34	11,59/11,42	Пурпурный
b	80-84	0,760	290,320	78,54/78,66	5,98/6,05	15,35/15,29	Пурпурный
c	78-80	0,540	270	81,16/81,05	6,38/6,35	12,80/12,60	Оранжевый

* Элюент - бензол:эфир = 5:1

1,1'-ნაფთალაზინის ამინოწარმოებულები

რეზიუმე

სინთეზირებულია 1,1'-ნაფთალაზინის ანილინო, მეთილაზინო და დიმეთილაზინოწარმოებულები. შესწავლილია მათი სპექტრალური თვისებები და დადგენილია, რომ ბატოქრომული წანაცვლების სიდიდე დამოკიდებულია ამინოჯგუფის ბუნებაზე.

E. GIORGISHVILI, E. ELIZBARASHVILI, G. CHIRAKADZE

AMINODERIVATIVES OF 1,1'-NAPHTHALAZINES

Summary

Anilino-, methylamino- and dimethylamino derivatives of 1,1'-naphthalazines have been synthesized and some spectral properties thereof have been determined. It has been established the dependence between the nature of amino group and bathochromic shift value.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Красовицкий Б. М., Афанасиadi Л. М. Препаративная химия органических люминофоров. Харьков: Химия, 1995.
2. Ryan R. J. Pigment and Resin Technology, 1972, 1, 9, 21-23.
3. Широкин А. Н. Водородная связь, М.: Наука, 1964, с. 195-218.

შელოცვაში!**პატონო ბურამ!**

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ჟურნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის" რედაქცია გულათადად გლოავთ შესანიშნავ იუბილეს - დაბადებიდან 75 და სამეცნიერო-პედაგოგიური და საზოგადოებრივი მოღვაწეობის 55 წლისთავს.

თქვენ ბრძანდებით გამოჩენილი მეცნიერი, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსი, საქართველოს სახელმწიფო, პ. მელიქიშვილისა და გ. ნიკოლაძის პრემიების ლაურეატი, საქართველოს მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პრეზიდიუმის წევრი,

ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების აკადემიკოს-მდივანი, ფ. თავაძის სახ. მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის მთავარი მეცნიერი თანამშრომელი. დიდი თქვენი ღვაწლი საქართველოში მაღალტექნოლოგიური მეტალურგიული პროცესების თეორიისა და მყარი არაორგანული ნივთიერებათა თერმოდინამიკის განვითარების საქმეში. თქვენ შექმენით მეტალურგიული პროცესების ფიზიკური ქიმიის სპეციალისტთა სამეცნიერო სკოლა და საფუძველი ჩაუყარეთ ამ დარგის განვითარებას საქართველოში.

თქვენი მეცნიერული ნაღვაწი ასახულია 200-ზე მეტ სამეცნიერო სტატიაში, 5 მონოგრაფიასა და 2 სახელმძღვანელოში. თქვენი მეცნიერული შედეგები შეტანილია მონაცემთა საერთაშორისო ბანკში და ფუნდამენტურ ცნობარებში.

თქვენი მოღვაწეობის მნიშვნელოვანი მხარეა სამეცნიერო კადრების აღზრდა. თქვენი ხელმძღვანელობით მომზადებული და დაცულია 20 საკანდიდატო და 4 სადოქტორო დისერტაცია. თქვენ ბრძანდებით მეცნიერების კარგი ორგანიზატორი. ორი ათეული წელი ხელმძღვანელობით მეტალურგიის ინსტიტუტში ლაბორატორიას. ათი წლის განმავლობაში იყავით ამავე ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილე სამეცნიერო დარგში. 1988 წლიდან კი წარმატებით ხელმძღვანელობთ საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილებას და ამ მძიმე პერიოდის მოუხედავად ბევრი სასიკეთო საქმე გააკეთეთ განყოფილებაში შემავალი ინსტიტუტებისათვის.

თქვენ ეწეით ფართო საზოგადოებრივ საქმიანობას, ხართ საქართველოს სახელმწიფო პრემიების კომიტეტის წევრი, საქართველოს სწავლულ ექსპერტთა საბჭოს წევრი, ამ საბჭოს ქიმიისა და მეტალურგიის დარგობრივი სექციის თავმჯდომარე, ფ. თავაძის სახ. მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის სადისერტაციო საბჭოს წევრი და მთელი რიგი დარგის საბჭოებისა და კომისიების წევრი.

თქვენ დიდ დროსა და ენერგიას ახმართ საქართველოს ქიმიური მრეწველობის აღდგენისა და განვითარების საქმეს.

თქვენ შემოქმედებით მოღვაწეობასთან ერთად არ შეიძლება არ უვლიდნენ, თქვენი გამორჩეული პიროვნული თვისებებიც, რომლითაც ბუნებამ ასე უხვად დაგაჯილდოვათ. ამიტომაც არის, რომ ჟურნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის" რედაქცია თქვენ საიუბილეო თარიღს ერთსულოვნად, დიდი მადლიერების გრძნობით აღვიქვამთ და თქვენს მრავალრიცხოვან კეთილისმსურველებთან ერთად ვისურვებთ ხანგრძლივ და ჯანმრთელ სიცოცხლეს, გვჯერა, რომ თქვენ, ჩვენი სასიქადულო მამულიშვილი, კვლავაც ჩვეული ენერგიით ბევრ სასიკეთო საქმეს განახორციელებთ სამშობლოს, ხალხისა და მეცნიერების საკეთილდღეოდ.

**ჟურნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის"
სარედაქციო კოლეგია**



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ექვრნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის" რედაქცია თქვენ, თვალდაზრუნველად მკითხველსა და სასიყვარულო მამულშივლილს, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსს, რ. აგლადის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის დირექტორს, პ. მელიქიშვილის სახ. პრემიის ლაურეატსა და ღირსების ორდენის კავალერს, გულითადად გლოცავთ იუბილეს - დაბადებიდან 70 და სამეცნიერო-პედაგოგიური მოღვაწეობის 45 წლისთავს.

საქართველოში თქვენ ჩაუყარეთ საფუძველი თანამედროვე ელექტროქიმიისა და ფიზიკური ქიმიის ისეთი ფუნდამენტური პრობლემების გადაწყვეტას, როგორცაა ლითონ-ხსნარის ფაზათა გამყოფი საზღვრის სტრუქტურა, მასზე არაორგანული და ორგანული ნივთიერებების ადსორბცია და აგრეთვე ელექტროქიმიური პროცესების სიჭარბე გამხსნელის ბუნების გავლენა. თქვენი სახელი ფართოდაა ცნობილი მსოფლიო ელექტროქიმიური საზოგადოებისათვის.

სხვადასხვა ქვეყნის მეცნიერი სპეციალისტები მაღალ შეფასებას აძლევენ თქვენი და თქვენი სამეცნიერო სკოლის მიერ მიღებულ შედეგებსა და არაწყალხსნარების ელექტროქიმიის ფუნდამენტური ასპექტების განვითარებაში შეტანილ წვლილს, რის გამოც აღიარებული ბრძანდებით ამ დარგს ექსპერტად. თქვენ სამართლიანად ითვლებით ელექტროქიმიური კინეტიკის ფუძემდებლის, აკადემიკოს ა. ფრუმკინის ღირსებულ მემკვიდრედ.

თქვენ ავტორი ბრძანდებით 200-ზე მეტი სამეცნიერო შრომის, ერთი მონოგრაფიისა და 14 გამოგონების. თქვენს დიდ მეცნიერად აღიარებაზე მიგვანიშნებს რუსეთსა და აშშ-ში გამოცემულ სახელმძღვანელოებში თქვენი შრომათა ზოგიერთი შედეგების შეტანა, აგრეთვე ელექტროქიმიური სამეცნიერო ჟურნალების რედაქციების წევრობა.

თქვენ მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანეთ საქართველოს ახალგაზრდა სამეცნიერო კადრების აღზრდაში, რომლებიც წარმატებით მოღვაწეობენ საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ინსტიტუტებში, ტექნიკური უნივერსიტეტის, თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტისა და სამედიცინო უნივერსიტეტის ქიმიურ ფაკულტეტებზე. თქვენს მიერ აღზრდილია 20 მეცნიერებათა კანდიდატი და 3 დოქტორი.

თქვენ ბრძანდებით ელექტროქიმიისა და არაორგანულ ნაერთთა ტექნოლოგიების დარგში სამეცნიერო ხარისხების მიმნიჭებელი საბჭოს თავმჯდომარე, ამავე დროს ქიმიური ფიზიკაში ხარისხების მიმნიჭებელი საბჭოს წევრი საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტში.

დიდია თქვენი წვლილი საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების წარმატებით მუშაობაში.

ვისურვებთ ხანგრძლივ და ჯანმრთელ სიცოცხლეს, უმრეტ შემოქმედებით ენერგიას და თქვენი მეცნიერული და მოქალაქეობრივი ავტორიტეტის შემდგომ ზრდას საქართველოსა და მის ფარგლებს გარეთ.

ექვრნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის"
სარედაქციო კოლეგია



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის
 ჟურნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის" რედაქციის
 გილოცავთ იუბილეს - დაბადებიდან 70 და
 სამეცნიერო-პედაგოგიური და საზოგადოებრივი
 მოღვაწეობის 45 წლისთავს.

თქვენ გამოჩენილი მეცნიერი, საქართველოს
 მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსი, უკრაინის და
 საქართველოს სახელმწიფო პრემიის ლაურეატი,
 მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, საქართვე-
 ლოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ზოგადი და ბიო-
 არაორგანული ქიმიის კათედრის გამგე, ღირსების
 ორდენის კავალერი ბრძანდებით.

თქვენ გაამდიდრეთ ქართული მეცნიერება
 თვალსაჩინო მიღწევებით, ფასდაუდებელია თქვენი ღვაწლი ზოგად, არაორგანულ
 და სტრუქტურულ ქიმიასში. თქვენ ბრძანდებით კოორდინაციული ქიმიის
 მამამთავარი საქართველოში. თქვენი მეცნიერული ნაღვაწი ასახულია 500-ზე მეტ
 სამეცნიერო ნაშრომში. თქვენი შრომები ფართოდ არის ცნობილი არა მარტო
 ჩვენში, არამედ მსოფლიო სამეცნიერო ლიტერატურაშიც, დიდია მათი ციტი-
 რების გეოგრაფიული არეალი.

მრავალმხრივია თქვენი მოღვაწეობა პედაგოგიურ სარბიელზე. არაერთი თაობა
 გყავთ რულუნებით გამოზრდილი საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში და
 თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში. სამეცნიერო და პედაგოგიურ
 მოღვაწეობას უთავსებთ საზოგადოებრივ საქმიანობას. თქვენ ბრძანდებით
 საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის
 განყოფილების ბიუროს წევრი, ჟურნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის" რედაქტორის
 მოადგილე და რედაქციის წევრი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის
 დიდი საბჭოთა და პროფესორთა საბჭოების წევრი, ქიმიური და ბიოლოგიური
 ტექნოლოგიის და ზოგადი ფიზიკისა და ელექტრონიკის ფაკულტეტებთან
 არსებული ხარისხების მიმნიჭებელი საბჭოების წევრი, საქართველოს
 მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული
 ქიმიის ინსტიტუტის კომპლექსნაერთთა და რ. აგლაძის სახელობის არაორგანული
 ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის არაორგანული ნაერთების ფიზიკა-
 ქიმიის ლაბორატორიების ხელმძღვანელი და ამავე ინსტიტუტების სამეცნიერო
 საბჭოების წევრი.

გისურვებთ ჯანმრთელობას, ახალ შემოქმედებით წარმატებებს და დიდი ხნის
 სიცოცხლეს. გისურვებთ კიდევ მრავალ და მრავალ წელს დაუღალავად გეშრომით
 ჩვენი ერის საყეთლდღეოდ.

ჟურნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის"
 სარედაქციო კოლეგია



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის უკრაინული "მაცნეს, ქიმიის სერიის" სარედაქციო კოლეგიაში წარუდგინა წარუდგინა მოგესალმებათ თქვენ, ცნობილ ქართველ ქიმიკოსს, საქართველოს ქიმიური საზოგადოების თავმჯდომარეს, ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ფიზიკური ქიმიის კათედრის გამგეს, ქიმიის ფაკულტეტის დეკანს, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორს, პროფესორს, ჟურნალ "მაცნეს" სარედაქციო კოლეგიის წევრს დაბადებიდან 70 წელსა და დაკავშირებით, გილოცავთ ამ ღირსშესანიშნავ თარიღს და გისურვებთ მხნეობას, ჯანმრთელობას, შემოქმედებით წარმატებებს.

საქართველოს უპირველეს უმაღლეს სასწავლებელში, თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში თითქმის ნახევარსაუკუნოვანი მეცნიერულ-პედაგოგიური მოღვაწეობის მანძილზე თქვენ უდიდესი ავტორიტეტი მოიხვეჭეთ კოლეგებს, თანამშრომლებს და სტუდენტებს შორის.

თქვენს მიერ აღზრდილ ქიმიკოსთა თაობებს არასდროს დაავიწყდება თქვენი ლექციების აკადემიური სიღრმე, გადმოცემის განუყოფელი სტილი, სითბო და სიყვარული. თქვენს მოწაფეს შორის უკვე ბევრი სახელგანთქმული მეცნიერია, რომლებმაც საქართველოს საზღვარს გარეთ ასახელეს თქვენი სამეცნიერო სკოლა.

თქვენს მიერ შესრულებულმა მეცნიერულმა სამუშაომ მსოფლიო აღიარება მოიპოვა. მათ არა მარტო თეორიული მნიშვნელობა აქვთ, არამედ პრაქტიკული ღირებულებით ხასიათდება. ციფრნი ნაშრომები იბეჭდება ცენტრალურ საერთაშორისო გამოცემებში. თქვენი მონაწილეობა მსოფლიო კონგრესებზე და კონფერენციებზე მათ აქტუალობაზე მეტყველებს.

თქვენს მიერ შექმნილი სახელმძღვანელოები ქართველ ქიმიკოსთა სამაგიდო წიგნებად იქცა. განსაკუთრებით აღნიშვნის ღირსია ის ფაქტი, რომ ამერიკაში გამოიცა თქვენი ავტორობით დაწერილი სახელმძღვანელო "Problems in Chemical Thermodynamics with Solutions".

მეცნიერულ-პედაგოგიური მოღვაწეობასთან ერთად თქვენ დიდ ორგანიზაციულ საქმიანობას ეწეეთ. 1984 წლიდან დღემდე ღირსეულად წინამძღოლობთ თსუ ქიმიის ფაკულტეტს. დეკანობის ოცწლიან თქვენი უშუალო თანადგომით ფაკულტეტზე გაიხსნა ახალი კათედრები და სამეცნიერო-კვლევითი ლაბორატორიები, ჩამოყალიბდა ახალი სპეციალობები და სპეციალიზაციები, მოხდა სწავლების ახალ, ორსაფეხურიან სისტემაზე გადასვლა, ფაკულტეტის თანამშრომლების მიერ დაცულია ათობით სადოქტორო და საკანდიდატო დისერტაცია, მათ შორის თხუთმეტი საკანდიდატო და სადოქტორო დისერტაცია თქვენი ხელმძღვანელობითაა შესრულებული.

1990 წლიდან დღემდე თქვენ საქართველოს ქიმიური საზოგადოების თავმჯდომარე ბრძანდებით. თქვენი ხელმძღვანელობით ყოველწლიურად ტარდება რესპუბლიკური სამეცნიერო-მეთოდური კონფერენციები, სისტემატურად იმართება ქიმიური საზოგადოების სამეცნიერო სემინარები, მუშაობს სკოლა-სემინარი საშუალო სკოლის პედაგოგებისათვის. თქვენი თაოსნობით შედგა არაერთი საერ-

თაშორისო ღონისძიება. თქვენ სათავეში უდგებართ "საქართველოს ქიმიური ინჟინერების" გამოცემას.

ბატონო შოთა! თქვენ დამსახურებასა და აღიარებაზე მეტველდებით, როგორც ხართ "ღირსების" ორდენის კავალერი, პ. მელიქიშვილის სახელობის პრემიის ლაურეატი.

ბატონო შოთა! გულითადად გილოცავთ ღირშესანიშნავ თარიღს, გისურვებთ ხანგრძლივ ბედნიერ სიცოცხლეს და შემდგომ წინსვლას ქართული ქიმიური მეცნიერების სასახელოდ.

**ჟურნალ "მაცნეს, ქიმიის სერიის"
სარედაქციო კოლეგია**

4010/5

