

CHEMICAL SERIES

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მეცნიერებათა

PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN ACADEMY OF SCIENCES

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

784/2
2003

ქიმიის

სერიის

სერია

ХИМИЧЕСКАЯ

2003 №3-4

ტომი
TOM
VOL

თბილისი - ТБИЛИСИ - TBILISI



ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ტომი

Vol. 29 № 3-4

Том

85

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

წელიწადში 4 ნომერი
4 number yearly
4 номера в год

თბილისი

TBILISI

ТБИЛИСИ

"მეცნიერება"

"METSNIEREBA"

"МЕЦНИЕРЕБА"

2003



სარედაქციო კოლეგია

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

პასუხისმგებელი მდივანი ვ. შუბლაძე

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ответственный секретарь В.В. Шубладзе

EDITORIAL BOARD

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

Excutive Secretary V. Shubladze

რედაქციის მისამართი:

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

Сдано в набор 20.09.2003. Подписано в печать 25.11.2003

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

Макет подготовлен на компьютере.

15 усл.-печ. л. Тираж 100. Заказ № 167

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის საწარმოო-საგამომცემლო გაერთიანება
"მეცნიერება"

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

Производственно-издательское объединение "Мецинерება"

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

ზინაარსი



ველოცავთ!

არაორგანული და ანალიზური ქიმია

- გ. ცინცაძე, ი. ბექვენაძე, ნ. ჟორჯოლიანი, მ. ცქიტევილი, ლ. ვაგვა, მ. თავეჭრიძე
 ლ. მესტიაშვილი. ლიმონის მჟავისა და მეტაოქსიბენზოილპიდრაზონთან ლითონების
 სხვადასხვა ლიგანდინი კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა 183
- გ. ცინცაძე, მ. ცქიტევილი, ნ. ჟორჯოლიანი, ი. ბექვენაძე. გარდამავალ ლითონთა
 კომპლექსნაერთები ნიალამიდიან 188
- ნ. ბოკუჩავა, ა. სტრადომსკაია, ლ. ბოკუჩავა. პოლიციკლური არომატული
 ნახშირწყალბადების კომპონენტური შედგენილობა სამკურნალო ტალახებში 194
- ნ. ბოკუჩავა, ა. სტრადომსკაია, ლ. ბოკუჩავა. საქართველოს სოპკური და ტბის
 ტალახების ხარისხის შედარებითი შეფასება 199
- გ.სუპატაშვილი, ქ. ვრიგლავილი, ს. მამულია, ვ. კაკაბაძე. მანგანუმის (II) ექსტრაქციულ-
 ფოტომეტრული განსაზღვრა ლენიოვში 4-(2-პირიდინილ-მზო)-რქსოვრინით და
 დიფენილგუანიდით 201

- რ. ვიგაური, კ. რუხაია, მ. კვალიშვილი, მ. გაბუტიშვილი, ნ. რობაქიძე. ელემენტური
 გოგირდით სურმის (III) ოქსიდის დაჟანგვის პროდუქტები ტუტე გარემოში 208

ორგანული ქიმია

- ნ. ცოშია, ლ. ლევაია, თ. ჩოგვაძე, ვ. კოტრიკაძე, ვ. კაკულია, გ. ნოღაიდელი.
 აცეტონურული რივის სილიციუმ- და გერმანიუმ-შემცველი ალდეჰიდების და
 ვეტონების ურთიერთქმედება მანგიუმორგანულ ნაერთებთან 215
- ა. ლაგვილაია, ვ. ელზბარაშვილი, ა. პანოვი, გ. შირაქაძე. დიპირიდონთანორაკენის
 წარმოებულეები: სინთეზი, თვისებები 221
- შ. სამსონია, ი. ჩეკვიძე, ნ. ნარშიანიძე, ნ. ცეცაძე. ბასინდოლი 39,
 ბის(1H-ინდოლ-5-ილ)მეთანის ახალი წარმოებულეების სინთეზი 223
- რ. კუბლაშვილი, მ. ლაბარტაია, იზომერული ამინოფენოლების N-გლიკოზილირება 228
- ლ. დოლიძე, ნ. ქავთარაძე, თ. უჩანეშვილი, ა. კორიაკიდი, რ. ქეძია, ლ. მცხეთაძე.
 ა. დოლიძე, 1,2,3,4-ტეტრაოქსი-1,2,3,4-ტეტრაჰიდრონაფთალინის დიჰიდრატის
 (ოქსოლინის) მიღების სრული ტექნოლოგიური სქემის შემუშავება 229
- რ. ახვლედიანი, ვ. ფროლოვა, ი. აბესაძე, მ. ხაჩიძე, ა. კორიაკიდი, ი. წინეაშვილი,
 დ. ფარცვანია. იზომერული ინდენოინდოლების სინთეზი და კვლევა 234
- ა. კორიაკიდი, მ. ლურსმანაშვილი, ი. აბესაძე, ა. დოლიძე, რ. დეკდარიანი.
 1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრაამეთილციკლოოქტანდიონ-4,8-ის საფუძველზე ოქსა-
 ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზი და კვლევა 239
- მ. ბუჭარაშვილი, მ. ციკაგი, ი. მიქაძე, მ. ჭაფარიძე, ა. დოლიძე. 4-ჰიდროქსიკუმარინის
 სინთეზის შესახებ 242
- ლ. დოლიძე, თ. უჩანეშვილი, ნ. ქავთარაძე, რ. ქეძია, ა. კანდელაკი, ა. დოლიძე.
 საქართველოს მცირე დებეტანი ნავთობებიდან ნაფთალინის მიღების
 შესაძლებლობის კვლევა 248
- ნ. წეროძე, ო. ლომთაძე, ლ. ტატიაშვილი, ა. დოლიძე. ბენზინური ფრაქციის
 პარაფინული ნახშირწყალბადების იზომერზაცია რკინის იონებით მოდიფიცირებულ
 ბუნებრივ ცეოლითზე 252

ფიზიკური ქიმია

- გ. გველსიანი, ქ. ბაღდავაძე. ზოგიერთი არაორგანული კონდენსირებული
 ნივთიერების მოყვანილი ჭიბსის ენერგია [Φ*(T)] 269





3. ტიციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალექსიშვილი, ნ. ვიგოლაშვილი, ლ. კანტალიანი, დ. ქიპაშვილი, ნ. ვაგოძე, მ. ნიჯარაძე, ნ. მირძეკელი, ბუნებრივი ფილიფსიტების, როგორც მიკროელემენტების მატარებლების პოტენციურად სასარგებლო წარმოების შესახებ

3. ტიციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალექსიშვილი, ნ. ვიგოლაშვილი, მ. ნიჯარაძე, ნ. მირძეკელი, საქართველოს ბუნებრივი ფილიფსიტის ზოგიერთი მიკროელემენტმცველი ფორმის იონმიმოცვლითი სინთეზი და ჭიმბური შედგენილობა 280

ზ. გასანოვი, ვალიუმის შევება არეში ანოდური გახსნის პროცესის შესწავლა 287

ზ. კარიკაშვილი, თ. კორძაბია, კ. ქვარიაანი, თ. ანდრონიკაშვილი, სინთეზური ცეკოლითებით სპირტში წყლის საწყისი კონცენტრაციის გავლენა მისი გამოშვების პროცესის დინამიკაზე 291

ი. ხუციშვილი, ჯ. ჩხაბერიძე, ე. მუქელიშვილი, კ. სოლოგაშვილი, ვ. ბრეგაძე, კადმიუმის იონების დნმ-თან ურთიერთქმედების შესწავლა სპექტროფლოტომეტრული მეთოდით 299

ი. ნახტურიშვილი, ე. მიმინაშვილი, მონოკრისტალური გერმანიუმის ურთიერთქმედება სხვადასხვა ტენიანობის ამიაკთან (II) 305

კ. ამირხანაშვილი, ქ. თაყაიშვილი, ადგილობრივი მინერალური ნედლეულის საფუძველზე მიღებული მყარი სარჩულეების გამოყენების შესაძლებლობა აირად ქრომატოგრაფიაში 312

ნ. გელაშვილი, ვ. მასურაძე, ი. ჩიანი, წყლის სინჯებში არომატული ნაწილაკების წინასწარი აირადი ფაზის გაშ-ქრომატოგრაფიული ანალიზი 317

ლ. გაბისონია, რ. თუმურაშვილი, ნამუშევარი ფიქსაქური ხსნარებიდან ოზონური მეთოდით ევრცხლის იონების გარდაქმნის პროცესების შესწავლა 321

ბაქონლოგია

ნ. გასიანი, ც. გაბისონია, ლ. მასურაშვილი, რ. კოკლაშვილი, თ. ყიფიანი, მ. ხუციშვილი, მოლიბდენით ტიტანის გალვანოდიფუზური ლეგირება ოქსილორიდულ ღდომებში 328

ვ. ვაფრინაშვილი, ლ. ბაღა, ურია, ც. სულაკაძე, ლ. წალოშაძე, ციკლონიუმის ტექტოლორიდის გამოწევა კალიუმის ქლორიდის ნალღომში 333

მეცნიერების ისტორიიდან

ქ. კერესელიძე, შ. სამსონია, დ. ტულუში, რ. ჩაგუნავა, არყის ევპრის მიღების ერთი უძველესი ქართული წესის შესახებ 338

ნ. ქარქაშაძე, გ. არქიძე, ა. დალიძე, სამრეწველო ორგანული კატალიზის განვითარება საქართველოში 340

ბაკოლოგია

თ. ქაჯანიძე, სამრეწველო ნარიჩენების ბაზაზე მიღებული აქტიური ნაწილაკების სორბტიული თვისებების შესწავლა 344

ვ. ტიციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალექსიშვილი, მ. ნიჯარაძე, ნ. მირძეკელი, ეკოლოგიურად მისაღები ცეკოლიური მოდიფიკაციები და მათი გამოყენება მეცენარეობაში. 1. იონმიმოცვლითი თვისებები 350

ნ. ჭანჭლავა, ვ. წინწალაძე, თ. ანდრონიკაშვილი, მ. ქარდავა, აზოთ-ფოსფორმცველი კლინოპტილოლიტი - ახალი ზანგრძლივომქმედების სასუქი 356

მ. ჩხაიძე, გ. ქვარცხავა, ქ. ებრალიძე, ა. დალიძე, "სუპერკრიტიკული სითხის" გამოყენების შესახებ 358

ბოკლე წერილები

ზ. ფაქულია, ჯ. კერესელიძე, ტრიკაბოზინგუების გარდაქმნის პროცესის ენერგეტული ბალანსი 362

СОДЕРЖАНИЕ



Поздравляем!

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

საქართველოს
ქიმიკოსთა
საზოგადოება

- Г. В. Цинцадзе, И. А. Беикенадзе, И. Б. Жоржолитани, М. Г. Цкитишвили, Л. Г. Робаца, М. Г. Таверидзе, Н. Д. Местиашивили.* Синтез и исследование разнолигандных координационных соединений металлов с лимонной кислотой и метаоксибензоилгидразином 179
- Г. В. Цинцадзе, М. Г. Цкитишвили, И. Б. Жоржолитани, И. А. Беикенадзе.* Комплексные соединения переходных металлов с пинамидом 188
- И. В. Бокучава, А. Г. Страдомская, Л. В. Бокучава.* Компонентный состав полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в лечебных грязях 190
- И. В. Бокучава, А. Г. Страдомская, Л. В. Бокучава.* Сравнительная оценка качества сопочных и иловых лечебных грязей Грузии 196
- Г. Д. Сунаташвили, К. И. Григалашвили, С. Г. Мамуля, Б. Г. Какбадзе.* Экстракционно-фотометрическое определение $Mn(II)$ в винах с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и дифенилгуанидином 203
- Р. Д. Гишхури, К. Д. Рухая, М. В. Кикалишвили, М. А. Гахутишвили, Н. З. Робакидзе.* О продуктах окисления оксида сурьмы (III) элементарной серой в щелочной среде 205

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- И. И. Цома, Л. Д. Лежава, Т. В. Чоговадзе, Э. Л. Котрикадзе, Ц. В. Какулия, Г. А. Нозаидели.* Взаимодействие кремний- и германийацетиленовых альдегидов и кетонов с магнийорганическими соединениями 210
- И. В. Лагвилава, Э. Н. Элизбарашвили, А. В. Панов, Г. Г. Чиракадзе.* Производные дипиридиноантрацена: синтез, свойства 217
- Ш. А. Самсония, И. Ш. Чикваидзе, Н. О. Нариманидзе, И. П. Цецадзе.* Бисиндолы 39. Синтез новых производных бис(1Н-индол-5-ил)метана 224
- Р. И. Кублашвили, М. О. Лабарткава.* N-гликозилирование изомерных аминофенолов 228
- Л. А. Далидзе, Н. А. Кацарадзе, Т. Г. Учанетишвили, А. В. Кириакиди, Р. В. Чедия, Л. Г. Мухветадзе, А. В. Далидзе.* Разработка полной технологической схемы получения дигидрата 1, 2, 3, 4-тетрагидронафталина (оксолина) 232
- Р. Н. Ахведиани, Е. В. Фролова, И. Г. Абесадзе, М. М. Хачидзе, А. В. Кириакиди, И. В. Джиникашвили, Д. Д. Парцвания.* Синтез и исследование изомерных инденоиндолов 238
- А. В. Кириакиди, М. О. Лурсманашвили, И. Г. Абесадзе, А. В. Далидзе, Р. Р. Девдаряни.* Синтез и исследование новых окса-гетероциклических соединений на основе 1,2,5,6-дибензо-3,3,7,7-тетраметилпиклооктандиона-4,8 240
- М. С. Бузаришвили, М. В. Цицаги, И. И. Микадзе, М. Г. Джанаридзе, А. В. Далидзе.* О синтезе 4-гидроксикумарина 244
- Л. А. Далидзе, Т. Г. Учанетишвили, Н. А. Кацарадзе, Р. В. Чедия, А. Ш. Канделаки, А. В. Далидзе.* Исследование возможности получения нафталина из фракции малолетних нефтей Грузии 248
- И. П. Церодзе, О. Г. Ламтадзе, Л. Т. Татишвили, А. В. Далидзе.* Изомеризация парафиновых углеводородов бензиновой фракции на модифицированном ионами железа природном цеолите 250

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Г. Г. Гвелесиани, Д. И. Багдавадзе.* Приведенная энергия Гиббса $[Ф^*(T)]$ некоторых неорганических конденсированных веществ 253

- В. Г. Цицишвили, Н. М. Далаберидзе, М. В. Алелишвили, Н. Г. Гиголашвили,
Л. К. Кванталиани, Д. С. Чипаишвили, Н. И. Гогодзе, М. О. Нижарадзе,
Н. А. Мирдзвели. Оценка потенциально полезных свойств природного
филлипсита, как носителя микроэлементов 276
- В. Г. Цицишвили, Н. М. Далаберидзе, М. В. Алелишвили, Н. Г. Гиголашвили,
М. Д. Нижарадзе, Н. А. Мирдзвели. Ионнообменный синтез и химический
состав некоторых микроэлементсодержащих форм природного филлипсита 281
- З. Г. Гасанов. Изучение процесса анодного растворения галлия в кислой среде 282
- З. Г. Эприкашвили, Т. Н. Кордзахия, Т. Г. Андроникашвили, К. М. Квариани. Влияние
исходной концентрации воды в спирте на динамику процесса осушки
синтетическими цеолитами 289
- И. Г. Хуцишвили, Дж. Г. Чхаберидзе, Е. З. Мchedlishvili, К. Г. Сологашвили,
В. Г. Брегадзе. Изучение взаимодействия ионов кадмия с ДНК
спектрофотометрическим методом 293
- И. Г. Нахурцишвили, Э. Б. Миминошвили. Взаимодействие монокристаллического
германия с аммиаком разной степени влажности (II) 302
- К. Д. Амриханашвили, К. Г. Тавамашвили. Возможность использования твердых
носителей на основе местного минерального сырья в газовой хроматографии 306
- Н. Э. Гелашвили, Г. В. Майсурадзе, И. Т. Джаиани. Газо-хроматографический анализ
равновесной паровой фазы летучих ароматических углеводородов (БТЕК)
в водах 314
- Л. В. Габисония, Р. Г. Тушурцишвили. Изучение процессов превращения ионов серебра
из отработанных фиксажных растворов методом озонирования 319

ТЕХНОЛОГИЯ

- Н. А. Гасвиани, Ц. Д. Габисония, Л. В. Масурашвили, Р. Г. Коклашвили, Т. М. Китиани,
М. Ш. Хуцишвили. Гальванодиффузионное легирование титана молибденом в
оксидных расплавах 323
- В. Н. Гаприндашвили, Л. В. Багатуриа, Ц. Г. Сулакадзе, Л. А. Цкалобадзе. Сжигание
тетрахлорида циркония в расплаве хлористого калия 330

ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ

- К. Р. Кереселидзе, Ш. А. Самсония, Д. С. Тугуши, Р. В. Чагунава. Об одном старом
грузинском способе получения березового дегтя 33
- Н. Г. Каркашадзе, Г. Х. Арешидзе, А. В. Долидзе. Развитие промышленного
органического катализа в Грузии 34

ЭКОЛОГИЯ

- Т. Г. Чавчашидзе. Изучение адсорбционной способности активных углей, полученных
на базе промышленных отходов 34
- В. Г. Цицишвили, Н. М. Далаберидзе, М. В. Алелишвили, М. О. Нижарадзе,
Н. А. Мирдзвели. Экологически приемлемые модификации цеолитов и их
применение в растениеводстве. I. Ионнообменные свойства 35
- Н. А. Джанджашава, Г. П. Цицкаладзе, Т. Г. Андроникашвили, М. А. Кардава. Азот-
фосфорсодержащий клиноптилолит - новое удобрение пролонгирующего
действия 3
- М. Ш. Чхаидзе, Г. Р. Кварцхава, К. Г. Эбралидзе, А. В. Долидзе. О применении
"суперкритической жидкости" 3

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

- З. В. Пачулия, Дж. А. Кереселидзе. Энергетический баланс процесса превращения
трикарбоновых кислот 3

CONTENTS



Congradulate!

INORGANIC AND ANALITIC CHEMISTRY

- G. Tsintsadze, I. Beshkenadze, N. Zhorzholiani, M. Tskitishvili, L. Gogua, M. Tavberidze, N. Mestiashvili.* Synthesis and Study of Different-Ligand Complexes of Metals with Citric Acid and Metaoxybenzoihydrazine 183
- G. Tsintsadze, M. Tskitishvili, N. Zhorzholiani, I. Beshkenadze.* Complex Compounds of Transitive Metals with Nialamid 185
- N. Bokuchava, A. Stradomskaya, L. Bokuchava.* Composition Mixture of Multiring Aromatic Hydrocarbons (MAH) in Medical Muds 195
- N. Bokuchava, A. Stradomskaya, L. Bokuchava.* Georgian Volcano and Lake Mud Formulations and Its Comparative Analysis 200
- G. Supatashvili, K. Grigalashvili, S. Mamulia, E. Kakabadze.* Definition of Manganese in Wine by Extracted Photometric Method with 4-(2-Pyridylazo)-Resorcinol and Diphenylguanidine 204
- R. Gigauri, K. Rukhaia, V. Kikalishvili, M. Gackhutishvili, N. Robakidze.* Oxidation Products of Antimony (III) Oxide under the Action of Elemental Sulphur in the Alkaline Medium 208

ORGANIC CHEMISTRY

- N. Tsomaia, L. Lezhava, T. Chogovadze, E. Kotrikadze, Ts. Kakulia, G. Nogaideli.* The Interaction of Silicon- and Germaniumacetylene Aldehydes and Ketons with Magniumorganic Compounds 216
- I. Lagvilava, E. Elizbarashvili, A. Panov, G. Chirakadze.* Derivatives of Dipyrindonoanthracene: Syntheses, Properties 221
- Sh. Samsoniya, I. Chikvaidze, N. Narimanidze, N. Tssetsadze.* Bisindole 39. Synthesis of the New Derivatives of Bis(1H-Indolo-5-Yl)Methane 222
- R. Kublashvili, M. Labartkava.* N-Glycosylation of Isomeric Amino-Phenols 225
- L. Dolidze, N. Kavtaradze, T. Uchaneishvili, A. Kiriakidi, R. Chedia, L. Mtskhvetadze, A. Dolidze.* Elaboration of Complete Technological Scheme of Production of Dihydrate of 1,2,3,4-Tetraoxy-1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene (Oxoline) 232
- R. Akhvlediani, E. Frolova, I. Abesadze, M. Khachidze, A. Kiriakidi, I. Jinikashvili, D. Partsvania.* The Synthesis and Study of Isomeric Indenoindoles 238
- A. Kiriakidi, M. Lursmanashvili, I. Abesadze, A. Dolidze, R. Devdariani.* Synthesis and Study of Oxa-Heterocyclic Compounds on the Basis of 1,2,5,6-Dibenzo-3,3,7,7-Tetramethylcyclooctanedion-4,8 241
- M. Buzariashvili, M. Tsitsagi, I. Mikadze, M. Japaridze, A. Dolidze.* About Synthesis of 4-Hydroxycumarine 244
- L. Dolidze, T. Uchaneishvili, N. Kavtaradze, R. Chedia, A. Kandelaki, A. Dolidze.* Research of Possibilities of Naphthalene Preparation from the Fraction of Low Debetic Georgian Oils 245
- N. Tserodze, O. Lomtadze, L. Tatiashvili, A. Dolidze.* Izomerization of Parafinic Hydrocarbons of Petrol Fraction on the Natural Zeolite Catalysts Modified by Iron Iones 252

PHYSICAL CHEMISTRY

- G. Gvelesiani, J. Bagdavadze.* The Reduced Gibbs Energy [$\Phi^*(T)$] of Some Inorganic Condensed Substances 269

<i>V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Alelishvili, N. Gigolashvili, L. Kvantaliani, D. Chipashvili, N. Gogodze, M. Nijaradze, N. Mirdzveli.</i>	Estimation of Potentially Useful Properties of Natural Phillipsite as a Carrier of Microelements	276
<i>V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Alelishvili, N. Gigolashvili, M. Nijaradze, N. Mirdzveli.</i>	Ion Exchange Synthesis and Chemical Composition of Some Micro-element-Containing Forms of Natural Phillipsite	277
<i>Z. Gasanov.</i>	Study of the Process of Gallium Anodic Dissolution	287
<i>Z. Eprikashvili, T. Kordzakhia, K. Kvariani, T. Andronikashvili.</i>	Effect of the Initial Concentration of Water in Alcohol on the Dynamics of Synthetic Zeolites	291
<i>I. Khutsishvili, J. Chkhaberidze, E. Mchedlishvili, K. Sologashvili, V. Bregadze.</i>	Study of Interaction of Cadmium Ions with DNA by Spectroscopic Method	300
<i>I. Nakhutsrishvili, E. Miminoshvili.</i>	The Interaction of Germanium Monocrystalline with Humid Ammonia (II)	305
<i>K. Amirkhanashvili, K. Tavamaishvili.</i>	On the Possibility of Using Solid Supports in Gas Chromatography Based on Local Minerals	312
<i>N. Gelashvili, G. Maisuradze, I. Jaiani.</i>	The Gas Chromatographic Analysis of Balanced Airphase of Aromatic Hydrocarbons in Water Samples	317
<i>L. Gabisonia, R. Tushurashvili.</i>	The Study of Silver Ion Transformation Processes of Spent Fixing Solutions by the Ozonation Method	322

TECHNOLOGY

<i>N. Gasviani, Ts. Gabisonia, L. Masurashvili, R. Kokilashvili, T. Kipiani, M. Khutsishvili.</i>	Galvanic-Diffused Alloyage of Titanium by Molybdenum in Oxychloride Melts	328
<i>V. Gaprindashvili, L. Bagaturia, Ts. Sulakadze, L. Tskalobadze.</i>	Burning of Zirconium Tetrachloride in the Melt of Potassium Chloride	334

FROM THE HISTORY OF SCIENCE

<i>K. Kereselidze, Sh. Samsoni, D. Tugushi, R. Chagunava.</i>	About One of the Oldest Georgian Method of Making the Birch	339
<i>N. Karkashadze, G. Areshidze, A. Dolidze.</i>	Development of Industrial Organic Catalysis in Georgia	342

ECOLOGY

<i>T. Chavchanidze.</i>	The Study of Adsorption Qualities of Active Coals Received on the Basis of Industrial Waste	347
<i>V. Tsitsishvili, N. Dolaberidze, M. Alelishvili, M. Nijaradze, N. Mirdzveli.</i>	Ecologically Acceptable Modifications of Natural Zeolites and Their Application in Plant Growth. 1. Ion Exchange Properties	348
<i>N. Janjgava, G. Tsitskaladze, T. Andronikashvili, M. Kardava.</i>	Nitrogen-Phosphorus-Containing Clinoptilolite - a New Prolonged-Action Fertilizer	357
<i>M. Chkhaidze, G. Kvartskhava, K. Ebraldze, A. Dolidze.</i>	On Application of "Supercritical Fluid"	360

BRIEF REPORTS

<i>Z. Pachulia, J. Kereselidze.</i>	Energy Balance of Conversion of the Tricarboxylic Acids	363
	Author Index	365



საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ჟურნალ “მაცნეს, ქიმიის სერიის” რედაქტორს, ცნობილ მეცნიერს, მრავალი სამეცნიერო შრომებისა და გამოგონებების ავტორს, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის დირექტორს, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორს, პროფესორს, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსს

თაიმურაზ ანდრონიკაშვილს

შეუსრულდა 75 წელი.

გატონო თაიმურაზ!

თქვენ ბრძანდებით ქიმიკოსთა იმ ბრწყინვალე თაობის წარმომადგენელი, რომლებიც მუდამ შემოქმედებით ძიებაში იმყოფებიან, ღირსეულად აგრძელებენ სამეცნიერო და სამეცნიერო-ორგანიზაციულ სამუშაოებს, რასაც საფუძველი ჩაუყარეს გამოჩენილმა ქართველმა ქიმიკოსებმა პ. მელიქიშვილმა და მისმა თანამედროვეებმა.

თქვენ მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანეთ და დღესაც წარმატებით ანვითარებთ ისეთ სამეცნიერო მიმართულებებს, როგორცაა ქრომატოგრაფია, ცეოლითების სინთეზი, სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების კვლევა, ბუნებრივი ცეოლითების მასშტაბური გამოყენება სოფლის მეურნეობის პრობლემების გადასაჭრელად.

თქვენი სამეცნიერო შრომები ფართოდაა ცნობილი სამეცნიერო საზოგადოებისათვის, ისინი ციტირებულნი არიან საზღვარგარეთის წამყვან საერთაშორისო ჟურნალებში, იბეჭდებოდა აშშ, გერმანიაში, ინგლისში, იტალიაში, რუსეთში, პოლონეთში, სლოვაკეთში, ჩეხეთში, პოლანდიაში, აზერბაიჯანში, სასომხეთში, ლატვიაში, უკრაინაში, უზბეკეთში. თქვენ ბრძანდებით 500-ზე მეტი შრომისა და გამოგონების ავტორი. მათ შორის 8 მონოგრაფიისა რუსულ, ინგლისურ და პოლო-

ნურ ენეშზე, ბატონო თეიმურაზ, როგორც ინსტიტუტის დირექტორი გამოუდგებით ზრუნავთ მისი სამეცნიერო თემატიკის სრულყოფაზე, მაღალკვალიფიციური კადრების აღზრდასა და მატერიალურ-ტექნიკური ბაზის განმტკიცებაში. ჩვენს უდაოდ დიდი სიყვარული და პატივისცემა გაქვთ დამსახურებულ ინსტიტუტის თანამშრომელთა შორის.

თქვენი სამეცნიერო ხელმძღვანელობით დაცულია 30-მდე საკანდიდატო დისერტაცია და ბრძანდებით 6 სადოქტორო დისერტაციის სამეცნიერო კონსულტანტი.

აღსანიშნავია აგრეთვე თქვენი ნაყოფიერი მეცნიერულ-პედაგოგიური მოღვაწეობა თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტში, შეგაქვთ მნიშვნელოვანი წვლილი საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების საქმიანობაში.

ყოველივე ამასთან ერთად, თქვენ დიდ საზოგადოებრივ მუშაობას ეწევით: ბრძანდებით მთელი რიგი სამეცნიერო საბჭოების, ბიუროების, ასოციაციების აქტიური წევრი, სამეცნიერო ჟურნალების მთავარი რედაქტორი და რედაქციის წევრი, მრავალი დაწესებულების სამეცნიერო კონსულტანტი, სამეცნიერო ხარისხების მიმნიჭებელი სადისერტაციო საბჭოს თავმჯდომარე. საქართველოსა და საზღვარგარეთის წამყვან სამეცნიერო ორგანიზაციებთან და ავტორიტეტულ მეცნიერებთან მჭიდრო სამეცნიერო კონტაქტებს ინიციატორი, ერთობლივი კონფერენციებისა და სიმპოზიუმების ორგანიზატორი.

ამჟამად დაუშრეტელი ენერგიით განაგრძობთ თქვენ საყვარელ საქმეს, შეგაქვთ დიდი წვლილი როგორც ფუნდამენტური, ასევე გამოყენებითი მეცნიერებების განვითარებაში, დიდ ყურადღებას უთმობთ ყველა თქვენი კვლევის პრაქტიკულ დანერგვას ქვეყნის კეთილდღეობისათვის.

გისურვებთ ხანგრძლივ სიცოცხლეს, წარმატებებს სამეცნიერო და საზოგადოებრივ სარბიელზე.

**ჟურნალ “მაცნე, ქიმიის სერიის”
სარედაქციო კოლეგია**



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49

Г. В. ЦИЦАДЗЕ, И. А. БЕШКЕНАДЗЕ, И. Б. ЖОРЖОЛИАНИ,
М. Г. ЦКИТИШВИЛИ, Л. Г. ГОГУА, М. Г. ТАВБЕРИДZE,
Н. Д. МЕСТИАШВИЛИ

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ С ЛИМОННОЙ КИСЛОТОЙ И МЕТАОКСИБЕНЗОИЛГИДРАЗИНОМ

Лимонная кислота (H_3L) и метаоксибензоилгидразин ($M\text{-oBhd}$) являются биолигандами, чем и обусловлен возрастающий интерес к ним ученых. В частности, биокоординационные соединения с содержанием цитрат-ионов характеризуются бактериоцидической и бактериостатической способностью, что и объясняет их широкое применение в медицине, в пищевой промышленности, в сельском хозяйстве в виде добавок в комбикорм [1,2]. Такой же интересной биологической активностью характеризуются биокоординационные соединения с содержанием $M\text{-oBhd}$, в частности они могут быть использованы против вирусов и злокачественных растений [3-5]. Именно этими многосторонними интересными свойствами обусловлено множество простых и разнолигандных синтезированных координационных соединений на основе этих лигандов. Установлены условия синтеза этих соединений и их состав. Разными методами исследования установлены их строение, характер связи лиганда с центральным атомом, термическая устойчивость, характер комплексообразования в растворах. Как показывает анализ литературных данных, координационные соединения с совместным содержанием H_3L и $M\text{-oBhd}$ не получены. Исходя из этого целью данной работы являлось установление условий синтеза биокоординационных соединений с содержанием H_3L и $M\text{-oBhd}$ следующего типа: $Me\text{-}M\text{-oBhd}\cdot HL\cdot nH_2O$, где $M = Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Ca, Cd$, $n=2-4$ и исследование синтезированных соединений разными методами.

С целью синтеза $Mg\text{-}M\text{-oBhd}\cdot HL\cdot 4H_2O$ смесь MgO , H_3L и $M\text{-oBhd}$ (1:1:1 мол. соотнош.) растворяли в минимальном количестве воды при нагревании и интенсивном перемешивании. Профильтрованный раствор оставляли при комнатной температуре. Через две недели раствор выпаривали на водяной бане; при выпаривании раствора начиналось выделение вещества белого цвета. При полном выпаривании получалось клейкообразное вещество, которое сушили над хлористым кальцием в эксикаторе, затем промывали спиртом, эфиром и сушили при комнатной температуре. Соединения $Mn\text{-}M\text{-oBhd}\cdot HL\cdot 4H_2O$ (светло-коричневое), $Zn\text{-}M\text{-oBhd}\cdot HL\cdot 2H_2O$ (белое),

Fe-M-oBId-III·2H₂O (темно-коричневое), Co-M-oBId-III·2H₂O (сиреневорозовое), Ni-M-oBId-III·2H₂O (светло-зеленое) получены в вышеописанным методом в водной среде при молярных соотношениях 1:1:1.

С целью синтеза Cu-M-oBId-III·4H₂O смесь Cu(CH₃COO)₂·H₂O, HCl и M-oBId (1:1:1 мол. соотн.) растворяли в минимальном количестве воды при нагревании и интенсивном перемешивании. Профильтрованный раствор выдерживали при комнатной температуре. Выделившееся через несколько дней темнокоричневое вещество промывали спиртом, эфиром и сушили при комнатной температуре.

С целью синтеза Ca(M-oBId)_{0,5}·H₂O смесь CaO, H₂O и M-oBId (1:1:1 мол.соотн.) растворяли в минимальном количестве диметилформамида при нагревании и интенсивном перемешивании. Профильтрованный раствор оставляли при комнатной температуре. Вскоре начиналось выделение порошкообразного вещества белого цвета, которое промывали спиртом, эфиром и сушили на воздухе. Аналогичным способом получено вещество Cd-M-oBId-III·2H₂O белого цвета.

Состав и индивидуальность синтезированных координационных соединений установлены методами микроэлементного анализа и измерением температуры плавления (табл. 1). Изучена качественная растворимость в воде, спирте и в ацетоне.

С целью установления характера связи металлы-M-oBId и мезоцианрат-иона были изучены ИК-спектры поглощения синтезированных комплексов координационных соединений. ИК-спектры поглощения (400-4000 см⁻¹) записывали на спектрофотометре Specord IR-75 с использованием таблеток исследуемых соединений. В области 3000-3600 см⁻¹ имеются широкие, сложные полосы, относящиеся к $\nu(\text{NH}_2)$ и $\nu(\text{OH})$. Сложный характер обусловлен наложением указанных полос поглощения метаоксибензоилгидразина, цианат-иона и воды, или образованием водородных связей между этими лигандами. В полосе поглощения около 1640 см⁻¹ присутствует интенсивная полоса поглощения, относящаяся к так называемой полосе "амид-I" (существенные валентные колебания связи C=O), что указывает на непосредственную связь атома кислорода карбонильной группы с атомом металла комплексообразователя. Полосы поглощения около 1600-1610 см⁻¹ и 1575-1580 см⁻¹ отнесены к $\delta(\text{NH}_2)$ метаоксибензоилгидразина, к валентным колебаниям, в которых существенно изменяется связь металл-азот, и металл-кислород, отнесены полосы около 520-570 см⁻¹ и 420-480 см⁻¹ соответственно.

Что касается цианат-иона, он содержит три C≡N и одну O-N группы, вероятно, этими функциональными группами можно осуществить координационную связь с металлом [6,7]. В ИК спектрах поглощения обнаружены валентные колебания недиссоциированной оксогруппы (3450 см⁻¹) и ряд частот соответствующих деформационных колебаний в области 1290-825 см⁻¹. В области 1750-1720 см⁻¹ полосы поглощения отнесены к валентным колебаниям недиссоциированных групп COOH, а интенсивные полосы поглощения около 1580 см⁻¹ и 1400-1320 см⁻¹ отнесены к

Результаты химических анализов и некоторые свойства координационных соединений

№	Соединение	Найдено, %				Вычислено, %				Растворимость			Температура плавления, °С
		Me	C	H	N	Me	C	H	N	в воде	в спирте	в ацетоне	
1	Mg-MeOEtH ₂ HL·4H ₂ O	5,84	35,8	4,96	6,02	5,47	35,6	5,02	6,34	+	+	-	170
2	Mn-MeOEtH ₂ HL·4H ₂ O	12,11	32,87	4,5	6,04	11,72	33,25	4,69	5,97	-	+	-	170
3	Zn-MeOEtH ₂ HL·2H ₂ O	14,11	34,76	3,49	5,94	14,67	35,20	4,06	6,32	+	+	-	170
4	Fe-MeOEtH ₂ HL·2H ₂ O	13,04	36,12	3,94	5,96	12,9	35,93	4,14	6,45	+	+	-	170
5	Co-MeOEtH ₂ IP·2H ₂ O	12,97	34,9	3,86	4,87	13,48	35,69	4,12	5,41	-	-	+	150
6	Ca-MeOEtH ₂ HL·4H ₂ O	12,96	31,87	4,2	6,91	13,37	32,59	4,6	5,83	-	+	+	130
7	Ni-MeOEtH ₂ HL·2H ₂ O	12,99	35,24	4,01	6,85	13,44	35,71	4,12	6,41	+	-	-	210
8	Ca-(MeOEtH ₂) ₂ HL·2H ₂ O	11,76	34,96	3,74	3,94	12,34	35,16	3,7	4,32	-	+	+	170
9	Ca-MeOEtH ₂ HL·2H ₂ O	23,14	32,14	3,84	5,21	22,8	31,76	3,66	5,71	-	-	-	130

vas и vs соответственно диссоциированных COO^- . Из анализа ИК-спектров поглощения можно заключить, что в исследуемых соединениях координация цитрат-иона с металлом осуществляется посредством трех карбоксильных групп.

С целью изучения термической устойчивости и последовательности процессов термолитиза проведено термографическое исследование некоторых полученных нами соединений на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик, Л. Эрдей в присутствии воздуха. Соединения $\text{Co-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg-M-оВНд-HL} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu-M-оВНд-HL} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ изучены в условиях $\text{TG-200 мг, } t=1000^\circ\text{C, DTA}=\text{DTG}=1/10$. Скорость нагрева образцов $\sim 10^\circ/\text{мин}$. Все термограммы характеризуются несколькими эндо- и экзоэффектами и соответствующими эффектами на кривой DTG.

Таблица 2

Результаты анализа дериватограмм координационных соединений

№	Соединение	t, °C	Убыль массы %		Уделяемый продукт мол	Твердый продукт разложения
			найдено	вычисл.		
1	$\text{Co-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	110	7,86	8,24	$2\text{H}_2\text{O}$	Co-M-оВНд-HL
		360	42,89	43,02	M-оВНд	Co-HL
		550	80,94	81,03	HL	Co_2O_3
2	$\text{Mg-M-оВНд-HL} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	115	8,15	8,04	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		150	15,96	16,45	$2\text{H}_2\text{O}$	Mg-M-оВНд-HL
		350	50,84	51,13	M-оВНд	Mg-HL
		680	90,14	90,87	HL	MgO
3	$\text{Ni-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	120	8,52	8,25	$2\text{H}_2\text{O}$	Ni-M-оВНд-HL
		380	42,79	43,04	M-оВНд	Ni-HL
		660	82,47	82,9	HL	NiO
4	$\text{Cu-M-оВНд-HL} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	120	8,64	8,25	$2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
		160	14,85	15,05	$2\text{H}_2\text{O}$	Cu-M-оВНд-HL
		400	47,14	46,81	M-оВНд	Cu-HL
		700	82,94	83,18	HL	CuO

Анализ термограммы $\text{Co-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показывает, что первому эндоэффекту (110°C) соответствует отщепление двух молекул воды (убыль массы 7,86%, вычислено -8,24%). При 220°C наблюдается эффект без убыли массы, что соответствует, вероятно, размыканию пятичленного цикла M-оВНд, удаление которого осуществляется при 360°C (убыль массы 42,89%, вычислено 43,02%). При 650°C окисляется цитрат-ион и конечным продуктом термолитиза является Co_2O_3 . Аналогично $\text{Co-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ протекает термолитиз координационных соединений $\text{Mg-M-оВНд-HL} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni-M-оВНд-HL} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu-M-оВНд-HL} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при соответствующих температурах (табл. 2). В частности, в пределах $115-160^\circ\text{C}$ при эндоэффектах отщепляются молекулы воды, следующему эффекту в пределах $350-400^\circ\text{C}$ соответствует окисление M-оВНд. А в пределах $650-700^\circ\text{C}$ на последнем эффекте происходит окисление цитрат-иона с конечным продуктом термолитиза, которому соответствует окись металла MeO. Таким образом,

можно заключить, что термоллиз всех исследованных соединений происходит ступенчато.



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

Поступило 17.11.2002

ბ. ცინცაძე, ი. ბეშკენაძე, ნ. ჯორჯოლიანი, ვ. ცაქიტაშვილი,
ლ. გოგუა, მ. თავბერიძე, ლ. მესტიაშვილი

ლითონის მჟავისა და მეტაოქსიბენზოილჰიდრაზონთან ლითონების სხვადასხვა ლიგანდის კოორდინაციული ნაერთების სინთეზი და კვლევა

რეზიუმე

დამუშავებულია სინთეზის მეთოდები და სინთეზირებულია სხვადასხვა კომპლექსნაერთები ზოგადი ფორმულით: $Me-M-oBHd \cdot HL \cdot nH_2O$, სადაც $M = Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, HL$ - ციტრატ იონი, $M-oBHd$ - მეტაოქსიბენზოილჰიდრაზონი, $n = 2+4$.

სინთეზირებული ნაერთების ინდივიდუალობა და შემადგენლობა დადგენილია მიკროელემენტური ანალიზის მეთოდით და ლღობის ტემპერატურის გაზომვით. თერმოგრაფიულ კვლევის საფუძველზე დადგენილია, რომ თერმოლიზის პროცესი მიმდინარეობს საფეხურებად და ყველა შემთხვევაში თერმოლიზის საბოლოო პროდუქტია ლითონის ოქსიდი.

ინფრაწითელი შთანთქმის სპექტრების შესწავლით დადგენილია $M-oBHd$ -ის და H_3L -კოორდინირების ხასიათი ლითონთან.

G. TSINTSADZE, I. BESHKENADZE, N. ZHORZHOLIANI,
M. TSKITISHVILI, I. GGGUA, M. TAVBERIDZE, N. MESTIASHVILI

SYNTHESIS AND STUDY OF DIFFERENT-LIGAND COMPLEXES OF METALS WITH CITRIC ACID AND METAOXYBENZOILHYDRASINE

Summary

Methods of synthesis have been studied and different-ligand complex compounds of general formula: $Me-M-oBHd \cdot HL \cdot nH_2O$, where $M = Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Ni, Cu, HL$ - citrat ion; $M-oBHd$ - metaoxybenzoilhydrasine, $n = 2+4$ have been synthesized.

Structure and individuality of synthesized compounds have been determined using microelementary analysis and measuring of melting temperature. Termographic study showed, that the process of thermolysis involves several stages and in all cases, final product of thermolysis is metal oxide.

Coordination type of $M-oBHd$ and H_3L with metal was determined using infra-red (IR)-spectra study.



1. ა. შველაშვილი, ა. ბეშქენაძე, ნ. მესტიამშვილი, ნ. ჯორჯოლიანი, მ. თავეროძე, ლ. გოგუა, თ. წუწუნავე. საქ. მეცნ. აკად. შრომები, 2001, ტ. 162, 2, 472-474.
2. ა. შველაშვილი, ა. ბეშქენაძე, ნ. მესტიამშვილი, ნ. ჯორჯოლიანი, მ. თავეროძე, ლ. გოგუა, თ. წუწუნავე. საქ. მეცნ. აკად. შრომები, 2000, ტ. 162, 2, 472-474.
3. A. E. Shvelashvili, N. A. Beskenadze, T. N. Sakvaridze. Авторское свидетельство №1616109. Заявка №4484488, 1990, 22 августа.
4. A. E. Shvelashvili, E. O. Varosashvili, G. B. Muminashvili, A. I. Sobolev, N. A. Beskenadze, M. A. Beridze. Координационная химия, 1990, т. 16, вып. 12, с. 1657-1660.
5. ა. შველაშვილი, ა. ბეშქენაძე, თ. სავჯარელიძე ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის 75 წლისთავისადმი. მატერიალი საერთაშორისო კონფერენცია ქიმიამი, მახსენებების თეზისები, 1994, 27-28.X, გვ. 16.
6. ა. შველაშვილი, ე. ზეკელაშვილი, თ. სავჯარელიძე, რ. სეხიძე საქ. მეცნ. აკად. შრომები, ქიმიის სერია, 2001, 27, 1-2, გვ. 25-27.
7. A. E. Shvelashvili, G. B. Muminashvili, V. K. Belskii, A. P. Kutelia, T. N. Sakvaridze, J. A. Tshberidze, M. I. Tavberidze. ЖИХ, 2001, 46, 6, с. 927-929.

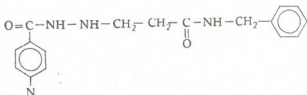


G. TSINI SADZE, M. TSKITISHVILI, N. ZHORZHOLIANI,
I. BESHKENADZE

COMPLEX COMPOUNDS OF TRANSITIVE METALS
WITH NIALAMID

Nialamid is an isonicotinic acid hydrazid derivative. It is a therapeutic agent that is used in psychiatry practice for depression and in the treatment of coronary artery disease. It is possible that the use of nialamid in the form of its complex compounds might be much more promising.

Complex compounds of nialamid (NdA) with metals are not studied in literature. The aim of our study was to investigate nialamid complex compounds with metals. Nialamid is a large ligand:



It is a polydentate, because its molecule contains several functional groups (2CO, 3NH and -N-) that can bind metal; i.e. Nialamid can be mono-, bi-, or tridentate. -NH-, -CO and -N- groups make 4 and 5 member cycles in the molecule.

Nialamid complex compounds with metals were formed by the following method:

Metal salts $MX_2 \cdot nH_2O$ were dissolved in 15 ml water and NdA was dissolved in 50 ml water with 1:2 ratio. Mixed solutions were stirred and evaporated in the water bath. The obtained glue like mass was treated with methanol and further evaporated. The final product was washed with methanol and dried out at room temperature.

The brutto formula was established by the element analysis: $M(NdA)_2X_2$ where $M=Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Zn, Cd$ and $X=Cl^-, NO_3^-, NCS^-, 1/2-SO_4^{2-}$. The synthesized compounds do not contain water. Some of the physical and chemical characteristics of the synthesized compounds have been studied. Melting temperature is in the range of 191-272°C and density is 1.23-1.57.

Using the derivatograph Q-1500 (Hungary, MOM company, P.Paulik, I. Paulik and I. Erdeis) [1] we carried out thermo-gravimetry study for the synthesized compounds.

We studied NdA, $CuSO_4 \cdot 2NdA$ and $Co(NCS)_2 \cdot 2NdA$ thermal gravity in the following conditions: $T=1000^\circ C$, $V=10^0/min$, $TG=100mg$, $G=97-98mg$. The study results are given in Table 1.





Thermal gravity results of compounds

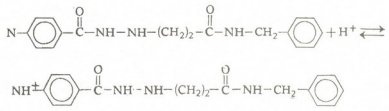
Compound	T°C	Molecular weight loss %		Detached product in moles	Degradation solid, end product	M% 51353010333	
		Found	Calculated			Found	Calculated
CuSO ₄ ·2NdA	80-150	Insignificant	-	-	-	-	-
	150	Fuse	-	-	-	-	-
	290	43.88	39.45	NdA	CuSO ₄ ·NdA	-	-
	400-550	80.61	79.90	2NdA	CuSO ₄	-	-
	630	88.78	89.48	SO ₂	CuO	78.50	80.00
Co(NCS) ₂ ·2NdA	70-130	Insignificant	-	-	-	-	-
	200	Fuse	-	-	-	-	-
	210	34.69	38.66	NdA	Co(NCS) ₂ ·NdA	-	-
	530	66.32	77.51	2NdA	Co(NCS) ₂	-	-
	600	98.80	90.55	2NCS	COO	76.35	78.65
NdA	60	-	-	-	-	-	-
	145	Fuse	-	-	-	-	-
	400-540	100	100	NdA	-	-	-



Since the complex compounds do not decrease in mass and do not melt within the range of 60-150°C, we assume that ligand and its compounds undergo intramolecular transformation that occurs with endothermic effects. Then complex compounds melt and undergo oxidation with exothermic effects (nialamid molecule detaches one by one). Metal oxides are final products of degradation.

We also studied the ability of nialamid to form complex compounds with metals in water solutions. A protonization constant (K_n) for nialamid was determined beforehand. For this reason 0.02 and 0.05 M/L nialamid water solution ($\mu = 0.05$ M/L [NaCl]) was titrated with 0.1 N HCl, $v=25$ ml, $t=25^\circ\text{C}$.

We determined a protonization constant, which is $K_n = 2.71 \cdot 10^{-3}$, by using the formulas described in [2]. Based on the meaning of K_n , it might be concluded that nialamid is a weak base and in weak acid area ($\text{pH}=3-4$) it might make less stable compounds. The ligand protonization can be expressed by the following equation:



We studied nialamid complex compounds with metals such as Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd by a pH potentiometer titration method. We found that

metal concentration was 0.02 M/L and the ligand concentration was 0.04 M/L (ratio 1:2). The water solution mixture was titrated with 0.1 N HCl. A total volume of solution was 25 ml, $t=25^\circ\text{C}$, $\mu=0.15$ M/L. pH was measured by pH meter with glass electrodes (pH-673 type).

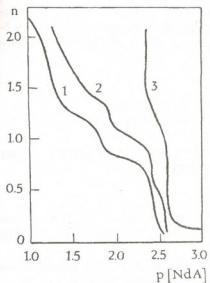


Fig. The function of formation of nialamid complex compounds with metals: 1 - Zn; 2 - Cd; 3 - Cu

We measured the consecutive steady constants of nialamid complex compounds by the Bearum method [3,4]. The average number (\bar{n}) and equation concentration of the ligand [NdA] was determined. Based on experimental data a production curve was constructed according to \bar{n} -p [NdA] coordinates. As shown in Fig. 1 $\bar{n}=2$. This indicates the likelihood of binding two molecules of nialamid to metal. Fig. 1 also shows that compounds in solutions are formed with 1:1 and 1:2 ratios. The consecutive steady constants are illustrated in Table 2.

pK	M						
	Cu	Ni	Co	Zn	Cd	Fe	Mn
pK ₁	2,628	2,555	2,412	2,394	2,287	2,238	2,211
pK ₂	2,343	2,268	2,165	1,807	1,780	1,597	1,5372

Table 2 shows that steady constants increase in the following order: Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Fe > Mn i.e. most steady compound is copper.

We constructed potentiometer titration curves according to pH-0.1 N HCl coordinates for the ligand alone as well as for the metal and the ligand mixture. Fig. shows that the mixture titration curve is lower than the free ligand titration curve on the diagram, which indicates that under given conditions complex compounds are formed.

Georgian Academy of Sciences

P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Received 07.10.2002

ბ. ცინცაძე, მ. ცკიტიშვილი, ნ. ჯორჯოლიანი, ი. ბეშკენაძე

გარდამავალ ლითონთა კომპლექსნაერთები ნიალამიდთან

რეზიუმე

სინთეზირებულია გარდამავალ ლითონთა (Cu, Co, Mn, Fe, Zn, Cd, Ni) კომპლექსნაერთები ნიალამიდთან საერთო ფორმულით $M(NdA)_2X_2$ ($X - Cl^-, NO_3^-, NCS^-, 1/2SO_4^{2-}$). შესწავლილია მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. ჩატარებულია პოტენციომეტრული კვლევა. შესწავლილია გარდამავალ ლითონებთან ნიალამიდის კომპლექსწარმოქმნა წყალხსნარებში. განსაზღვრულია მათი მდგრადობის მუდმივები.

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

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С НИАЛАМИДОМ

Резюме

Синтезированы комплексные соединения переходных металлов с ниаламидом общей формулой $M(NdA)_2X_2$ ($M - Cu, Co, Mn, Fe, Zn, Cd, Ni$; $X - Cl^-, NO_3^-, NCS^-, 1/2SO_4^{2-}$).

Изучены их некоторые физико-химические свойства. Приведены термографическое и pH-потенциометрическое исследования.

При изучении комплексообразования ниаламида с металлами в водных растворах в первую очередь определена константа ионизации (NdA).

По значениям K_n можно сказать, что ниаламид - слабое основание и соответственно, образующиеся в слабокислой среде соединения устойчивые.

Определены константы устойчивости вышеуказанных соединений. Их значения возрастают в следующем ряду металлов - $Cu > Ni > Co > Zn > Cd > Fe > Mn$, т.е. медь образует самое устойчивое соединение.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. გ. ცინცაძე, თ. მაჩალაძე, მ. კერესელიძე, ლ. სხირტლაძე, რ. კურტანიძე, ვ. ვარაზაშვილი, თ. ფაველენიშვილი, მ. ცარაბოვი. საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე, 1999, ტ. 25, 1-2, გვ. 32.
2. А. Альберт, Е. Сержент. Константы ионизации кислот и оснований, М.-Л.: Химия, 1964.
3. Я. Бьеррум. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: И. Л., 1961.
4. Я. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. Константы устойчивости комплексных соединений, М.: Изд. АН СССР, 1959.

УДК 543.30+543.5

Н. В. БОКУЧАВА, А. Г. СТРАДОМСКАЯ, Л. В. БОКУЧАВА

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (ПАУ) В ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЯХ

Лечебные грязи представляют собой сложный объект природной среды, методико-методологические исследования которого имеют свои специфические особенности по сравнению, например, с водами, почвами, донными отложениями и т.д. Эти особенности прежде всего заключаются в том, что грязи представляют собой многофазную систему, включающую широкое разнообразие органических и неорганических веществ, состав которых находится в тесной зависимости от условий их формирования и населяющей микрофлоры.

Учитывая большую роль органических веществ в механизме действия лечебных грязей, а также их слабую изученность, представлялось необходимым, прежде всего, изучить основной групповой состав органических компонентов. При этом особо интересна информация о наличии и происхождении в грязях веществ, содержание которых в природных объектах лимитируется нормами предельно допустимых концентраций (ПДК), в первую очередь наиболее распространенных и токсичных. Многие из них могут синтезироваться естественным путем и поступать в природную среду в результате антропогенной деятельности человека. К их числу относятся полициклические углеводороды.

Изучение этого класса соединений представляло особый интерес, поскольку полициклические ароматические углеводороды относятся к числу одних из наиболее распространенных и опасных веществ, многие из которых обладают повышенной токсичностью и даже канцерогенностью.

Анализ ПАУ был выполнен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Исследование проводили на жидкостном хроматографе фирмы "Янако", L-4000 W с колонкой с обращенной фазой C₁₈ типа ODS-T, применяя в качестве подвижной фазы смесь растворителей ацетонитрил-вода (9:1), скорость расхода которого была 0,6 мл/мин. Для детектирования и количественного учета ПАУ использовали ультрафиолетовый детектор, спектры снимали при $\lambda = 254$ нм. Для дополнительной идентификации пиков использовали люминесцентный детектор ($\lambda_{\text{возб.}} = 267$ нм, $\lambda_{\text{ном.}} = 408$ нм). Идентификацию ПАУ проводили по совпадению времени удерживания стандартов с временем удерживания ПАУ в исследуемых пробах. Появление пиков на хроматографах с одинаковым временем удерживания, фиксируемое одновременно при использовании люминесцентного и ультрафиолетового детекторов, служило гарантией наличия того или иного углеводорода в исследуемой пробе.

Градуировку прибора проводили по стандартам девяти наиболее распространенных ПАУ:



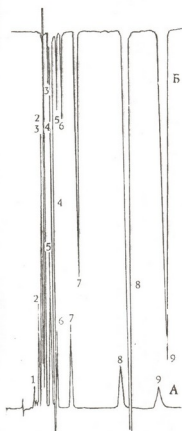
Нафталин - $C_{10}H_8$, Флуорен - $C_{13}H_{10}$

Антрацен - $C_{14}H_{10}$, Пирен - $C_{16}H_{10}$

Аценафтен - $C_{12}H_{10}$, Фенафтен - $C_{14}H_{10}$

Хризен - $C_{18}H_{12}$, 3-4-бензипирен - $C_{20}H_{12}$

3-метилхолоантрен



Вид градуировочного графика приведен на рис. 1.

Аценафтен и флуорен на хроматографе обнаруживались в виде одного пика.

Наряду с информацией об их качественном составе были получены данные, характеризующие их количественное содержание в лечебных грязях Грузии.

На хроматограммах исследуемых сопочных и иловых грязей Грузии было обнаружено по 18-25 пиков, принадлежащих ароматическим соединениям неизвестной природы (рис. 2-6). Но лишь некоторая часть была идентифицирована.

Характерно значительное преобладание ПАУ как по числу компонентов, так и по величинам их концентраций в сопочных грязях. Более высокие содержания характерны для грязей месторождений Ахтала, Восточная Кила-Купра и особенно Пховели, где в незначительных количествах был обнаружен метилхолоантрен. Как видно из таблицы, одним из наиболее распространенных и содержащихся в наибольших количествах является пирен, который обнаружен во всех сопочных и

Рис. 1. Вид хроматограммы разделения ПАУ методом ВЭЖХ с использованием ультрафиолетового (А) и люминисцентного (Б) детекторов

Анализ выполнен совместно с Н. В. Дейниченко

Результаты определения качественного и количественного содержания ПАУ в соломенных и иловых гранулах Гродно



Исследуемая проба	Общ. число найденных пиков		Политрициклическое ароматическое углеводороды								
	по УФ	по лон.	Нафталин, мкг/г сухой грам.	Σ ацидофенол ф.deriv., мкг/г	Фенантрин, мкг/г	Антрацен, мкг/г	Σ ДМБА флуорантон, мкг/г	Пирен, мкг/г	Хризен, мкг/г	3,4-бензо-антрац., мкг/г	3-метило-антрац., мкг/г
Соломенные гранулы											
Алесья	25	26	0,90	0,36	0,10	0,10	0,60	0,80	0,40	-	-
Центр-Котля-Кушпа	22	20-22	1,60	0,27	-	-	0,30	0,30	1,60	0,53	-
Польва	19	20-22	0,30	2,15	0,10	0,02	0,10	0,10	0,10	0,01	0,01
Полт.	22	20-22	0,30	6,70	0,10	-	0,40	0,30	6,30	0,10	-
Кляч-Бутра	22	20-22	0,30	1,90	0,10	-	0,40	0,20	0,50	-	-
Цыльва-Тобя	24	18-20	0,30	1,90	0,10	-	0,40	0,20	0,10	-	-
Белая	21	18-20	0,10	0,30	0,10	-	0,20	0,20	0,10	-	-
Тыльва-Таш											
Иловые гранулы											
Кушпа	22	20-24	0,30	0,60	-	-	0,10	0,10	-	-	-
Польва	9	12-14	-	0,20	-	-	-	-	-	0,10	-
Дыльва	25	24-26	-	-	-	-	0,10	-	0,10	-	-
Алесья	18	17-20	-	0,10	-	-	0,10	0,10	0,10	-	-

в ряде иловых грязей (Кумиси, Аскана).

Следует отметить, что пирен в количестве на порядок превышающих содержание других ПАУ [1], встречается часто во многих природных средах (бола, донные отложения и т.д.), не подверженных антропогенному влиянию, и наличие его в лечебных грязях дополнительно подтверждает возможность образования его биогенным путем.

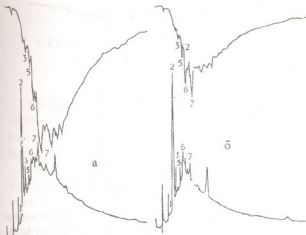


Рис. 2. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из сопочных грязей Полпой-Теби (а) и Восточная Кила-Купра (б)

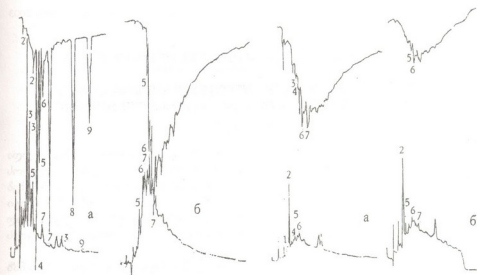


Рис. 3. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из сопочных грязей Пховели (а) и Центральная Кила-Купра (б)

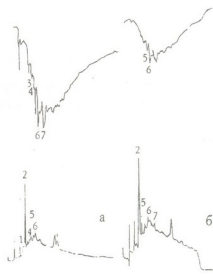


Рис. 4. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из сопочных грязей Ахтала (а) и Южная Тюльки-Тапа (б)

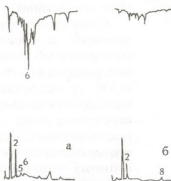


Рис. 5. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из грязей Кумиси (а) и Палеостоми (б)

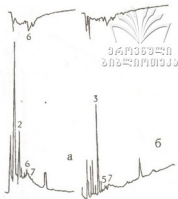


Рис. 6. Хроматограммы разделения ПАУ, выделенных из грязей Аскания (а) и Дманиси (б)

В целом, вероятно, иловые грязи оказывают более мягкое терапевтическое воздействие по сравнению с сопочными, в составе которых обнаружен ряд нормируемых и токсичных веществ ПАУ, бальнеологическая роль которых не выяснена.

Грузинский технический университет
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону

Поступило 20.01.2003

ბ. ბოკუჩავა, ა. სტრალომსკაია, ლ. ბოკუჩავა

პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების კომპონენტური შედგენილობა სამკურნალო ტალახებში

რეზიუმე

პოლიციკლური არომატული ნახშირწყალბადების ანალიზი შესრულდა მაღალი ეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის მეთოდით. საქართველოს სოკურ და ტბის სამკურნალო ტალახებში თვისობრივი შედგენილობის შესახებ ინფორმაციასთან ერთად, მიღებულია მონაცემები მათი რაოდენობრივი შედგენილობის შესახებ. სოკურ ტალახებში მათი რაოდენობა მნიშვნელოვნად ქარბობს, როგორც კომპონენტების რიცხვით, ასევე კონცენტრაციის მაჩვენებლებით ტბის ტალახებს.

მთლიანად, ალბათ ტბის ტალახებში ახდენენ ორგანიზმზე შედარებით ნაშემოქმედებას, ვიდრე სოკური, რომელთა შედგენილობაში აღმოჩენილია რიგ ნორმირებული და ტოქსიკური ნივთიერებები, რომელთა ბალნეოლოგიური როლი დაუდგენელია.

COMPOSITION MIXTURE OF MULTIRING AROMATIC
HYDROCARBONS (MAH) IN MEDICAL MUDS

Summary

Study of class of compounds is of special interest, because MAH belong to one of the most dangerous substances. Many of them have heightened toxicity and carcinogenicity. The analysis of MAH has been performed by high-performance liquid-expansion chromatography.

Along with the information on the qualitative composition of Georgian volcano and silt medical muds the data on their quantitative composition have been obtained. In volcano muds the quantity of these substances is much higher both in the number of components and concentration indices, than in silt muds.

As a whole, silt muds may have a softer therapeutic effect as compared to volcano muds, where a number of toxic MAH substances were revealed whose balneological effects have not been established yet.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Алексеева Т. А., Геппицкая Т. Д.* Спектрофотометрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеоиздат, 1981, с. 215.
2. *Страдомская А. Г., Пасленко Л. Ф.* Методика систематического группового определения нефтепродуктов в природных водах. В кн.: Методы анализа объектов окружающей среды. М.: Наука, 1983, с. 182-183.

УДК 543.3+543.5

Н. В. БОКУЧАВА, А. Г. СТРАДОМСКАЯ, Л. В. БОКУЧАВА

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КАЧЕСТВА СОПОЧНЫХ И ИЛОВЫХ ЛЕЧЕБНЫХ ГРЯЗЕЙ ГРУЗИИ

Лечебные грязи Грузии представлены, в основном, двумя генетическими группами: сопочными и иловыми.

В настоящее время используются лишь грязи месторождений Ахтала и Кумиси.

Одной из конечных задач данного исследования являлась систематизация изучаемых сопочных и иловых грязей Грузии в соответствии с существующей классификацией и оценка перспективности использования ряда малоэксплуатируемых или негронутых до настоящего времени месторождений, находящихся на территории республики, по аналогии их химического, минералогического, механического состава и физико-химических свойств с аналогичными параметрами грязей Ахтала и Кумиси, а также месторождений других регионов, бальнеологическая ценность которых бесспорно доказана.

Выполненные исследования по изучению природы функциональных групп, качественного состава широкого круга органических и неорганических веществ и количественного содержания основных компонентов, содержащихся в лечебных грязях Грузии, позволили дать более глубокую, дифференцированную их оценку с использованием новых дополнительных критериев [1].

Анализ данных по распределению в грязях нейтральных и кислых гидрофильных и гидрофобных веществ (табл. 1) и их компонентного состава выявил различия как внутри сопочных и иловых грязей, так и между этими группами. Они состоят в следующем:

- основную массу веществ исследуемых грязей составляют гуминовые вещества, нефтяные компоненты (для сопочных грязей) и соединения кислой природы (табл. 1).

В составе иловых грязей преобладают биологически активные гуминовые и фульвокислоты, на долю которых приходится 40-70% от общей суммы органических веществ. В сопочных грязях их содержание заметно ниже (20-35%), за исключением грязи месторождения Центральная Кила-Купра (44%). Соотношение между концентрациями гуминовых и фульвокислот ($C_{гк}/C_{фк}$) существенно отличается от наблюдаемых для поверхностных вод и составляет 0,5-1,2;

- для сопочных грязей характерно наличие значительных количеств нефтяных компонентов (до 20%), в составе которых присутствуют углеводороды, нейтральные и кислые смолы, асфальтены. Содержание

смолистых компонентов составляет 50 и более процентов. В иловых гязях нефтяные компоненты отсутствуют. Найденные в незначительных концентрациях (0,1-2 мг) углеводороды - биогенного происхождения.

Т а б л и ц а 1

Групповой состав основных органических компонентов в пелоидах Грузии (в абсолютных единицах и % и Сорг.)

№	Проба	Нефтяные компоненты (УВ+СМ+АС)		Гуминовые и фульвокислоты		Органические кислоты	
		мг/г	%/Сорг.	мг/г	%/Сорг.	мкг-экв/г	%/Сорг.
Сопочные гязи							
1	Ахтала	6,6	20	3,7	23	128	25
2	Пховели	3,5	11	3,9	26	104	20
3	Восточная Кила-Купра	3,9	5,5	6,3	35	105	16
4	Центральная Кила-Купра	16,8	20	28	44	524	25
5	Южная Тюльки-Тапа	8,5	17	5,5	22	134	15
6	Полпой-Теби	2,2	4,5	6,7	28	139	16
Иловые гязи							
7	Кумиси	2	5	13	60	100	14
8	Палеостоми	0,3	0,5	27	69	260	19
9	Дманиси	0,9	0,6	29	40	410	18
10	Аскана	0,1	0,5	0,6	56	30	10

- вещества кислой природы представлены, в основном, летучими и нелетучими жирными кислотами, предельными и непредельными окси-кетокислотами, для сопочных гязей - также кислыми смолистыми веществами. Состав и содержание их в сопочных и иловых гязях приблизительно одного порядка (100-500 мг-экв/г). Характерно наличие в сопочных гязях летучих органических кислот (масляная, пропионовая, уксусная, муравьиная), на долю которых приходится до 30%. Качественно методом ГЖХ-ХМС в образцах сопочных и иловых гязей был обнаружен широкий спектр высокомолекулярных жирных кислот - простагландинов (в основном с четным числом атомов углерода $C_{14}-C_{20}$), биологическая активность которых в настоящее время не вызывает сомнений.

Обращает особое внимание наличие среди специфических, ранее не исследуемых органических соединений, сложных органических эфиров, главным образом, дибутиловых и диоктиловых эфиров фталевой кислоты и полициклических углеводородов, в том числе и обладающих высокой токсичностью (нафталин, аценафтен, флуорен, фенантрен, метилхолантрен, пирен, хризен, 3,4-бензпирен). Последние, за исключением пирена, характерны только для сопочных гязей. По их суммарной концентрации исследуемые ПАУ сопочные гязи располагаются в следующем порядке: Южная Тюльки-Тапа (0,5 мкг/г), Восточная Кила-Купра (1,4 мкг/г), Полпой-Теби (1,5 мкг/г), Ахтала (2,6 мкг/г), Пховели

(2,9 мг/г), Центральная Кила-Купра (4,3 мг/г). Аналогичная тенденция отмечена и для эфиров фталевой кислоты, максимальные количества которых найдены в грязи месторождения Центральная Кила-Купра.

Исследования микроэлементного состава сопочных и иловых грязей выявили заметное сходство в компонентном составе элементов и количестве в распределении. Среди биологически активных элементов во всех исследуемых грязях найдены железо, кобальт, марганец, никель, йод, бром, цинк, медь. Характерно повсеместно наличие ранее не идентифицированных значительных количеств титана (0,1-0,6%), стронция (2-2.10-2%), рубидия (4,0.10-3-1,9.10-2), фармакологическое действие которых не выявлено. Установить какую-либо закономерность в количественном содержании и качественном составе микроэлементов сопочных и иловых грязей затруднительно. Можно отметить лишь более низкое содержание (и а порядок) йода и брома в иловых грязях.

Вышесказанное позволяет констатировать, что сравнительно близкий химический состав входящих в исследуемые грязи органических и неорганических соединений, многие из которых являются биологически активными, наряду с одинаковыми, традиционно используемыми для оценки их качества свойствами, обуславливают идентичность терапевтического эффекта сопочных и иловых грязей. Вместе с тем, очевидно, что интенсивность воздействия грязей различных месторождений на человеческий организм неодинакова.

Для сравнительной оценки качества исследуемых сопочных и иловых грязей по отношению к грязям Ахгала и Кумиси на основе идентичности величин абсолютных концентраций основных групп веществ и, в первую очередь, биологически активных (микроэлементы, гуминовые вещества, органические кислоты, нефтяные компоненты), а также по аналогии величин $C_{орг}$, $N_{орг}$, $P_{орг}$ был применен метод многомерных, евклидовых расстояний [1]. Суть метода заключается в следующем. Имеется M различных грязей. В каждой грязи определено N различных показателей органических и неорганических веществ. Имеем множество $\{X_{ij} | i=1 \div M, j=1 \div N\}$.

Считая, что первая ($i=1$) грязь является эталонной (для сопочных грязей - Ахгала, для иловых - Кумиси), остальные $M-1$ ($i=2, \dots, M$) грязи ранжируются с учетом близости их химического состава к соответствующему эталону.

Для того, чтобы влияние всех N показателей было равнозначным, производится нормировка в исходное множество наблюдений по формуле

$$X_{ij}^H = \frac{X_{ij}}{X_j}, i=1 \div M, j=1 \div N, \text{ где } \bar{X}_j = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M X_{ij}.$$

В качестве меры близости i -и j -й грязей берется евклидово расстояние: $S(i, j) = \sqrt{\sum_{k=1}^N (X_{ik}^H - X_{jk}^H)^2}$; тогда расстояние между эталонной ($i=1$) и



j -ий ($j=2 \div M$) грязью $S(l, j) = \sqrt{\sum_{k=1}^N (X_{lk}^H - X_{jk}^H)^2}$.

Ранжируя величины $S_{(l,j)}$ в порядке роста, получаем решение поставленной задачи.

Расчет был выполнен на ЭВМ ЕС-1033; программа написана на языке ПЛ/Л.

На основании проведенных расчетов установлено, что исследуемые по отношению к эталону грязи располагаются следующим образом:

- Сопочные: Ахтала - Их эвели - Восточная Кила-Купра,
- Полной-Теби - Южная Тюльки-Тапа,
- Центральная Кила-Купра.

Иловые: Кумиси - Палеостоми - Дманиси - Аскана,

Сравнивая в целом химический состав сопочных и иловых грязей, можно предположить, что иловые грязи оказывают более мягкое воздействие на человеческий организм. Наличие в составе сопочных грязей таких остротоксичных веществ, как полициклические углеводороды, а также нормируемых предельно допустимыми концентрациями смолистых нефтяных компонентов, эфиров, ароматических кислот, в частности дибутиловых и диоктиловых эфиров фталевой кислоты и их изомеров, может являться причиной побочных явлений при грязелечении. Однако этот вопрос требует проведения специальных исследований.

Грузинский технический университет
Гидрохимический институт, Ростов-на-Дону

Поступило 20.01.2003

ბ. ბოკუჩავა, ი. სტრატომოსკანია, ლ. ბოკუჩავა

**საბარტველოს სოკოპური და ტბის ტალახების ხარისხის
შედარებითი შეფასება**

რ ე ზ ი უ მ ე

ჩვენს მიერ გამოკვლეული არაექსპლოატირებული საბადოების ტალახების შედგენილობისა და თვისებების შედარება ექსპლოატაციაში მყოფ სამკურნალო ტალახების საბადოებთან (ახტალა, კუმისი) გეოლოგის საფუძველს ვივარაუდოთ, რომ ყველა მათგანი პერსპექტიულია სამკურნალო მიზნით გამოყენების თვალსაზრისით.

ევკლიდეს მრავალგანზომილებიანი მანძილების მეთოდით დადგენილია, რომ ძირითადი, უპირველესად, ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების იდენტურობის მიხედვით გამოსაკვლევი ტალახები უნდა განლაგდეს შემდეგი რიგით: სოკოპური ახტალა - ფხოველი - აღმოსავლეთი, კილა-კუპრა - პოლპოიტები - სამხრეთი, ტუღვი-ტაპა - ცენტრალური, კილა-კუპრა. ტბის: კუმისი - პალეოსტომი - დმანისი - ასკანა.

* Расчет выполнен А. А. Акави ом



GEORGIAN VOLCANO AND LAKE MUD FORMULATIONS AND ITS COMPARATIVE ANALYSIS

სიბუჩქისფერნი

Summary

On the basis on our research of non-explored mud formulas and their comparison with already explored medical mud formulas (Akhtala, Kumis) it can be claimed, that all of them are promising for application in medicine.

We used the multi-measure distance method of Euclidis and determined, that according to the identity of main, first of all biologically active combinations, the studied mud formulas should be lined-up in the following order: volcano mud: Akhtala - Pkhoveli - East; Kila-Kupra - Polpoi-Tebi - South; Tulki-Tapa - Central; Kila-Kupra. Lake: Kumis - Paleostom - Dmanisi - Askana.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Бокучава Н. В.* Автореф. канд. дис. Ростов-на Дону, 1987, 148-157.

შპს 545.4.546.711

ბ.სუპატაშვილი, ჯ. ბრიგალაშვილი, ს. მამულა, ე. კაკაბაძე

მანგანუმის (II) ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული განსაზღვრა ლვინოვში 4-(2-პირიდინილზო)-რეზორცინით და დიფენილგუანიდით

ღვინოროთული შემადგენლობის პროდუქტია. მის ხარისხს სხვა პროდუქტებთან ერთად განსაზღვრავს მიკროელემენტების, მათ შორის მანგანუმის (II) შემცველობა. ლიტერატურის მონაცემებით Mn(II) კონცენტრაცია ღვინოებში 0,2-10 მგ/ლ ფარგლებში იცვლება [1]. ჩვენი გამოკვლევების მიზანს შეადგენდა შეგვეშუშავებინა ღვინოებში Mn(II)-ის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული განსაზღვრის მეთოდიკა 4-(2-პირიდინილზო)-რეზორცინის (პარ-ის) და დიფენილგუანიდის (დფგ-ის) გამოყენებით.

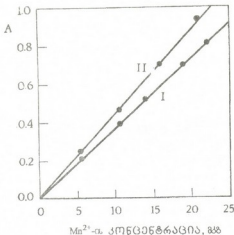
Mn(II) ტუტე გარემოში პარ-თან წარმოქმნის წყალში ხსნად, ორგანული გამხსნელებით არაექსტრაგირებად მოწითალო-ნარინჯისფერ კომპლექსს [2,3], რომელიც იშვიათად გამოიყენება Mn(II)-ის განსაზღვრისათვის, მისი ნაკლებსელექტიურობის გამო. ჩვენს მიერ დადგენილი იქნა, რომ კომპლექსი ექსტრაგირდება დიფენილგუანიდინის თანაობისას pH=9,0-9,5. ამ დროს დაახლოებით 1,5-ჯერ იზრდება განსაზღვრის მგრძობიარობა და სელექტიურობა.

წინასწარობის გადანაცვლების და მოლურ-თანაფარდობათა მეთოდებით დადგენილი იქნა ექსტრაგირებადი ასოციატის შემადგენლობა თანაფარდობებით Mn:პარ:დფგ=1:2:2; ქლოროფორმიან ექსტრაქტთა შეფერვის ინტენსიობა მდგრადია 24 საათის განმავლობაში. შთანთქმის მოლური კოეფიციენტი $\epsilon=3,0 \cdot 10^4$; $\lambda_{\max}=515-520$ ნმ. ასოციატის შეფერვის ინტენსიობა ემორჩილება შუქ-შთანთქმის კანონებს 0,2-3,0 მკგ/მლ Mn(II) კონცენტრაციის ზღვრებში. განსაზღვრას ხელს არ უშლის: Pb(II), Mg, Al, In(III); ხოლო Ni(II), Co(II), Zn და Cd < 250 მკგ/მლ; Cl^- , $B_4O_7^{2-}$, SCN^- , $S_2O_3^{2-}$ < 2 M, SO_4^{2-} < 1,5 M, CN^- < 0,25 M; ხელს უშლის Fe(III), Cu(II), F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , EDTA > 0,2 M, თიოზარდოვანა, ლიმონის, ასკორბინის და მჟაუნის მჟაეები.

ცნობილია, რომ ღვინო საკმაო რაოდენობით შეიცავს Fe(III) და Cu(II). ჩვენს მიერ დადგენილი იქნა, რომ $Cu < 150$ მკგ ინიღბება < 0,25 M ციანიდით, $Fe(III) < 100$ მკგ-EDTA-თი, რომლის ოპტიმალური რაოდენობა წინასწარი გატიტრებით უნდა იქნას დადგენილი SCN^- -ის თანაობისას. დიდი რაოდენობა > 200-300 მკგ Fe(III) და Cu(II)-ის დასაცილებლად შეიძლება გამოყენებული იქნას იგივე სისტემა Mn-პარ-დფგ pH=6,0-6,5.

ამრიგად, შემუშავებული იქნა მანგანუმის(II) განსაზღვრის კომბინირებული ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული მეთოდიკის ორი ვარიანტი.

1 ვარიანტი. საანალიზო ხსნარს, რომელიც შეიცავს 100 მკგ-ზე მეტ Fe(III) და Cu(II) უმატებენ 2% დიფენილგუანიდინის მარილმჟაეა ხსნარს, 2 მლ 0,1 M NaOH-ს (pH=6,0-6,5), 1 მლ 0,1% პარ-ის წყალხსნარს. ხსნარის მოცულობა მიჰყავთ 10 მლ-მდე და უმატებენ 10 მლ ქლოროფორმს. ერთწუთიანი ექსტრაქციის



ნახ. 1. მანგანუმის განსაზღვრის საკალიბრო გრაფიკი

200 მკგ Fe(III) და Cu(II) და შემდგომ მეთოდის მიხედვით (ნახ. 1, მრუდი I).

ვარიანტი II. მანგანუმის (II) პირდაპირი ექსტრაქციულ-ფოტომეტრიული განსაზღვრა, როცა Fe(II) და Cu(II) კონცენტრაცია ნაკლებია 100 მკგ.

საანალიზო ხსნარს უმატებენ 0,5 M HCl, 1 მლ 5%-იან კალიუმის როდანიდის ხსნარს და ტიტრავენ 0,1 M EDTA-თი წითელი ფერის გაქრობამდე; შემდეგ ხსნარს ანეიტრალებენ 4% NaOH-ის ხსნარით pH=6,0-7,0 და Mn(II) საზღვრავენ როგორც ალწერილია I ვარიანტში (ორჯერადი ექსტრაქციის შემდეგ მსვლელობით). Mn(II) კონცენტრაციის დასადგენად იყენებენ საკალიბრო გრაფიკს (ნახ. 1, მრუდი II). II ვარიანტის სერიამში, პირველისაგან განსხვავებით საანალიზო ხსნარში შეტანილია Fe(II) და Cu(II)-ის 100 მკგ.

ღვინის სინჯებს 200 მლ-ის რაოდენობით ვაორთქლებდით ქიმიურ ქიქებში წყლის აბაზანაზე 5 მლ-მდე; შემდეგ გადაგვქონდა კვარცის ჯამებში და ფრთხილად ვაშრობდით. მიღებულ შშრალ ნაშთს ვანაცრებდით ელექტროლუმში 450-500°C გაუფერულებამდე [6]. ნაშთს ვხსნიდით 25% გოგირდმჟავაში, ვფილტრავდით თეთრზოლიან ფილტრის ქაღალდში, 4-5 ჯერ ვრეცხავდით ბიდესტილატით; გადავქონდა 50 მლ-იან გამოზომ კოლბაში და ვავსებდით ბიდესტილატით ქდემდე. ალიქვოტურ ნაწილში ვსაზღვრავდით მანგანუმს (II), როგორც ზემოთ აღწერილი მეთოდის მიხედვით (I და II ვარიანტები), ისე კლასიკური პერიოდატური მეთოდით [2-4]. ღვინის ზოგიერთ სინჯში Mn(II) ვსაზღვრავდით აგრეთვე დამატების მეთოდით. განსაზღვრის შედეგები მოცემულია ცხრილში 1. შედეგების სტატისტიკურად დამუშავების მონაცემები იხ. ცხრილში 2.

მოწოდებული და კლასიკურ-პერიოდატული მეთოდების მანგანუმის (II) განსაზღვრის შედეგებს შორის სხვაობა შეადგენს 3%. მოწოდებული მეთოდი გამოირჩევა მგრძობიარობით, სელექტიურობით და სისწრაფით (არ საჭიროებს Cl⁻ მოცილებისათვის საჭიროაქვრაციების ჩატარებას, ვინაიდან ჩვენს შემთხვევაში იგი ხელს არ უშლის Mn(II)-ის განსაზღვრას).

უმატებენ იგივე რაოდენობით რეაქტივებს და კვლავ აექსტრაგირებენ 10 მლ ქლოროფორმით. ექსტრაქციის შემდეგ წყალფაზაში შეაქვთ 2% 2 მლ დიფენილგუანიდინის ხსნარი, 1 მლ 0,1% პარ-ი, 5 მლ 0,01 M ნატრიუმის ბორაქსი (pH=9,0-9,2) და კვლავ აექსტრაგირებენ 10 მლ ქლოროფორმით 1 წუთის განმავლობაში. ქლოროფორმიანი ექსტრაქტის ოპტიკურ სიმკვრივეს ზომავენ ფოტოელექტროკოლორიმეტრზე (ФЭК-56M), N6 შუქფილტრის და I=1,0 სმ კიუვეტის გამოყენებით.

Mn(II)-ის კონცენტრაციას ადგენენ საკალიბრო გრაფიკით, რომელიც აგებულია შემდეგი მსვლელობის თანახმად: საანალიზო ხსნარების სერიებში შეაქვთ 0-25 მკგ/მლ Mn(II), თითოეულს უმატებენ განსაზღვრას ახდენენ ზემოთ აღწერილი

ღვინო	Mn(II), მგ/ლ			
	პერიოდატით	I ვარიანტი	II ვარიანტი	
			პირდაპირი	დამატების მეთოდით
წინანდალი 1995 წ.	0,30	0,29	0,27	0,28
წინანდალი 1996 წ.	0,36	0,35	0,35	0,36
რქაწითელი ძველი	0,07	0,066	0,068	0,07
რქაწითელი 1998 წ.	0,77	0,76	0,77	-
სუფრის თეთრი (ხაშური)	0,05	0,048	-	-
სუფრის მშრალი (ლილო)	1,17	0,168	0,166	-

ცხრილი 2

განსაზღვრის შედეგების სტატისტიკურად დამუშავების მონაცემები

N	x	n	\bar{x}	$\bar{x} - x$	$S = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
1	0,07	5	0,068	0,002	0,018
2	0,068			0,000	0,002
3	0,067			0,001	
4	0,070			0,002	
5	0,066			0,002	

თბილისის ივ. ჯავახიშვილის სახელობის
 სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შემოსულია 11.01.2000

Г. Д. СУПАТАШВИЛИ, К. И. ГРИГАЛАШВИЛИ, С. Г. МАМУЛИА,
 Б. Г. КАКАБАДЗЕ

**ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 Mn(II) В ВИНАХ С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)-РЕЗОРЦИНОМ
 И ДИФЕНИЛГУАНИДИНОМ**

Резюме

Марганец (II) с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) и дифенилгуанидином (ДФГ) образует ассоциат оранжевого цвета, который количественно экстрагируется хлороформом при pH 9,0-9,5. Mn(II):ПАР:ДФГ=1:2:2. Интенсивность окраски хлороформных экстрактов подчиняется закону светопоглощения при концентрации. Установлено, что в щелочной среде образуется ассоциат, соответ-

вующий составу: Mn(II) 0,2-3,0 мкг/мл; окраска устойчива в течение 24 ч. Молярный коэффициент поглощения $\epsilon=2,7 \cdot 10^4$, $\lambda_{\max}=515-520$ нм.

Изучено влияние посторонних ионов и отделение их от марганца (II). Разработаны два варианта комбинированного экстракционно-фотометрического метода определения Mn(II) в винах.

Предложенные методики характеризуются чувствительностью, селективностью и быстротой.

G. SUPATASHVILI, K. GRIGALASHVILI, S. MAMULIA,
E. KAKABADZE

DEFINITION OF MANGANESE IN WINE BY EXTRACTED PHOTOMETRIC METHOD WITH 4-(2-PYRIDYLAZO)-RESORCINOL AND DIPHENYLGUANIDINE

Summary

Manganese (II) in the alkaline medium with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (H_2R) and (diphenylguanidine (Am) produces an orange associate which is extracted quantitatively with pH 9,0-9,5.

It is asserted that during the alkalization the produced associate content corresponds to the following composition: Mn:H₂R:Am=1:2:2. The colouring intensity of the chloroform extract depends on light absorptivity within the concentration limits of Mn(II) 0,22-3,0 mkg/ml; the colouring is steady during 24 hours. The molar absorptivity is $\epsilon=2,7 \cdot 10^4$, $\lambda_{\max}=515-520$ nm.

The influence of foreign ions and possibilities of their separation from Manganese (II) have been studied.

Two variants of the combined extracted photometric method of Manganese (II) definition in wines have been worked out.

The suggested method is characterised by sensitivity, selectivity and quickness.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. Книжковский Э.Н., Скирихина И.М. Химия вина, М.: Пищевая промышленность, 1976, 26.
2. Лаврухина Л.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974, 62-159.
3. Nagarkar S. G., Eshawar M.C. РЖ. Хим., 1976, 195, 153.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1970, 230-239.
5. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982, 304, 2 4.
6. Лаиси А. Анализ продуктов винограда. Тбилиси: Техника და შრომა, 1955, 14-22.

вующий составу: Mn(II) 0,2-3,0 мкг/мл; окраска устойчива в течение 24 ч. Молярный коэффициент поглощения $\epsilon=2,7 \cdot 10^4$, $\lambda_{\max}=515-520$ нм.

Изучено влияние посторонних ионов и отделение их от марганца (II). Разработаны два варианта комбинированного экстракционно-фотометрического метода определения Mn(II) в винах.

Предложенные методики характеризуются чувствительностью, селективностью и быстротой.

G. SUPATASHVILI, K. GRIGALASHVILI, S. MAMULIA,
E. KAKABADZE

DEFINITION OF MANGANESE IN WINE BY EXTRACTED PHOTOMETRIC METHOD WITH 4-(2-PYRIDYLAZO)-RESORCINOL AND DIPHENYLGUANIDINE

Summary

Manganese (II) in the alkaline medium with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol (H_2R) and (diphenylguanidine (Am) produces an orange associate which is extracted quantitatively with pH 9,0-9,5.

It is asserted that during the alkalization the produced associate content corresponds to the following composition: Mn:H₂R:Am=1:2:2. The colouring intensity of the chloroform extract depends on light absorptivity within the concentration limits of Mn(II) 0,22-3,0 mkg/ml; the colouring is steady during 24 hours. The molar absorptivity is $\epsilon=2,7 \cdot 10^4$, $\lambda_{\max}=515-520$ nm.

The influence of foreign ions and possibilities of their separation from Manganese (II) have been studied.

Two variants of the combined extracted photometric method of Manganese (II) definition in wines have been worked out.

The suggested method is characterised by sensitivity, selectivity and quickness.

ლიტერატურა - REFERENCES

1. Кишковский Э.Н., Скирихина И.М. Химия вина, М.: Пищевая промышленность, 1976, 26.
2. Лаврухина Л.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974, 62-159.
3. Nagarkar S. G., Eshavar M.C. РЖ. Хим., 1976, 195, 153.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1970, 230-239.
5. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982, 304, 2-4.
6. Лаиси А. Анализ продуктов винограда. Тбилиси: Техника და პრომო, 1955, 14-22.



УДК 661.886

Р. Д. ГИГАУРИ, К. Д. РУХАЯ, М. В. КИКАЛИШВИЛИ,
М. А. ГАХУТИШВИЛИ, Н. З. РОБАКИДЗЕ

О ПРОДУКТАХ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА СУРЬМЫ (III) ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Сурьма - национальное богатство нашей страны [1]. Очевидно, разработка интенсивных технологий получения металлической сурьмы и ее соединений на базе сурьмяного блеска (местной руды) актуальна для грузинских химиков и технологов. Окислительно-восстановительный обжиг этих минеральных концентратов, который протекает, как правило, при высокой температуре и постоянной подаче воздуха, приводит к образованию оксида сурьмы (III) [2]. Металлическая сурьма и почти все сурьмасодержащие продукты в действительности являются продуктами непосредственного восстановления оксида сурьмы (III). И тем не менее, возможность использования последнего в качестве исходного сырья для получения весьма разнообразных соединений не исчерпана. Его такое разнообразие в химическом поведении обусловлено в кислотно-основных реакциях степенью окисления (+3) этого элемента [3,4]. В связи с этим, для оксида сурьмы (III) характерны:

- 1) реакции, при которых окислительное число сурьмы уменьшается;
- 2) реакции с сохранением или изменением связи Sb-O без изменения валентности этого элемента;
- 3) реакции, при которых окислительное число сурьмы увеличивается.

В настоящей работе мы попытались исследовать возможность окисления оксида сурьмы (III) элементной серой в щелочной среде.

Актуальность этой проблемы обусловлена не только тем, что эта реакция до сегодняшнего дня основательно ни кем не исследована, но и тем, что создастся возможность одновременного получения сурьмасодержащих соединений, имеющих большое практическое значение. Так, из сурьма-сера-содержащих соединений тетрагидроарсенаты (V) щелочных металлов принадлежат к тем немногочисленным анионным соединениям, которые легко растворяются в воде [5]. И, наоборот, оксоантимонаты (V), в том числе и металлов первой главной группы Периодической системы, характеризуются практической нерастворимостью, в результате чего они были признаны рядом авторов [6,7] в качестве весовой формы для определения сурьмы.

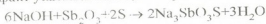
Таким образом, объектами исследования и, следовательно, в качестве исходного материала служили оксид сурьмы(III) квалификации "ч", сера - марки "хч" и 10 N раствор едкого натра, в среде которого и проводили окислительно-восстановительные реакции.

Поскольку эквивалент оксида сурьмы в кислотно-основных реакциях составляет 6, Sb_2O_3 и едкий натр для реакции брали, как правило, с молярным соотношением 1:6. Зная, что один моль белого мышьяка в щелочной среде окисляет 2 моля серы по реакции [8, 9]:



в начале наших исследований для реакции Sb_2O_3 и S брали с молярным соотношением 1:2.

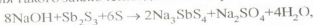
Однако выяснилось, что в результате реакции осаждается в виде твердой фазы однородная смесь разных продуктов замещения в оксоантимонатах кислорода серой, разделение которых оказалось невозможным обычными методами очистки (перекристаллизация, пересаживание и т.п.) [10]. Этот факт указывал на то, что кроме основного процесса



протекали последовательные реакции, протекающие с образованием других возможных тиоантимонатов (V) натрия. Чтобы сместить равновесие вправо и тем самым увеличить степень замещения кислорода серой в антимонатах, далее для реакции оксид сурьмы (III) и элементную серу брали молярными соотношениями 1:6; 1:8 и 1:10. Ожидали, что, например, в последнем случае протекала бы реакция:



Повод для такого заключения давала нам реакция:



которая была исследована еще в двадцатые годы XIX века [11] и была усовершенствована только в 70-тые годы прошлого столетия [12]. Однако выяснилось, что основная масса оксида сурьмы (III) переходит не в состав тетраиоантимоната (V) натрия - последняя является хорошо растворимым веществом в воде - а остается в виде твердой фазы. Анализ последней показал, что она в действительности представляет собой метаантимонат (V) натрия состава $NaSbO_3 \cdot 3,5H_2O$.

Следует, однако, подчеркнуть, что такие же результаты достигаются и при применении окислителя и восстановителя в вышеприведенных молярных соотношениях, во всех случаях в качестве нерастворимого вещества осаждается $NaSbO_3 \cdot 3,5H_2O$, а в растворе нам не удалось обнаружить сульфат-ионы.

При обработке фильтрата кислотами (HCl , H_2SO_4) получается пентасульфид дисурьмы с высоким выходом, загрязненный элементарной серой. Образование Sb_2S_5 объясняется превращением тетраиоантимоната (V) по реакции:

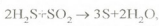


Что касается элементарной серы, загрязняющей сульфид сурьмы (V), то ее образование можно объяснить или частичным разложением пентасульфида [13]

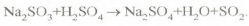




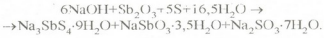
или окислительно-восстановительной реакцией между сероводородом и сернистым газом [14]:



или обоими процессами одновременно, при обработке кислотой фильтрата замечается выделение не только H_2S , но и SO_2 . Этот факт косвенно подтверждает существование сульфита натрия в растворе-фильтрате:



Принимая во внимание вышеизложенное, можно заключить, что продуктами окисления оксида сурьмы (III) серой в среде едкого натра являются тетраиоантимонат (V) натрия, метаантимонат (V) и сульфит (IV) натрия. Тогда основная реакция получает вид:



Для понимания сущности этой окислительно-восстановительной реакции приводим конкретные примеры эксперимента:

Пример 1. В 250 мл колбу со шлифом вносят 60 мл 10 N едкого натра, к нему при интенсивном перемешивании (магнитная мешалка) добавляют смесь из 29,15 г оксида сурьмы (III) и 16,0 г хорошо измельченной серы. Реакция сильно экзотермическая. Когда бурная стадия реакции закончится (на что уходит 10-20 минут), продолжают нагревание при 90-100⁰С и перемешивание в течение 3 ч. Время от времени к содержимому колбы добавляют горячую дистиллированную воду, пока общий объем суспензии не достигнет 100-110 мл. По охлаждению реакцию массу фильтруют, фильтрат хранят для дальнейшего исследования.

Порошкообразное вещество на фильтре тщательно промывают дистиллированной водой, и сушат на воздухе до постоянной массы. Получают 25,6 г метаантимоната (V) натрия, что составляет почти 100% от теоретического.

Найдено, %: Sb 47,41; H₂O 24,65. NaSbO₃·3,5H₂O.

Вычислено, %: Sb 47,60; H₂O 24,63.

Из объединенного фильтрата пентасульфид дисурьмы получают по методике [15]. Для этой цели его 2 раза разбавляют дистиллированной водой и осторожно, по каплям, добавляют к 4-5%-ной серной кислоте при перемешивании, охлаждении (ледяная вода); кислота для реакции берется на 20-25% больше по сравнению с теоретическим. Когда выделение H₂S прекратится, колбу закрывают пробкой и оставляют в темноте на ночь. На другой день содержимое колбы фильтруют, тщательно промывают водой, 1%-ным раствором бикарбоната натрия, а затем вновь промывают водой и сушат в вакуум-экзекаторе над пептаоксидом фосфора. Получают 14,34 г пентасульфида дисурьмы в виде ярко красного вещества, что составляет 71,9% от теоретического.

Найдено, %: Sb 60,51; S 39,22. Sb₂S₅.

Вычислено, %: Sb 60,30; S 39,62.

Образование Sb₂S₅ из фильтрата объясняется, по-видимому, протеканием реакции [15]: 2Na₃SbS₄ + 3H₂SO₄ → 3Na₂SO₄ + 3H₂S↑ + (Sb₂S₄ + S)↓.

То, что пентасульфиду дисурьмы сопутствует элементарная сера, подтверждается и экспериментально - обработкой полученного сульфида сурьмы (V) сухим бензолом; содержание сурьмы в рафинате заметно повышается, тогда как серы уменьшается, что объясняется растворимостью последней в этом растворителе.

Пример 2. Из 14,6 г Sb_2O_3 , 8,0 г пудрообразной серы и 30 мл 10 N раствора гидроксида натрия в вышеописанных условиях были получены 12,9 г $NaSbO_3 \cdot 3,5H_2O$ (выход - количественный) и 6,39 г пентасульфида дисурьмы, что составляет 63,3% от теоретического.

Количественно сурьму определяли по методу Эвинса [16], а серу - весовым методом [17].

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили

Поступило 17.03.2003

რ. ბიბაური, კ. რუხაია, მ. კიკალიშვილი,
მ. გაკუტიშვილი, ნ. რობაკიძე

ელემენტური გოგირდით სურმის (III) ოქსიდის დაჟანგვის პროდუქტები ტუტე ბარემოში

რეზიუმე

შესწავლილია სურმის (III) ოქსიდის დაჟანგვის შესაძლებლობა ელემენტური გოგირდით ნატრიუმის ტუტის გარემოში. სარეაქციოდ მორეაგირე ნივთიერებები აღებულია მოლური თანაფარდობით: $NaOH:Sb_2O_3:S = 6:1:5$. ნაჩვენებია, რომ რეაქციის შედეგად მიიღება $NaSbO_3 \cdot 3,5H_2O$ - თიქმის რაოდენობრივი გამოსავლიანობით (მყარი ფაზა) და $NaSbS_4 \cdot 9H_2O$ გახსნილ მდგომარეობაში. მოტანილია რეაქციის მიმდინარეობის სააღბათო სქემა.

R. GIGAURI, K. RUKHAIA, V. KIKALISHVILI,
M. GACKHUTISHVILI, N. ROBAKIDZE

OXIDATION PRODUCTS OF ANTIMONY (III) OXIDE UNDER THE ACTION OF ELEMENTAL SULPHUR IN THE ALKALINE MEDIUM

Summary

A possibility of oxidation of antimony (III) oxide by elemental sulphur in the sodium hydroxide medium is studied. For the reaction the reacting substances were taken in the following ratio: $NaOH:Sb_2O_3:S = 6:1:5$.

It is shown that the reaction product - $NaSbO_3 \cdot 3,5H_2O$ - was obtained with nearly quantitative yield (solid phase) and $NaSbS_4 \cdot 9H_2O$ - in soluble condition. A probable scheme of the course of the reaction is given.



1. Минеральные ресурсы Грузинской ССР. Под общей редакцией С. А. Годабрелидзе. Тифлис: Техника и прома, 1933, с. 967-976.
2. Э. И. Меркин, Т. В. Русакова, С. М. Мельников, Д. Т. Кочергина. Зарубежная практика переработки сурьмяных руд. М.: Цветметинформация, 1972.
3. Comptes rendes XXV Conference Cortina d' Ampezzo, 30 June - 8 July, 1969. JURAS, 1970.
4. А. А. Немодрук. Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. с. 7-17.
5. Справочник химика, т. II, М.-Л.: Химия, 1965, с. 142.
6. Ю. В. Яковлев, Н. Н. Догадкин. Сб.: Методы анализа веществ высокой чистоты. М.: Наука, 1965, с. 162.
7. Н. Rose. Handbuch der analitischen chemie. Bd 6. Leipzig, Springer, 1867, S.288.
8. M.Schmidt, R.R.Wagezle. Z.Anorg. Allgem. Chem. 1964. Bd. 330, S.48.
9. Руководство по неорганическому синтезу (Редактор Г.Брауэр. Перевод с немецкого), т. 2, М.: Мир, 1985, с.627.
10. Т. Т. Девярых, Ю. Е. Эллиев. Глубокая очистка веществ. М.: Наука, 1974.
11. Schlippe C. F., V. Schweigggers J.F. Chem. U. Physik. 1921. Bd. 33, S. 320.
12. Jander J., Blasius E. Einfuhfung in das anorg. chem. Praktikum, Hirzel, Stutgart, 1970, S.425.
13. Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Порецкая. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975, 220 с.
14. Н. Л. Глинка. Общая химия. Л.: Химия, 1983, с. 373.
15. ბ. ბორნემანი. არაორგანული პრეპარატები. თბილისი: თსუ, 1952, გვ. 238-239.
16. Р. Х. Фрейдлина. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1945, с. 164.
17. Г. Шарло. Методы аналитической химии. М.: Химия, 1965.

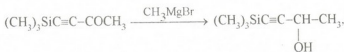
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541,64:547,1'.108

Н. И. ЦОМАЯ, Л. Д. ЛЕЖАВА, Т. В. ЧОГОВАДЗЕ,
Э. Л. КОТРИКАДZE, Ц. В. КАКУЛИЯ, Г. А. НОГАЙДЕЛИ

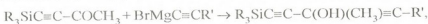
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЙ-
И ГЕРМАНИЙАЦЕТИЛЕНОВЫХ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ
С МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Кремнийацетиленовые альдегиды и кетоны, подобно органическим аналогам, вступают в реакцию с магнийорганическими производными. Так, например, реакция 4-триметилсилилбутин-3-она-2 [1,2] с магний-*o*-дметилом приводит к получению спиртов:



один из которых 4-триметилсилилбутин-3-ол-2 был синтезирован [3] взаимодействием триметилхлорсилана с магнийпроизводными метилэтилкарбинола.

При взаимодействии кремнийацетиленовых кетонов с винилэтилмагнийбромидом образуются спирты, а с магнийбромфенилацетиленом – кремнийорганические диацетиленовые спирты с изолированными тройными связями [1, 4]:



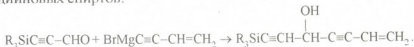
где $R = CH_3, C_2H_5$; $R' = C_6H_5, CH=CH_2$.

Строение полученных спиртов и гликолей подтверждено авторами некоторыми химическими методами (синтез соответствующих ацеталей реакцией с винилбутиловым эфиром) и физическими методами.

Взаимодействие кремний- α -ацетиленовых кетонов с магнийпроизводными ацетиленовых спиртов приводит к синтезу кремнийорганических диацетиленовых гликолей:

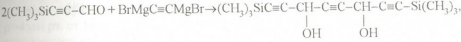


Реакция α -кремнийацетиленовых альдегидов с магнийбромвинилацетиленом [2] привела к образованию вторичных кремнийорганических эндиновых спиртов:





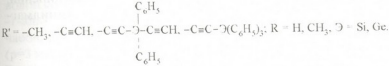
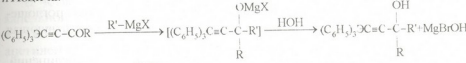
Триметилсилилпропаргиловый альдегид при взаимодействии с магнийбромпроизводным бутадиенилена дает 1,1-бис(триметилсилил)-1,4,6,9-декатриен-3,8-диол [5]:



из которого в результате ряда превращений был получен пентаацетилен.

Одной из задач нашего исследования было изучение взаимодействия синтезированных нами кремний- и германийкарбонилсодержащих соединений [6] с такими сильными нуклеофильными реагентами, как реактивы Гриньяра и Иоцича.

Мы провели взаимодействие $\text{R}'_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{COR}$ с реагентами Гриньяра и Иоцича:



В результате реакции образуются соответствующие кремний- и германийсодержащие ацетиленовые вторичные и третичные спирты.

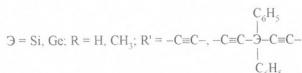
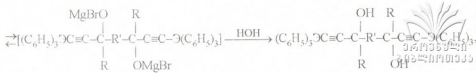
Реакцию проводили в полярных растворителях (эфир, ТГФ), при охлаждении до -5°C . Полученные спирты (выходы достигают ~60%) представляют собой высококипящие жидкости или же твердые, светлоокрашенные, растворимые в органических, как полярных, так и неполярных растворителях вещества.

Строение синтезированных соединений доказано данными элементного анализа и ИК-спектров. В ИК-спектре, 1-трифенилгермил-3-олбутин-2 присутствует полоса поглощения при 2180 см^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$), в области $3100-3400 \text{ см}^{-1}$ имеется широкая полоса поглощения, доказывающая наличие ОН-группы. Валентным колебаниям CH_3 -группы соответствуют полосы поглощения в области $2900-3000 \text{ см}^{-1}$. Интенсивная полоса при 1670 см^{-1} , характерная для $\text{C}=\text{O}$, по сравнению со спектром исходного карбонильного соединения, отсутствует.

В ИК-спектрах этих соединений наблюдаются полосы поглощения: при 2040 см^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{CH}$) и $2130-2170 \text{ см}^{-1}$ ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$); наличие концевой $\equiv\text{CH}$ связи подтверждает синглет средней интенсивности при 3270 см^{-1} . В области $3340-3600 \text{ см}^{-1}$ имеется широкая полоса поглощения с двумя подмаксимумами (ОН группы). Карбонильная группа в этих соединениях, судя по данным спектров, отсутствует.

С симметричными реагентами Иоцича $\text{R}'_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{COR}$ дают соответствующие гликоли:

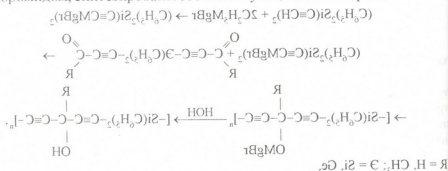




Реакцию также проводили на холоду, в растворе. Выходы составляют ~50%.

Строение полученных кремний- и германийацетиленовых гликолей подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектров. В ИК-спектрах этих соединений присутствуют следующие полосы поглощения: при 2160-2180 cm^{-1} ($\nu\text{C}\equiv\text{C}$), при 3200-3600 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям OH-группы.

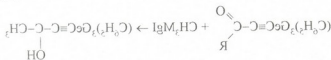
При взаимодействии кремний- и германийацетиленовых соединений, содержащих две карбонильные группы с дифенилсилилдиэтинилмагнийбромидом, синтезированы соответствующие полиспирты:



представляющие собой окрашенные твердые вещества, строение которых подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектров. В ИК-спектрах соединений имеются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний тройной связи (2180 cm^{-1}), OH-группы (3260-3650 cm^{-1}).

Экспериментальная часть

1. Взаимодействие 1-(трифенилгермил)-пропин-1-аль-3 с метилмагнийбромидом



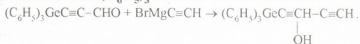
В трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой получали реактив Гриньяра из 0,08 г (0,0033 моля) Mg, 0,48 г CH_3I в 20 мл абсолютного эфира, к которому при охлаждении до -5-10⁰С прибавляли по каплям 1,17 г (0,003 моля) 1-(трифенил-

гермил)пропин-1-аль-3, затем смесь перемешивали 3 часа и оставляли на ночь. Содержимое колбы растворяли раствором NH_4Cl , экстрагировали эфиром и экстракт сушили над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выделена фракция ($T_{\text{кип}} 148-150^\circ\text{C}$, $p=4$ мм рт. ст.) в количестве 0,8 г (выход 65,5%), представляющая собой желтоватую кристаллизирующуюся жидкость.

Найдено, %: C – 70,84; H – 5,40; Ge – 19,46

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{GeO}$ вычислено, %: C – 76,14; H – 5,87; Ge – 20,33.

2. Взаимодействие $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeC}\equiv\text{C}-\text{CHO}$ с $\text{HC}\equiv\text{CH}$

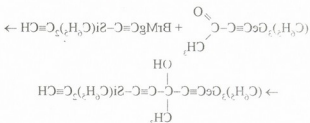


В четырехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода ацетилен помещали 0,12 г Mg в 20 мл ТГФ, прибавляли несколько капель $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. Затем пропускали ацетилен в течение 1,5 часа, при этом реакционную колбу охлаждали водой со льдом. Прибавляли по каплям 1 г 1-(трифенилгермил)пропин-1-аль-3, и смесь оставляли на ночь. Содержимое колбы нагревали 20 часов, затем отгоняли растворитель и нагревали остаток в вакууме ($p=3$ мм рт. ст.) при $60-80^\circ\text{C}$ 1 час, растворяли в смеси гексан:бензол=2:1. Выпавший порошок после перекристаллизации сушили над парафином в эксикаторе. Получено 0,61 г (выход 52%) кремового порошка с темп. пл. $120-135^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C – 70,38; H – 3,89; Ge – 20,51

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{GeO}$ вычислено, %: C – 72,03; H – 4,74; Ge – 18,95.

3. Взаимодействие $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeC}\equiv\text{C}-\text{COCH}_3$ с $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{CH})_2$



К реактиву Гриньяра, полученного из 0,34 г Mg и 1,53 г (0,014 моля) $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ в 25 мл ТГФ, прибавляли по каплям 3 г (0,01293 моля) дифенилэтинилсилана и перемешивали 2 часа. Затем прибавляли 4,8 г (0,01293 моля) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{GeC}\equiv\text{C}-\text{COCH}_3$ в 25 мл ТГФ, реакционную колбу охлаждали водой со льдом. Содержимое колбы перемешивали ~5 часов и оставляли на ночь, затем разлагали раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, и эфирные вытяжки высушивали над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток перегоняли при пониженном давлении и выделяли фракцию с $T_{\text{кип}} 208-209^\circ\text{C}$ ($p=4-5$ мм рт. ст.) в количестве 6,49 г (выход 78%), представляющую собой желтую кристаллизирующуюся жидкость.

Найдено, %: С – 73,46; Н – 5,62; Ge+Si – 16,44; 16,80.

$C_{38}H_{30}GeSiO$ вычислено, %: С – 71,13; Н – 7,71; Ge+Si – 15,69

Аналогично произведено взаимодействие с 1-(три-фенилгермил)-пропин-1-аль-3 с трифенилэтинилгерманом.

4. Взаимодействие $(C_6H_5)_3GeC\equiv C-COCH_3$ с $HC\equiv CH$ в присутствии KOH.

В четырехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и трубкой для ввода ацетилен помещали 0,18 г измельченного KOH в 25 мл абсолютного эфира, реакционную колбу охлаждали до 0-5°C.

По каплям прибавляли 0,41 г 1-(трифенилгермил)пропин-1-аль-3, растворенного в 10 мл абсолютного эфира. Одновременно пропускали ацетилен. После прибавления всего количества альдегида ацетилен пропускали еще в течение 3-х часов, перемешивали реакционную массу еще один час и разлагали водой, подкисленной соляной кислотой. После экстрагирования органического слоя эфиром, экстракты выгяжки сушили над Na_2SO_4 , затем отгоняли растворитель, а остаток перегоняли в вакууме. Выделена фракция с $T_{кип.}$ 123-124°C ($p=0-1$ мм рт. ст.).

Найдено, %: С – 70,83; Н – 4,34; Ge – 19,05.

$C_{44}H_{34}Ge_2O_2$ вычислено, %: С – 71,04; Н – 4,61; Ge – 19,55.

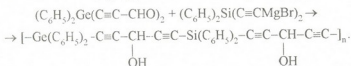
5. Взаимодействие $(C_6H_5)_3SiC\equiv C-CHO$ с $(C_6H_5)_2Si(C\equiv CMgBr)_2$.

К реактиву Гриньяра (0,093 г Mg, несколько капель C_2H_5MgBr в 15 мл ТГФ) прибавляли по каплям 0,45 г дифенилдиэтилсилана, перемешивали 3 часа, затем добавляя 1,09 г 1-(трифенилсиллил)-пропин-1-аль-3 в 25 мл ТГФ. Смесь нагревали 8 часов, экстрагировали эфиром, сушили над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя нагревали при 60-80°C ($p=3$ мм рт. ст.) 2 часа. После обработки гексаном получено 0,92 г (выход 66,7%) порошка с $T_{плав.}$ 150-157°C.

Найдено, %: С – 79,15; Н – 6,41; Si – 8,43.

$C_{58}H_{54}Si_3O_2$ вычислено, %: С – 80,60; Н – 6,30; Si – 9,40.

6. Взаимодействие $(C_6H_5)_2Ge(C\equiv C-CHO)_2$ с $(C_6H_5)_2Si(C\equiv CMgBr)_2$.

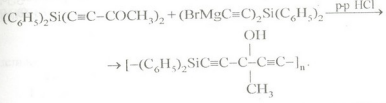


К дифенилсиллилэтинилмагнийбромиду, полученному из 0,08 г Mg и 0,48 г (0,0022 моля) $(C_6H_5)_2Si(C\equiv CH)_2$ в 25 мл ТГФ прибавляли по каплям 0,71 г (0,0022 моля) бис(пропин-1-аль-3) дифенилгерман в 15 мл ТГФ, перемешивали 2 часа и оставляли на ночь. Затем содержимое колбы разлагали раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром и сушили над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя остаток – вязкую темную жидкость грели в инертной атмосфере при 90-110°C в течение 2-х часов, затем растворяли в бензоле и высаживали гексаном. После переосажде-

ნია მიღებულია 0,5 გ (выход 46%) რაствორიმიო თემნო-ბეჟევიო პორიშიკი
 с T_{разм} 150-210⁰С (I ფრაქცია) ი რაствორიმიო პორიშიკი ბერნოი ბეჟევიო
 იე პლავიეჟეოი დო 250⁰С в количестве 0,2 г (выход 18,3%) (II ფრაქცია).
 ნაიენო, %: С – 65,34; Н – 4,00; Ge – 17,09 (I ფრ),
 С – 65,16; Н – 3,84; Ge – 17,38 (II ფრ).

C₃₄H₂₄GeSiO₂ ვიხილენო, %: С – 72,25; Н – 4,28; Ge – 18,84.

7. ვზაიმიდეივთვიე (C₆H₅)₂Si(C≡C-COCH₃)₂ с (C₆H₅)₂Si(C≡CMgBr)₂.



В трехгорлой колбе с обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой получали дифенилсилилдидэтинилмагнийбромид (0,08 г Mg, C₂H₅Br, 0,5 г (0,0023 моля) (C₆H₅)₂Si(C≡CH)₂ в 30 г мл ТГФ, затем прибавляли 0,73 г (0,0023 моля) бис(бутин-1-ОН-3)дифенилсилана, растворенного в 25 мл ТГФ. Содержимое колбы нагревали ~12 часов, затем разлагали разбавленным раствором соляной кислоты, экстрагировали эфиром, и экстракт сушили над Na₂SO₄. После отгонки растворителя остаток – маслянистую темную жидкость нагревали при 100-120⁰С в инертной атмосфере 5 часов. Высаживанием гексаном выделили порошкообразное вещество. После переосаждения получено 0,41 г (выход 66%) светло-коричневого порошка с T_{разм} 137-150⁰С.

ნაიენო, %: С – 78,91; Н – 5,37; Si – 9,83.

C₁₈H₁₄SiO ვიხილენო, %: С – 78,73; Н – 5,14; Si – 10,24.

Трифенилэтинилгерман синтезировали согласно [7, 8]. Дифенилэтинилсилан, дифенилэтинилгерман, р-фениленбис(диметилэтинилсилан) получали по методу, описанному в [9]

Тбилисский государственнй уни верситет
 им. Ив. Джавахишвили

Поступило 17.06.2002

ბ. ცოგანი, ლ. ლეჟავა, თ. ჩოგოვაძე, ე. კობრიკაძე,
 ც. კაკულია, ბ. ნოღანიღელი

**აცეტილენური რიგის სილიციუმ- და გერმანიუმფეშეშევილი
 ალდეჟიდეზის და კეტიონების ურთიერთქმედეზა ზოგიერთ ნუკლეოფილურ რეაგენტთან,
 კერძოდ გრინიარისა და იოციჩის რეაქტივებთან. რეაქციის შედეგად**

რეზიუმე

შესწავლილია აცეტილენური რიგის სილიციუმ- და გერმანიუმფეშეშევილი ალდეჟიდეზის და კეტიონების ურთიერთქმედეზა ზოგიერთ ნუკლეოფილურ რეაგენტთან, კერძოდ გრინიარისა და იოციჩის რეაქტივებთან. რეაქციის შედეგად

მიიღება მეორადი და მესამედი სპირტები. იოციჩის რეაქტივებთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება შესაბამისი გლიკოლები.

ორი კარბოქსილის ჯგუფის შემცველი სილიციუმ- და გერმანიუმ-სპირტული ნაერთების ურთიერთქმედებით დიფენილსილილიდეთინილმაგნიუმბრომთან სინთეზირებულია შესაბამისი პოლისპირტები. რეაქციას ატარებენ პოლარულ გამხსნელებში -5°C ტემპერატურაზე.

სინთეზირებული ნაერთების შედგენილობა და აგებულება დადგენილია ელემენტური ანალიზისა და ინფრაწითელი სპექტრების მონაცემების საფუძველზე. მიღებული ნივთიერებები არიან მაღალმდლუარე სითხეები ან ოდნავ შეფერილი ფხვნილები, რომლებიც იხსნებიან გამხსნელებში.

N. TSOMAIA, L. LEZHAVA, T. CHOGOVDZE,
E. KOTRIKADZE, TS. KAKULIA, G. NOGAIDELI

THE INTERACTION OF SILICON- AND GERMANIUMACETYLENE ALDEHYDES AND KETONS WITH MAGNIUMORGANIC COMPOUNDS

Summary

The interaction of silicon- and germaniumacetylene aldehydes and ketones with Griniar reagent was studied. The conversion resulted in formation of the secondary and tertiary alcohols.

The structure of the obtained compounds was proved by the data of element analysis and IR-spectra.

The obtained compounds are high-boiling liquids or light powders, well dissolved in most organic solvents.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

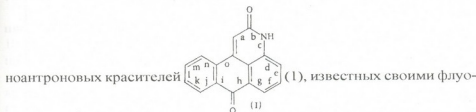
1. Шостакович М. Ф., Комаров Н. В., Ярош О. Г. ЖОХ, 1968, т. 38, 10, с. 2303.
2. Комаров Н. В., Ярош О. Г., Астафьева Л. Н. ЖОХ, 1966, т. 36, 5, с. 907.
3. Шостакович М. Ф., Комаров Н. В., Пухнаревич В. Б., Склянова А. И. Изв. АН СССР, ОХЧ, 1962, 6, с. 1019.
4. Комаров Н. В., Пухнаревич В. Б. Авт. свид. СССР №182149. Бюлл. изобр., 1966, №11.
5. Kloster, E. Jensen. Angew. Chem. Intern. Ed., 11, 2, 438 (1972).
6. Лулева Л. К., Лежава Л. Д., Коршак В. В., Сладков А. И. Изв. АН СССР, серия хим., 1975, 8, с. 1890.
7. Шуковская Л. Л., Петров А. Д. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 8, с. 1011.
8. W. Davidson, M. C. Henry. J. Organometal. Chem. (Amsterdam), 5, 2 (1966).
9. M. Sveda, пат. США, 2561429 (1951), С. А. v. 46, 1814 (1952).

УДК 547.837.6.07

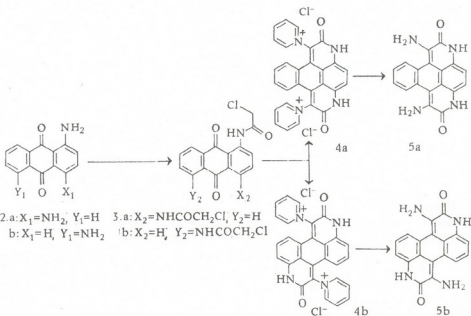
И. В. ЛАГВИЛАВА, Э. Н. ЭЛИЗБАРАШВИЛИ,
 А. В. ПАНОВ, Г. Г. ЧИРАКАДЗЕ

ПРОИЗВОДНЫЕ ДИПИРИДОНОАНТРАЦЕНА: СИНТЕЗ,
 СВОЙСТВА

С целью расширения цветовой гаммы и изменения оттенков пиридо-



ресцентными свойствами [1-5], осуществлен синтез новых изомерных производных пиридоноантрацена с пристроенным к нему в различных положениях вторым пиридоновым кольцом 1,8-диаминопиридоно[6,5,4-g]антрапиридон (5a) и 1,7-диаминопиридоно[4,5,6-ij]антрапиридон (5b) по схеме.



Исходные 1,4- и 1,5-диамино-9,10-антрахиноны (2а, б) синтезируются путем последовательных превращений, включающих известные реакции нитрования [6, 7], ацилирования [6, с. 210] и восстановления [5, с.68; 6, с. 211]. Примечательно, что при синтезе 1,4-диаминоантрахинона в исходном 1-аминоантрахиноне на первой ступени аминогруппа ацилируется павелевой кислотой, затем соединение нитруется и нитрогруппа в положении 4 восстанавливается.

Полученные 1,4- и 1,5-диаминоантрахиноны (2а, 2б), ацилируются свеженепрегнанным хлорангидридом хлоруксусной кислоты в условиях межфазного катализа. Катализатором используется тетрабутиламмоний йодистый. 1,4- и 1,5-ди-N-хлорангидриды (3а, 3б) циклизуются в присутствии оснований. Наилучшие результаты получены при использовании пиридина, также играющего роль растворителя. Пиридин берется в 50-100-кратном избытке. В процессе нагревания реакционная смесь обесцвечивается и выпадает осадок (4а/4б). На последней стадии осуществлен аминолиз (4а и 4б). Легком аминолизе и растворителем реакционной среды используется свеженепрегнанный анилин.

Синтезированные соединения характеризуются более глубокой окраской, чем исходные диаминны. Положение второго пиридинового кольца лишь незначительно изменяет оттенок цвета (рис. 1).

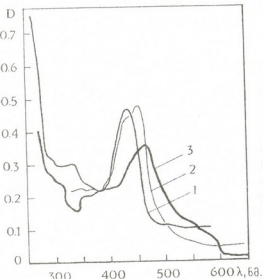


Рис. 1. Электронные спектры соединения в ДМФА: 1 - 1, 2 - 5а, 3 - 5б

Экспериментальная часть

1,4- и 1,5-ди-N-хлорангидриды (3а, 3б). К раствору йодида тетрабутиламмония (15 г; 40 ммоль) в 500 мл м-ксилола добавляют раствор 1,4- или 1,5-диаминоантрахинона (10 г; 40 ммоль). После получения однородного раствора к нему при комнатной температуре по каплям добавляют хлорангидрид хлоруксусной кислоты (60 мл, 90 ммоль). Выделяется хлористый водород, и в течение 30 мин образуется коричневый (3а) или красно-коричневый (3б) осадок. Для (3а) и (3б) соответственно: выход 80% и 75%; $T_{\text{пл}}$ 270-272°C и 220-222°C; $R_f = 0,357$ и $0,420$ (толуол:эфир=2:1), $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 470(610)$ и $415(836), 450(587)$; ИК 3450 (ν_{NH}), 1720 ($\nu_{\text{C=O}}$ цикл.), 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$ ацикл.) и 3470 (ν_{NH}) 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$ цикл.), 1635 ($\nu_{\text{C=O}}$ ацикл.).

1-[2,7-диоксо-8-(1-пиридиனுимил)-2,3,6,7-тетрагидробензо[*h*,*lmn*][2,9]фенатролин-1-ил]пиридиனு дихлорид (4а) и 1-[2,8-диоксо-7-(1-пиридиனுимил)-2,3,8,9-тетрагидробензо[8,1]изохино[7,6-*b*,5-*cd*][хинолин-1-ил] пиридиனு дихлорид (4б). В круглодонную колбу снабженную обратным холодильником, загружается (3а) и (3б) в количестве 10 г (0,025 моль) и 250 мл пиридина. Реакционная смесь выдерживается при кипении 45 мин и охлаждается. Выпавшие кристаллы отделяются, промываются бензолом и эфиром (по 25 мл). Для (4а) и (4б) соответственно: выход 50% и 91%; R_f - 0,585 и R_f - 0,602 (толуол-эфир); $\lambda_{\max}(\epsilon) = 360$ ($\epsilon = 14020$) и $\lambda_{\max} = 360$ ($\epsilon = 14800$); ИК 3400 (ν_{NH}), 1776 ($\nu_{\text{C-O}}$ цикл.), 1664 ($\nu_{\text{C-O}}$ ацикл.), 1612 (ν_{CH} аром), 1388 ($\nu_{\text{N-C-O}}$), 1268 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1032 ($\delta_{\text{C-H}}$), 808 ($\delta_{\text{N-H}}$) и 3425 (ν_{CH} аром), 1668 ($\nu_{\text{C-O}}$ цикл.), 1280 (ν_{CH} аром.), 1006 ($\delta_{\text{C-H}}$), 804 ($\delta_{\text{N-H}}$).

1,8-диаминопиридино[6,5,4-*gh*]антрапиридон (5а) и 1,7-диаминопиридоно[4,5,6-*ij*]антрапиридон (5б). В круглодонную колбу помещают 10 г (0,02 моль) 4а или 4б и 200 мл свежеперегнанного анилина. Реакционную смесь кипятят в течение 1 часа, смесь охлаждают до 80 °С и прибавляют метанола (400 мл). Смесь оставляют на ночь, выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают метанолом. Для (5а) и (5б) соответственно: выход 83% и 57%; $T_{\text{пл}}$ 364-366 °С и 320-322 °С; $R_f = 0,157$ и $R_f = 0,186$; $\lambda_{\max} = 490$ ($\epsilon = 14378$) и 450 ($\epsilon = 8290$); ИК 3400 (ν_{NH}), 3300 (ν_{NH}), 1694 ($\nu_{\text{C-O}}$ цикл.), 1680 ($\nu_{\text{C-O}}$ ацикл.), 1640 (ν_{CH} аром), 1290 ($\nu_{\text{C-N}}$), 884 ($\delta_{\text{N-H}}$) и 3450 (ν_{NH}), 3372 (ν_{NH}), 1748 ($\nu_{\text{C-O}}$ цикл.), 1664 ($\nu_{\text{C-O}}$ ацикл.), 1592, 1640 (ν_{CH} аром).

На спектрометре ЯМР Bruker WP-200 с рабочей частотой на протонах 200 МГц проводилось изучение строения соединения 1,8-диаминопиридино[6,5,4-*gh*]антрапиридона.

В качестве растворителя использовался DMSO-*d*₆. Химические сдвиги сигналов отсчитывались относительно TMS. Запись спектров проводилась в следующих условиях: температура 313 К, усиление RG-16, количество сканирований NS-54 (рис. 2).

По данным ПМР спектра можно сделать вывод, что вещество 1,8-диаминопиридино[6,5,4-*gh*]антрапиридон индивидуально.

Сложный мультиплет в области 6,65 м.д. соответствует протонам 1 и 3 ароматического кольца. Данный мультиплет сдвинут в область более сильного поля по сравнению с сигналом бензола вследствие экранирующего действия аминогруппы, сопряженной через двойную связь с этим кольцом. Отнесение сигналов мультиплета к протонам 1 и 3 сделано на основании того, что именно эти протоны находятся в орто- и пара-положениях к месту сопряжения с двойной связью.

В данном мультиплете присутствует еще один сигнал, относящийся, по-видимому, к одной из аминогрупп. Этот вывод сделан на основании интегральной интенсивности мультиплета, которая составляет 4 протонных единицы, две из которых соответствуют протонам 1 и 3, а остальные две - протонам аминогруппы.

В более слабом поле в области 7,10 м.д. расположен мультиплет с интегральной интенсивностью 2 протонные единицы, относящийся к протонам 9 и 11. Это отнесение сделано на основании того, что при облучении вторым ВЧ-полем соседнего мультиплета, относящегося к протонам 10 и 12, происходит подавление спин-спинового взаимодействия между ними.

В области 7,84 и 7,98 м.д. расположены два мультиплета, относящихся к протонам 4 и 5 соответственно. Слабопольное смещение протона 5 вызвано дезэкранирующим действием карбонильных групп, сопряженных с данным ароматическим кольцом в орто- и пара- положениях по отношению к атому углерода, с которым связан протон 5.

Сигнал в области сильного поля 3,92 м.д. с интегральной интенсивностью 2 протонные единицы соответствует протонам другой аминогруппы.

Два других одиночных сигнала в области слабого поля 12,85 и 9,09 м.д. с интегральными интенсивностями 1 протонная единица каждый, соответствуют двум амидным протонам.

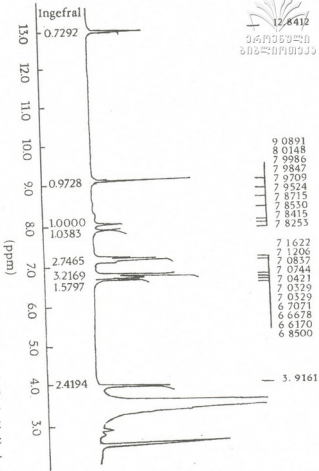


Рис. 2. ^1H ЯМР спектр 1,8-диаминопиридино[6,5,4-gh]-антрапиридона

დიპირიდონანთრაცენის წარმოებულები: სინთეზი, თვისებები

რეზიუმე

პირიდონანთრონული საღებრების ქრომოფორული სისტემის გაგრძელების მიზნით მათ მოლეკულაში სხვადასხვა მდებარეობაში ჩაშენებულია დამატებითი ანტრაპირიდონის ბირთვი. სინთეზირებულია ორი ახალი ნაერთი 1,8-დიამინოპირიდონო[6,5,4-gh]ანთრაპირიდონი და 1,8-დიამინოპირიდონო[6,5,4-ij]ანთრაპირიდონი.

I. LAGVILAVA, E. ELIZBARASHVILI, A. PANOV, G. CHIRAKADZE

DERIVATIVES OF DIPYRIDONOANTHRACENE: SYNTHESIS,
PROPERTIES

Summary

Two novel synthetic dyes: 1,8-diaminopyridono[6,5,4-gh]anthrapyridone and 1,8-diaminopyridono[6,5,4-ij]anthrapyridone have been synthesized to lengthen the conjunction system of anthrapyridones.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Казанков М.У., Уфимцев В.И. ХГС. 1972, 3, 373-377.
2. Казанков М.У., Пуца Г.И., Мухина Л.Л. ХГС., 1972, 12, 1651.
3. Dawson D.J., Wingard R.E., Grosby G.A. US patent, 1981, N4,302,399.
4. Weaver M.A., Kluger E.W., Moody D.J. US patent, 2000, N6,022,944.
5. Lutterman K., Klaussen U., Sayed A., Riess R. US patent, 1993, N5,201,921.
6. Николенко Л.Н. Лабо раторный практикум по промежуточным продуктам и красителям. М.: Высшая школа, 1961, С. 33.
7. Фиш-Давид Г.Е., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. М.: ИЛ, 1957, С. 211.

UDC 547.759.3.5'

SH. SAMSONIYA, I. CHIKVAIDZE,
 N. NARIMANIDZE, N. TSETSadZE

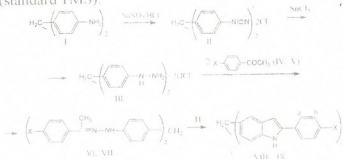
BISINDOLE 39.^{*}
SYNTHESIS OF THE NEW DERIVATIVES
OF BIS(1H-INDOLO-5-YL)METHANE

To obtain physiologically active compounds of indole with prolonged action we had synthesized bisindolylmethane [2], which contains α , β free reaction centres in the indole ring. The main stage of the process of bisindoles synthesis is cyclization and it depends on the stability of corresponding hydrazone and its purity. Frequently these factors make impossible the synthesis of bisindoles derivatives.

We have elaborated the scheme of 2,2'-di(p-nitrophenyl)-bis(1H-indole-5-yl)- and 2,2'-di(p-bromophenyl)-bis(1H-indole-5-yl)methane synthesis, where indolization occurs without isolation of dihydrazones. Diaminodiphenylmethane and p-nitro- and p-bromoacetophenones were used as initial compounds. Polyphosphoric acid was used as a cyclization agent [3](scheme).

The structure of the synthesized products have been proved on the basis of elementary analysis and spectra data.

The control of the reaction and purity of compounds as well as determination of R_f was carried out by thin-layer chromatography, on the plates, Silufol UV-254. Ultra-violet spectra were taken on Specord, in ethanol; infra-red spectra were taken on UR-20, in petroleum jelly; mass-spectra were taken on chromatomassspectrometer - R 10-10 Ribermag - with the energy of ionizing electrons - 50 eV; NMR 1H spectra were taken on Bruker 500 MHz, DMSO- d_6 (standard TMS).



IV, VIII X = NO₂; V, IX X = Br

* Bisindole 38. Look [1].

2,2'-Di(p-nitrophenyl)-bis(1H-indole-5-y1)methane (VIII). 1,66g (100mmol) of Ketone (IV), 1,5g (5mmol) of hydrochloride of 4,4-dihydrazinophenylmethane (III) and 40g of polyphosphoric acid were heated at 100°C during 45 min, under constant agitation. After cooling, the mixture was poured in 150ml of cold water. Isolated crystals were filtrated, washed with water and dried. They are purified on chromatography column, eluent – pentane; the yield 0,3g (6%). R_f 0,27 (hexane:ether, 1:2), red crystals, T_{melt} 172 – 175°C. IR spectrum, ν, cm^{-1} : 3450(NH); 1350, 1520 (NO_2). UV spectrum, λ_{max}, nm (lg ϵ): 212,3 (4,58); 240,9 (4,44); 271 (4,30); 211,4 (4,28). $^1\text{H NMR}$, δ, ppm : 11,75 (1Hs) 7,12 (3Hs); 7,45 (4Hs); 7,1 (6Hd); 7,35 (7Hd); 4,07 (CH_2s); 8,7 (aHd); 8,3 (bHd); $J_{76} = 8,4\text{Hz}$; $J_{ab} = 8,44\text{Hz}$. Found, %: C 71,30; H 4,00; N 11,40. M^- 488. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_4$. Calculated, %: C 71,31; H 4,09; N 11,47. M 488.

2,2'-Di(p-bromphenyl)-bis(1H-indole-5-y1)methane (IX). 1,99g (10mmol) of Ketone (V), 1,5g (5mmol) of hydrochloride of 4,4-dihydrazinophenylmethane (III) and 40g of polyphosphoric acid were heated at 80-85°C during 30min, under constant agitation. After cooling, the mixture was poured into 150ml of cold water. Isolated crystals were filtrated, washed with water and dried. They are purified on chromatography column, eluent – hexane : ether, 10:1; the yield was 0,7g (13%). R_f 0,17 (hexane : ether, 2:1); white crystals, T_{melt} 305 – 307°C. IR spectrum ν, cm^{-1} : 3450(NH). UV spectrum, λ_{max}, nm (lg ϵ): 213,6 (4,62); 254 (4,29); 276 (3,84); 309 (4,47). $^1\text{H NMR}$, δ, ppm , $J(\text{H}_7)$: 11,47 (1Hs), 6,66 (3Hd), 7,37 (4Hd), 7,02 (6Hdd), 7,29 (7Hd), 4,04 (CH_2S), 7,78 (aHd), 7,63 (bHd). $J_{37} = 1,36\text{Hz}$; $J_{46} = 1,16\text{Hz}$; $J_{67} = 8,28\text{Hz}$. Found, %: C 62,59; H 3,69; N 4,31. M^- 556. $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Br}_2$. Calculated %: C 62,58; H 3,59; N 5,03. M 556.

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Received 05.02.2003

შ. სამსონია, ი. ჩიკვაძე, ნ. ნარიშკანიძე, ნ. ცაგავაძე

ბასინდოლი 39. ბის(1H-ინდოლ-5-ილ)მეთანის ახალი წარმოებულების სინთეზი

რეზიუმე

დიაზინოდიფენილმეთანის დიაზოტირების პროდუქტის აღდგენით მიღებულია 4,4'-დიჰიდრაზინოდიფენილმეთანი, რომლის ურთიერთქმედებით კ-ბრომ- და პ-ნიტროაცეტოფენონებთან და წარმოქმნილი დიჰიდრაზონების შემდგომი ბიინდოლიზაციით მიღებულია 2,2'-დი(პ-ნიტროფენილ)-ბის(1H-ინდოლ-5-ილ)- და 2,2'-დი(პ-ბრომფენილ)-ბის(1H-ინდოლ-5-ილ)მეთანი.

**БИСИНДОЛЫ 39. СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
БИС(1Н-ИНДОЛ-5-ИЛ)МЕТАНА**

Резюме

Восстановлением 1-родукта диазотирования диаминодифенилметана получен 4,4'-дигидразинодифенилметан, взаимодействием которого с п-бром- и п-нитроацетофенонами и последующей бииндолизацией полученных дигидразонов получены 2,2'-ди(п-нитрофенил)-бис(1Н-индол-5-ил)- и 2,2'-ди(п-бром-фенил)-бис(1Н-индол-5-ил)метаны.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Samsoniya Sh. A., Trapaidze M. V., Machaidze N. N., Duerr H.* Bisindole 38. *Chemistry of Heterocyclic compounds*, 2002, 4, p.461-464.
2. *Samsoniya Sh. A., Chikvaidze I. Sh., Suvorov N. N., Gverdtiteli I. M.* *Bulletin of the Academy of Sciences of Georgia*, 1978, v. 91, 3, p.609-612.
3. *Kusmann H.M., Fansworth D.W., Witkop B. J.* *Am. Chem. Soc.*, 1952, v. 74, 15, p. 3948-3049.

R. KUBLASHVILI, M. LABARTKAVA

N-GLYCOSYLATION OF ISOMERIC AMINO-PHENOLS

Glycosylation is widely distributed in the nature as a way of reduction of toxicity of physiologically active substances and increase in their permeability through cellular membranes. Processes of interaction of carbohydrates with amino compounds play the important role in an organism, but these processes are investigated insufficiently. Researches in the area of N-glycosylamines carried out on modeling compounds of relatively simple structure should promote understanding of mechanisms of N-glycosilation reactions *in vivo*. Properties of N-glycosides are determined by a chemical structure of aglycone and a carbohydrate fragment. The given work is devoted to synthesis of N-glycosides on a basis of isomeric amino-phenols and monosaccharides - glucose and galactose.

From the existing methods of N-glycosylation (direct interaction between amines and reducing sugars, trans-glycosylation, glycosylation by various derivatives of sugars etc.) we chose a method of direct interaction between amines and aldoses. By interaction of *o*-, *m*-, *p*-amino-phenols with glucose and galactose we synthesized the following substances: N-*o*-hydroxyphenyl-D-glucosylamine (I), N-*m*-hydroxyphenyl-D-glucosylamine (II), N-*p*-hydroxyphenyl-D-glucosylamine (III), N-*o*-hydroxyphenyl-D-galactosylamine (IV), N-*m*-hydroxyphenyl-D-galactosylamine (V) and N-*p*-hydroxyphenyl-D-glucosylamine (VI).

The significant influence on the process of N-glycosylation (II) is rendered by the basic nature of reacting amine, and those factors which define stability of sugar conformation. The more the basicity of amine the more actively it participates in reaction of N-glycosylation, however subsequent transformations of the formed N-glycoside also actively proceed (Amadori rearrangement [1], Maillard reaction [2], deamination-decarboxylation [3], formation of furanose ring [3], etc.).

Such patterns of relationship are also observed in our experiments, where with reduction of basicity of an amine component the yield of N-glycoside correspondingly increases. According to the properties of amine participating in the reaction the optimal conditions for realization of N-glycosylation reaction were selected, and as a result the quantitative isolation of a desired product was possible. The synthesis was accomplished in 95% ethanol medium, under the reflux, in the presence of small quantities of water and catalyst (glacial acetic acid). The synthesized products were purified by means of re-crystallization (ethanol, diethyl ether), and their purity was checked by the TLC method and paper chromatography. The identification of N-glyco-

sides was carried out by the method of elementary analysis, by infrared spectra (UR-20, in KBr), ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectra (Bruker-DM-250 MGII, standard $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), and melting points. The results are shown in Table I.

Table I

The synthesized N-hydroxyphenylglycosylamines

№	N-hydroxyphenylglycosylamine	Yield, %	M. p., °C	$[\alpha]_D^{20}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
I	N-o-hydroxyphenyl-D-glycosylamine	~60	115-118	+38,1*
II	N-m-hydroxyphenyl-D-glycosylamine	~72	87-88	+26,0
III	N-p-hydroxyphenyl-D-glycosylamine	~55	92	+40,6**
IV	N-o-hydroxyphenyl-D-galactosylamine	~50	164-165	+53,0**
V	N-m-hydroxyphenyl-D-galactosylamine	~50	104-105	+30,2*
VI	N-p-hydroxyphenyl-D-galactosylamine	~30	124-125	+12,0**

* 1% Solution

** 0,5% Solution

As is clear from Table I, in the previously mentioned conditions, the N-glycosides are formed from m-aminophenol with the maximum yield, and from p-aminophenol with the minimum yield. Such conformity is explained by the fact that OH as an electron-donor group enhances basicity being in o- or p-position but not in m-position. Because of electron-donor mesomeric effect of hydroxy group, the p-aminophenol (pK_a 5.20) is a stronger base than o- and m-aminophenol (pK_a 4.62 and 4.17 correspondingly). In a molecule of o-aminophenol, the hydroxyl group influences on the adjacent amino group due to spatial and polar effects, reducing basicity of a molecule. In a molecule of m-aminophenol the positive mesomeric effect of the hydroxyl group disappears but there appears an electron-acceptor inductive effect of oxygen of the hydroxyl group.

Characteristic regions of infrared absorption spectra of the synthesized N-hydroxyphenylglycosylamines were the following: 3380 - 2600 cm^{-1} (valence vibrations of O-H bond of carbohydrates); 2850 - 2900 cm^{-1} (valence vibrations of C-H bond of carbohydrates); 1450 - 1200 cm^{-1} (deformation vibrations of C-H and C-O-H); 1510 - 1515 cm^{-1} (absorption of N-glycoside bond of N-glycosylamines); 1130 - 1150 cm^{-1} (vibrations of the carbohydrate ring: C-O, C-C, C-O-C); 1020 - 1100 cm^{-1} (valence vibrations of C_1 -N bond of anomeric centre at C_1); 700 - 1000 cm^{-1} (vibrations of the carbohydrate ring); 750 - 900 cm^{-1} (deformation vibrations of C_1 -H bonds of anomeric centre at C_1); 900 - 930 and 740 - 770 cm^{-1} (absorption of cyclic pyranose forms of N-glycosylamines) [5].

The experiments have shown that for N-glycosides the ^1H -nuclear magnetic resonance spectra are inconclusive therefore the ^{13}C -nuclear magnetic resonance spectra were investigated. During interpretation of the spectra we proceeded from the fact that at the given reaction the semiacetal hydroxy group of monosaccharide is aminated.

Hence, when more electronegative oxygen is replaced by less electronegative nitrogen, the substituent renders the greatest influence on C₁. Such replacement causes an increase in the electronic density at C₁, and as a result it is shifted to a strong field by 10-15 ppm. Therefore, from the group of signals it is easy to allocate the given signal which is located in the range of 80-85 ppm. The specified resonant frequency of C₁ can be used as a specific parameter of formation of the C₁-N bond (formation of N-glycoside).

The ¹³C PMR spectra of synthesized N-o-, -m- and -p-hydroxyphenylglycosylamines can be divided into three basic ranges. The carbon atoms which are bound with primary and secondary hydroxyl groups resonate in the strongest field. The carbon atoms of sugar which are bound with two electronegative groups (O-C-N) resonate in the weakest field. It is known, that the chemical shift of the β-conformer of any monosaccharides (except of mannose) is more than a chemical shift of the α-conformer [6-8], therefore a signal located in the range of 80-85 ppm, in rather weak field, attributes to β-anomer of N-glycoside, and signals located in rather a strong field - to α-anomer. Among other signals of a spectrum it is necessary to allocate a signal of the fifth carbon atom (C₅) determining a pyranose configuration of a carbohydrate part, whose chemical shift for all β-conformers makes ~77 ppm. Attributions of other carbon atoms are given in Tables 2 and 3.

Table 2

¹³C PMR Spectra of synthesized N-hydroxyphenylglycosylamines. Chemical shifts of C atoms, ppm, in the carbohydrate part

Compound		C1	C2	C3	C4	C5	C6
I	β	85,80	73,13	77,48	70,35	77,49	60,99
II	β	85,19	73,09	77,26	70,15	77,68	60,93
III	β	82,98	75,70	76,29	70,50	77,20	63,31
	α	81,34					63,03
V	β	85,70	73,45	74,30	70,22	76,10	62,93
	α	81,23	69,70	70,50	70,40	71,30	63,00

Table 3

¹³C PMR Spectra of synthesized N-hydroxyphenylglycosylamines. Chemical shifts of C atoms, ppm, in the amino-phenol part

Compound		C1	C2	C3	C4	C5	C6
I	β	135,70	144,10	112,10	117,50	119,60	13,65
II	β	148,60	100,25	157,00	103,30	129,40	104,60
III	β	142,05	115,60	113,70	148,50	113,70	115,60
V	β	148,73	100,29	158,03	104,45	129,36	104,66

Synthesis of N-hydroxyphenylglycosylamines. A mix of 1,8 g (0,01 M) D-glucose or D-galactose, 1,2 g (0,011 M) of o-, m-, or p-aminophenol, 7 ml of 96 % ethanol, 0,5 ml of water, and 0,3 ml of an glacial acetic acid was heated up on a boiling water bath to full dissolution of initial products. 50 ml of diethyl ether was added to a reactionary mix cooled up to room temperature and after hashing it was left for the night at room temperature. The pre-

precipitated crystals were filtered, ground with 96% ethanol; diethyl ether was added to the received mix and after careful hashing, a precipitate was filtered. The purity of synthesized N-hydroxyphenylglycosylamines was checked by TLC.

Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

Received 19.04.2003

რ. კუბლაშვილი, მ. ლაბარტკავა

იზომერული ამინოფენოლების N-გლიკოზილირება

რეზიუმე

იზომერული ამინოფენოლების ურთიერთქმედებით გლუკოზასა და გალაქტოზასთან სინთეზირებულია შესაბამისი N-გლიკოზიდები. მიღებული ნაერთები დახასიათებულია ელემენტური ანალიზით, ი.წ. და ^{13}C -ბმრ სპექტრებითა და შესაბამისი ფიზიკო-ქიმიური პარამეტრებით.

Р. И. КУБЛАШВИЛИ, М. О. ЛАБАРТКАВА

N-ГЛИКОЗИЛИРОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ АМИНОФЕНОЛОВ

Резюме

Путем взаимодействия изомерных аминифенолов с глюкозой и галактозой синтезированы соответствующие N-гликозиды. Полученные продукты охарактеризованы по данным элементарного анализа, ИК и ^{13}C -ЯМР спектров и соответствующих физико-химических параметров.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Yaylayan V. A., Huyghues-Despointes A.* Crit Rev. Food Sci. Nutr., 1994, 34 (4), 321-69.
2. *Ikan R.* The Maillard Reaction. John Wiley & Sons, Chichester, 1996, 7-29.
3. *Hodge J. B.* In The Chemistry and Physiology of Flavors (H. W. Schuhz, E. A. Day, L. M. Libey, Eds). The AVI Publ. Company, Inc. Westport, Connecticut. 1967, 465-491.
4. *Степанченко Б. Н.* Химия и биохимия углеводов (моносахариды). М.: Высшая школа, 1977, 224.
5. *Калетина Н. И.* N-гликозиламины и микроэлементы. АН Арм. ССР, 1988, 11-36.
6. *Шапков А. С., Чижов О. С.* Биорг. химия, 1976, 2, 438-496.
7. *Bock K., Pedersen C.* Adv. Carbohydrate Chem. and Biochem., 1983, 41, 27-66.
8. *Breitmeier B., Voelter C.* ^{13}C NMR Spectroscopy. Verlag Chemie, Weinheim, 1978, 183-189, 212-215, 248-263.

შპს 547.514.4

ლ. დოლიძე, ნ. ჭავჭავაძე, თ. უჩანაიშვილი, ა. კირიაკილი,
 რ. ტელია, ლ. გვხვითაძე, ა. დოლიძე

1,2,3,4-ტეტრაოქსი-1,2,3,4-ტეტრაჰიდრონაფთალინის დიჰიდრატის (ოქსოლინის) მიღების სრული ტექნოლოგიური სქემის შემუშავება

ნაფთალინის ნაწარმებმა ფართო გამოყენება ჰპოვეს მედიცინაში (ბონაფ-ტონი, ნაფტოზინი, K ჯგუფის ბუნებრივი ვიტამინები და მათი სინთეზური ანალოგები, ოქსოლინი, ნათამონი, მეგოსინი, მოსსიპოლი და სხვ.). მათ შორის, საკმაო პოპულარობით სარგებლობს ოქსოლინი, რომელსაც გააჩნია ანტივირუსული აქტივობა და ეფექტურია ისეთი ვირუსული დაავადებების სამკურნალოდ, როგორცაა კერატოკონიუქტივიტი, კერატიტი, სხვადასხვა ტიპის ლიქენის (herpes simplex, herpes zoster და სხვ.), ვირუსული ეტიოლოგიის, რინიტის და რაც მთავარია გრიპის პროფილაქტიკისათვის. აღნოვირუსული კერატოკონიუქტივიტის და ვირუსული კერატიტის სამკურნალოდ გამოიყენება ახლადდაშვადებული 0,1-0,25% ოქსოლინის წყალხსნარები. სხვა ავადმყოფობის სამკურნალოდ გამოიყენება ვაზელინის საფუძველზე დაშვადებული მალაძეები (0,25-0,3%) [1]. ოქსოლინი აგრეთვე გამოიყენება ამინომჟავებისა და ზოგიერთი სამედიცინო პრეპარატების ანალიზში [2].

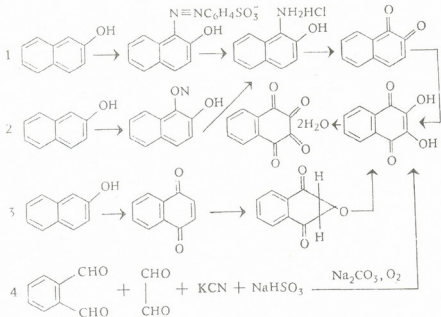
თავდაპირველად ოქსოლინის სინთეზი განხორციელდა 2,3-დიოქსონაფთალინის სუსპენზიის დაქანვით აზოტმჟავის და ძმარმჟავის წყალხსნარებში ქლორის მეშვეობით. აზოტმჟავის, ძმარმჟავის და H_2O -ს მასური თანაფარდობაა 4:5:1. სარეაქციო ნარევის აორთქლებით და განზავებული აზოტმჟავიდან გადაკრისტალებით მიიღება უფერო პრიზმები, $T_{\text{გ}} = 135^{\circ}C$ (დამლით) [3]. ოქსოლინი მიღებულ იქნა აგრეთვე 2,3-დიოქსო-1,4-ნაფთაქინონის დეჰიდრირებით პეროქსიდაზისა და წყალბადის პეროქსიდის მეშვეობით [4]. გ. პერმინისა და თანამშრომლების მიერ შემოთავაზებულ იქნა ოქსოლინის სინთეზის შემდეგი სქემა: 67% ძმარმჟავის წყალხსნარში ქლორის ნაკადით იქანება 2,3-დიოქსო-1,4-ნაფთაქინონის სუსპენზია, ისე რომ, ტემპერატურა არ აღემატებოდეს $45^{\circ}C$. სარეაქციო ნარევიდან ოქსოლინის გამოლექვა ხდება CH_2Cl_2 -ით - $5-8^{\circ}C$ -ზე. ამ მეთოდით ოქსოლინის გამოსავალი 65% აღწევს [5,6].

ზემოთმოყვანილი ლიტერატურული მონაცემებით ირკვევა, რომ ოქსოლინის მისაღებად ნივთიერებად გამოიყენებულია 2,3-დიოქსი-1,4-ნაფთაქინონი. ოქსოლინის სინთეზის ტექნოლოგიური სქემის შემუშავება და შესაბამისად მისი პრეპარატული ფორმის წარმოების ეფექტურობა დამოკიდებულია გამოსავალი ნივთიერებების მიღების მეთოდის რაციონალურობაზე.

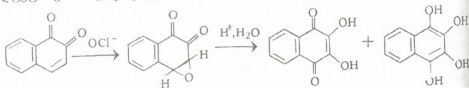
სამუშაოს ძირითად მიზანს შეადგენდა ოქსოლინის მიღების სრული ტექნოლოგიური სქემის შემუშავება და საცდელი წარმოების რაციონალიზაცია, როდესაც საწყის ნივთიერებად გამოიყენებულია β -ნაფთოლი და ნაფთალინი. როგორც აღვნიშნეთ, მთავარია 2,3-დიოქსი-1,4-ნაფთაქინონის სინთეზი მაქსიმალურად

ლურად მაღალი გამოსავლით და საბოლოო ეტაპზე სარეაქციო არეოდანარქსო-
ლინის სრული გამოყოფა. ამჟამად, ჩვენს მიერ რეალიზირებული იქნა ოქსიანი-
ნის სინთეზის შემდეგი მეთოდები (ნახ. 1).

საქართველო
ბიზნესი



თითოეულ ამ მეთოდს გააჩნია თავისი დადებითი და უარყოფითი მხარეები. I და II მეთოდი ადვილად ჩასატარებელია, მაგრამ მრავალსაფეხურიანია. ორივე მეთოდს საკმაოდ დიდი რაოდენობით რეაქტივებს, მოიცავს მრავალ ოქსიანი-
ციას, რის გამოც მტირდება სამივე პროდუქტის გამოსავალი. აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ II მეთოდით ერთ სამუშაო დღეში შესაძლებელია 3-4 საფეხურის ჩატარება. ორივე ამ მეთოდის რეალიზაციის ძირითადი ნაკლია 1,2-ნაფთაქინონის გარდაქმნა 2,3-დიოქსი-1,4-ნაფთაქინონად, რადგან ამ პროცესს თან ახლავს მკორე ძირითადი ნივთიერების მიღებაც, რის შედეგადაც სამიზნე პროდუქტის გამოსავალი ყოველთვის ნაკლებია 50%-ზე:



ამრიგად I და II მეთოდის გამოყენებისას მესამე საფეხველზე 1,2-ნაფთაქინონის 50% ფაქტიურად ფუჭად იკარგება.

1,2-ნაფთაქინონისაგან იზონაფთაქინონის მისაღებად აუცილებელია სარეაქციო არის pH ზუსტი დაცვა, ასევე დამენგველის (NaOCl) დაბალი კონცენტრაცია (4-6%). დამენგველში ClO_2^- ; ClO_3^- იონების შემცველობა მკვეთრად



ამტორებს იზონაფთაზარინის გამოსავალს. გამოსავალი მცირდება ასევე როცა საც დაჟანგვას ატარებენ როცა $pH > 10,5$ ან $pH < 9$.

III და IV მეთოდების გამოყენებისას გამოირჩეულია 1,2-ნაფთაქინონის მიღება და შესაბამისად თავიდან აიცილება ის სირთულეები, რაც ახასიათებს I და II მეთოდებს. ამავე დროს IV მეთოდის რეალიზაცია მოითხოვს დიფიცილურ რეაქტივებს (ფტალის ალდეჰიდი, ნატრიუმის ბისულფატი, კალიუმის ციანიდი), თუმცა მას გააჩნია აშკარა უპირატესობა I-III მეთოდთან შედარებით, რადგან ოქსოლინი მიიღება 2 საფეხურით. ამ მეთოდში KCN -ის გამოყენების გამო მისი რეალიზაცია ნაკლებად სავარაუდოა.

მესამე მეთოდის განხორციელებისას საწყის ეტაპზე ნაფთალინის დაჟანგვა შეიძლება ჩატარდეს როგორც ჰაერის ნაკადით, ასევე თხევად ფაზაში. მცირე წარმოების შემთხვევაში უმჯობესია მისი დაჟანგვა ძმარმჟავაში ან გოგირდმჟავის წყალხსნარში ბიქრომატიებით $60-70^{\circ}C$ -ზე. საერთო გამოსავალი 20-45% აღწევს. მისი ეპოქსიდირება ადვილად ხორციელდება $HOCl$ ან H_2O_2 -ით. მიღებული 2,3-ეპოქსი-2,3-დეჰიდრო-1,4-ნაფთაქინონი ადვილად გადადის ნაფთაზარინში მაღალი გამოსავლით (78-85%). ამ მეთოდის რეალიზება არ მოითხოვს სპეციალურ დანადგარებს და მისი განხორციელება წარმატებით შესაძლებელია მცირე წარმოების პირობებში. 1,4-ნაფთაქინონის მიღება შესაძლებელია α -ჩანაცვლებულ ან 1,4-ჩანაცვლებული ნაფთალინის ნაწარმებიდან, მაგრამ თითოეული ამ პროდუქტის მიღება მოითხოვს ისევე ნაფთალინის გამოყენებას, ამიტომ მისი პირდაპირი დაჟანგვა და შემდეგი საფეხურების განხორციელება უფრო მზანშეწონილია.

იზონაფთაზარინის დაჟანგვით რბილ პირობებში ($1^{\circ}C < 45^{\circ}C$, Cl_2) მიიღება ოქსოლინი, რომლის გამოსავალი 65% აღწევს. ჩვენს მიერ დადგენილია, რომ იზონაფთაზარინის დაჟანგვა შესაძლებელია ბრომის ხსნარით, CH_2Cl_2 , 1,1-დიქლორეთანში, 1,2-დიქლორეთანში, ქლოროფორმში და სხვა ორგანულ გამხსნელებში. ქლორის ნაკადის განზაფებით ინერტული გაზებით, რაც ხელს უწყობს HCl დესორბციას სარეაქციო სისტემებიდან, შესაძლებელი გახდა ოქსოლინის გამოსავლის გაზრდა 67-80%-მდე. იზონაფთაზარინის გადაყვანა ოქსოლინში შესაძლებელია სხვა დამჟანგველი სისტემების გამოყენებით (ICl , $HCl-KClO_3$ და სხვ.).

I-IV მეთოდით მიღებული ოქსოლინის ნიმუშები სრულიად აკმაყოფილებს ფარმაცოპეის მოთხოვნებს. ამჟამად, შემუშავებულია ოქსოლინის მიღების როგორც ტექნოლოგიური, ასევე პრეპარატიული ფორმების (0,25-3% მალამოების) დამზადების სწარმოო რეგლამენტები, რომელთა შემუშავებით შესაძლებელია საცდელი წარმოების ორგანიზირება.

ოქსოლინის სინთეზის III სტემის ექსპერიმენტული ნაწილი

I. ნაფთალინის დაჟანგვა ნაფტოქინონ 1,4-მდე.

64 გ ნაფთალინის ფხენილსა და 700 მლ ძმარმჟავის ნარევეს აცხელებენ $60^{\circ}C$ -მდე და წვეთ-წვეთობით უმატებენ 250 გ $C O_2$ გახსნილს 400 მლ 50%-იან ძმარმჟავის ხსნარში. დამჟანგველის დამატების შემდეგ ნარევეს ურევვენ 1,5-2 სთ, აცილებენ ოთახის ტემპერატურამდე, ორჯერ ანზაფებენ გამოხდილი წყლით და ფილტრავენ. მიიღება 30,1 გ 1,4-ნაფთაქინონი (გამოსავალი 38,1%).

II. 1,4-ნაფთაქინონის ეპოქსიდირება და იზონაფთაზარინის მიღება.

30 გ 1,4-ნაფთაქინონს ხსნიან 600 მლ დიოქსანში, ამატებენ 6%-იან $NaOCl$ ხსნარს (200 მლ) 10-15 წთ-ის განმავლობაში. შემდეგ ხსნარს უმატებენ 1000 მლ

წყალს და 100 მლ 30%-იან H_2SO_4 . ხსნარს ადუღებენ 2 სთ შემდეგ ხსნარის ტემპერატურა დაჰყავთ $40-450^{\circ}C$ -მდე და ფილტრავენ. მიღებულ ნალექს რეცხავენ (10X2) აცეტონით და აშრობენ. მიიღება 21 გ იზონაფტოზინი (გამოსავალი 58%).

III. ოქსოლინის სინთეზი.

20 გ იზონაფტოზინის სუსპენზიაში 80 მლ 70% ძმარმეკვის ხსნარში ატარებენ Cl_2 და N_2 ნაკადს სუსპენზიის სრულ გახსნამდე. შემდეგ ფილტრავენ. ფილტრატს უმატებენ 80 მლ 1,2-დიქლორეთანს (ან Cu_2Cl_2) და ნარევეს აციებენ - $12-15^{\circ}C$ -მდე 2-2,5 სთ-ის განმავლობაში. გამოლეჭილ ოქსოლინს აციებენ გაფილტვრით, რეცხავენ 2-ჯერ ეთერით და აშრობენ ოთახის ტემპერატურაზე. მიიღება 18 გ ოქსოლინის დოჰიდრატი (გამოსავალი 76,3%).

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

შემოსულია 15.03.2003

Л. А. ДОЛИДЗЕ, Н. А. КAVTAPADZE,
Т. Г. УЧАНЕИШВИЛИ, А. В. КИРИАКИДИ,
Р. В. ЧЕДИЯ, Л. Г. МЦХВETADZE, А. В. ДОЛИДЗЕ

РАЗРАБОТКА ПОЛНОЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ДИГИДРАТА 1, 2, 3, 4- ТЕТРАГИДРОНАФТАЛИНА (ОКСОЛИНА)

Резюме

Осуществлены четыре метода синтеза дигидрата 1, 2, 3, 4-тетраокси-1, 2, 3, 4-тетрагидро-нафталена (оксолина). Произведена оценка преимуществ каждой из них. Отмечено, что в качестве исходных веществ лучше использовать нафталин и β -нафтол. Разработана полная технологическая схема получения, а также репламенты опытного производства оксолина и его препаративных форм. Оксолин, а также приготовленные на его основе кремы, полностью удовлетворяют требования Фармакопеи.

L. DOLIDZE, N. KAVTARADZE, T. UCHANEISHVILI,
A. KIRIAKIDI, R. CHEDIA, L. MTSKHAVETADZE, A. DOLIDZE

ELABORATION OF COMPLETE TECHNOLOGICAL SCHEME OF PRODUCTION OF DIHYDRATE OF 1,2,3,4-TETRAOXY-1,2,3,4- TETRAHYDRONAPHTALENE (OXOLINE)

Summary

Four methods of synthesis of dihydrate of 1,2,3,4-tetraoxy-1,2,3,4-tetrahydronaphtalene (oxoline) was carried out. Advantages and disadvantages of each of them are also discussed. It is noted that as initial substances it is better to use naphthalene and β -naphthole. The complete technological scheme and as well as rules of pilot production of oxoline and its preparative forms

are developed. Oxoline and creams prepared on its basis fully meet the requirement of Pharmakopoeia.



ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

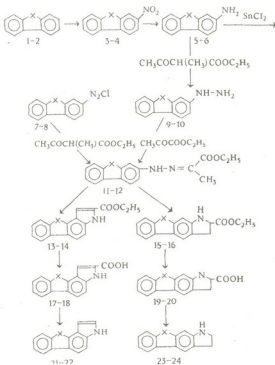
1. *М. Д. Машиковский*. Лекарственные средства, М.: Медицина, 1993, II, с. 398-399.
2. *Моряк З. Б.* Тез. докладов 4 съезда фармацевтов УССР, Запорожье 23-25 окт., 1984, с. 237-238.
3. *Th. Zincke*. A. Ossenbeck Chem, Central-Blatt, 1899, II, 309.
4. *Zahn. Ochwat*, Ann. 1928, 462, 72.
5. *Першин Г. Н., Крафт М. Я., Богданова Н. С., Николаева И. С., Катишкина В. Н., Архангельская Н. В., Урецкая Т. Я., Гринев А. Н.* Хим. фармацев. Ж., 1970, 4, 11, с. 56-58.
6. Авт.св. СССР, №392058, 1974.
7. Гос.фармакопея СССР (x). М., 1968, ФС 42-1670-81. с. 322-326.

რ. ახვლედიანი, ე. ფროლოვა, ი. აბუსაძე, მ. ხაჩიძე, ა. კირიაკიდი,
 ი. ჯინიყაშვილი, ღ. ფარცვანიძე

იზომერული ინდენონდოლების სინთეზი და კვლევა

წინამდებარე ნაშრომი წარმოადგენს ჩვენი კვლევების ლოგიკურ გაგრძელებას და მიზნად ისახავს ახალი კონდენსირებული ანალოგების სინთეზს და თვისებების კვლევას [1-3]. ინდენონდოლებისა და მათი წარმოებულების მიმართ ჩვენი ინტერესი განპირობებულია ორი მიზეზით: გარდა იმისა, რომ ინდენონდოლები საყურადღებოა არიან ინდოლის რიგის უმნიშვნელოვანესი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების კონდენსირებული ანალოგების სახით, ისინი მოიპოვებიან როგორც შესაძლო შუალედური პროდუქტები იზომერული პიროლოფენანტრიდინების სინთეზში. ეს უკანასკნელი კი ხასიათდებიან რა მაღალი ანტიკანცეროგენული და განსაკუთრებით მაღალი ანტილეიკემიური აქტივობით, ამჟამად, ამ თვალთახედვით ერთ-ერთ ყველაზე უფრო პერსპექტიულ კლასად არიან მიჩნეული [4].

მიზნობრივი პროდუქტების სინთეზი განხორციელდა იაფი და ადვილად ხელმისაწვდომი 2-ნიტროფლუორენისა და 2-ნიტროფლუორენონის მზა ფრაგმენტზე პიროლის ბირთვის მიმენებით ქვემოთ მოყვანილი სქემის მიხედვით.



1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21, 23 X=CH₂
2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 24 X=CO



გამოსავალი 2-ნიტროფლუორენი და 2-ნიტროფლუორენონი (1,2) მადეზილი
ლი გამოსავლებით მიღებულ იქნა ფლუორენის და ფლუორენონის პირდაპირი
ნიტრირებით. დამაკმაყოფილებლად მიმდინარეობს ნიტრონაწარმების აღდგე-
ნაც [5,6].

ჰიდროქლორიდ (5)-ის დიაზოტირებით და დიაზონიუმის მარილის შემდ-
გომი აღდგენით SnCl₂-ით მიღებულ იქნა 2-ფლუორენილჰიდრაზინის ჰიდრო-
ქლორიდი (9), რომლის ურთიერთქმედებით პიროყურძნის მჟავას ეთილის
ეთერთან დასინთეზებულია შესაბამისი ჰიდრაზონი (II) სინ- და ანტი-იზომერე-
ბის ნარევის სახით. გამოსავალი 46%.

იმის გამო, რომ ამინი(6) შეიცავს კარბონილის ჯგუფს, ანალოგიური გზით
მისი შესაბამისი ჰიდრაზონის მიღება ვერ განხორციელდებოდა. ამიტომ იგი
სინთეზირებული იქნა 9-ოქსოფლუორენილდიაზონიუმის ქლორიდის (8)
ურთიერთქმედებით მეთილცეტომარმჟავას ეთილის ეთერთან გვპ-კლინგემანის
მეთოდით. ჰიდრაზონის გამოსავალმა შეადგინა 90%.

ჩატარდა კვლევები ჰიდრაზონების (11-12) ციკლიზაციის ოპტიმალური
პირობების დადგენის მიზნით. ნაივნებია, რომ ჰიდრაზონი (11)-თვის უკეთესი
შედეგები მიიღება მაციკლიზირებელ აგენტად პოლიფოსფორის მჟავას ეთილის
ეთერის გამოყენებისას. როგორც ირკვევა, ჰიდრაზონი (12) კეტოჯგუფის
მინაქტივებელი გავლენის გამო ანალოგიურ პირობებში არ ინდოლიზირდება,
მაგრამ უფრო მკაცრ პირობებში, მაციკლიზირებელ აგენტად პოლიფოსფორის
მჟავას გამოყენებისას, შესაძლებელი გახდა ციკლური ეთერების (14-16) მიღება
ჯამური გამოსავლით 78% და თანაფარდობით 1:2-თან. ციკლური ეთერების
(13, 14, 15, 16) დაყოფა განხორციელდა პრეპარატული სვეტური
ქრომატოგრაფიის მეთოდით.

ციკლური ეთერების (13, 14) ნარევის დაყოფა ინდივიდუალურ ნაერთებად
ჩატარდა სვეტური ქრომატოგრაფიით სილიკაგელზე (100/160 μ), ელუენტი -
ბენზოლი - პეტროლეინის ეთერი (1:1). ანალოგიურად (15, 16) ეთერების ნარე-
ვიდან გამოყოფილ იქნა ინდივიდუალური ეთერები (15) და (16) იმ განსხვავებით,
რომ ელუენტად გამოყენებულ იქნა ბენზოლი.

(13), (14), (15) და (16) ეთერების შესაპნით ტუტის სპირტსნარით მიღე-
ბულია შესაბამისი 2-კარბონმჟავები (17), (18), (19) და (20), რომელთა თერ-
მულმა დეკარბოქსილირებამ მიგვიყვანა ჩაუნაცვლებელ ციკლურ პროდუქტე-
ბამდე (21), (22), (23) და (24).

მიღებული ნივთიერებების აღნაგობა დადგენილია ფიზიკურ-ქიმიური მეთო-
დების (იწ-, უი-, პმრ- სპექტროსკოპია და მასსპექტრომეტრია) გამოყენებით
და ელემენტური ანალიზით.

ყველა სინთეზირებული ინდენონდოლის იწ-სპექტრში შეიმჩნევა ინდოლის
NH ზმის ვალენტური რხევებისათვის დამახასიათებელი შთანთქმის ინტენსიური
ზოლი 3270-3410 სმ-1-ის უბანში. ოქსონდენონდოლების 2-კარბონმჟავებში
და მათ ეთილის ეთერებში აცილური ჯგუფის კარბონილის (CO)-ს შთანთქმის
მკაფიო მაქსიმუმი 1680-1700 სმ-1 უბანში, რაც ბუნებრივია არ გვხვდება (13),
(15), (17) და (19) ნივთიერებების სპექტრში.

მკვეთრად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან ანგულარული (21), (22) და
ხაზოვანი (23), (24) ინდენონდოლების უი-სპექტრები. ხაზოვანი ინდენონდო-

ლებისათვის დამახასიათებელია რამდენიმე გრძელტალღოვანი მაქსიმუმი, რომლებიც არ შეიმჩნევიან ანგულარული იზომერების სპექტრებში. ვარდა ამისა, 2-ამინოფლუორენონის ბაზაზე მიღებულ ყველა ციკლურ ნაერთსავე დაფლუორენისთვის დამახასიათებელი გრძელტალღოვანი მაქსიმუმი 350-400 ნმ უბანში.

პირ-სპექტრებში ინდენონდოლებს (21) და (22) აქვთ პროტონთა AB სისტემა ორთაპროტონებისათვის დამახასიათებელი სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტებით ($J_{4,5} = 8,7$ და $8,5$ ჰერცი შესაბამისად), რაც საშუალებას იძლევა მივაკუთვნოთ ეს ნაერთები ანულირების ანგულარულ ტიპს, მაშინ როცა ძლიერ სუსტი სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტები ($\sim 0,5$ ჰერცი) მიუთითებენ (23) და (24) ინდენონდოლების ხაზოვან აღნაგობაზე. (13) და (14) ნაერთების პირ-სპექტრებში გვაქვს ორთაპროტონების A_2 სისტემა, რაც საშუალებას იძლევა განისაზღვროს პიროლის ბირთვის შეკვრის მიმართულება, მაგრამ შემდგომ წარმოებულეებში (17, 18) აღირიცხება ამ პროტონის მკაფიოდ გამოხატული AB სისტემა სპინ-სპინური ურთიერთქმედების კონსტანტებით ($J_{4,5} = 8,4-8,5$ ჰერცი), რაც ცალსახად მიუთითებს ამ ნაერთების ანგულარულ აღნაგობაზე. ინდენონდოლების (13), (15), (17), (19), (21), (23) და ოქსონდენონდოლების - (14), (16), (18), (20), (22), (24) მოლეკულური მასები დადასტურებულია მასს-სპექტრომეტრულად და სრულ თანხვედრაში არიან გამოთვლილთან: $M^+ 277$ (13) და (15); $M^+ 291$ (14) და (16); $M^+ 219$ (22) და (24).

იზომერული ინდენონდოლების მასს-სპექტრომეტრული კვლევის ანალიზი მიუთითებს იმაზე, რომ მათი მოლეკულური იონების ფრაგმენტაცია სტერეოტიპურია, არ არის დამოკიდებული ბირთვების შეუღლების რიგზე და მდგომარეობს მოლეკულური იონებიდან წყალბადის ატომის $-C_2H_5$, $-OC_2H_5$, CO , $-H_2CN$ და $-HCN$ -ის ფრაგმენტების თანმიმდევრულ ელიმინირებაში.

ექსპერიმენტული ნაწილი

იწ-სპექტრები გადაღებულია ხელსაწყოებზე UR-20 და "Specord" ვახეღინის ზეთის სუსპენზიაში, გამხსნელებში (ქლოროფორმი, ოთხქლორიანი ნანშირბადი, ტეტრაჰიდროფურანი) და ტაბლეტებში KBr-თან. ელექტრონული სპექტრები ულტრაიისფერ უბანში მიღებულია "Specord"-ის და "Hitachi"-ის ფირმის სპექტროფოტომეტრებზე. პირ სპექტრები ჩაწერილია "Bruker-250" სპექტრომეტრზე, ხოლო მასს-სპექტრები MX-1303 მასს-სპექტრომეტრზე რეაქციის პროდუქტების გასუფთავება და დაყოფა ხორციელდებოდა თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეთოდით "Silufol UV-254"-ის ფირფიტაზე და სვეტური ქრომატოგრაფიით სილიკაგელზე.

3H, 1H-ინდენო[2,1-e]- და 1H, 9H-ინდენო[1,2-f]-ინდოლ-2-კარბონი ეთილის ეთერები (13) და (15). 6,96 გ (0,032 მოლ) ჰიდროქლორიდი (5) [6], 75 მლ წყლის და 20 მლ კონც. მარილმკვანის ნარევის აცივებენ $0-5^{\circ}C$ -მდე და 15 წთ განმავლობაში წვეთობით უმატებენ 10 მლ წყალში გახსნილ 2,21 (0,032 მოლ) $NaNO_2$ -ს და სარეაქციო ნარევის აყოვნებენ აღნიშნულ ტემპერატურაზე კიდევ ერთ საათს. დიაზონიუმის მარილის წარმოქმნილ სუსპენზია წვეთობით უმატებენ 60 ლ კონც. მარილმკვანეში გახსნილ ორქლორიან კალამის შემდეგ მიღებულ მასას ურევნ კიდევ 3 საათს: წარმოქმნილ ჰიდრაზონ ჰიდროქლორიდის (9) ნალექს ფილტრავენ, ხსნიან 1 ლ მდულარე წყალში, ნატრიუმის აცეტატის ნაჯერი ხსნარის დამატებით pH მიჰყავთ 3-მდე და ოთახ ტემპერატურაზე წვეთობით უმატებენ 4 მლ ეთანოლში გახსნილ 3,52 გ (0,032 მოლ) პიროფორმინის მკვანის ეთილის ეთერს. 6 საათის შემდეგ ჰიდრაზონის (1

ყითელ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით და აშრობენ. მიიღება 4,37 გ (46%) ტექნიკური ეთილპირუვატის 2-ფლუორენილჰიდრაზონი (11). ამ გზით მიღებულ ჰიდრაზონს 30 წუთის განმავლობაში უმატებენ 45 გ პოლიფოსფორის მკვას და განუწყვეტილი მორევის პირობებში აცხელებენ 75-90°C-ზე, ნალექს აცივებენ, გადააქვთ ყინულზე და გამოვარდნილ კრისტალებს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით. ეთერების ნარევეს ყოფენ სილიკაგელიან (100/160 მკ) სვეტზე. ელუენტი - ბენზოლი-პეტროლეინის ეთერი (1:1).

10-ოქსო-3H,10H-ინდენო[1,2-ე]- და 9-ოქსო-1H,9H-ინდენო[1,2-ფ]-ინდოლ-2-კარბონმკვავების ეთილის ეთერები (14) და (16). 7,4 გ (0,032 მოლ) 2-ამინოფლუორენონის ჰიდრაქლორიდის (6), 32 მლ წყლის, 12,8 მლ კონც. მარილმკვას და 64 მლ მმარმკვას ნარევეს აცივებენ 0-5°C-მდე და 15 წუთის განმავლობაში უმატებენ 2,21 გ (0,032 მოლ) NaNO_2 ხსნარს 10 მლ წყალში. აღნიშნულ ტემპერატურაზე სარეაქციო ნარევეს აყოფნებენ კიდევ ერთ საათს და სწრაფად უმატებენ წინასწარ 0-5°C-მდე გაციებულ ნარევეს, რომელიც შეიცავს 4,61 მლ (0,032 მოლ) მეთილაცეტოქმარმკვას ეთერს, 35 მლ იზოპროპანოლს, 1,92 გ KOH-ის ხსნარს 12 მლ წყალში. კოლბის შიგთავსს 0-5°C-ზე ენერგიულად ურევენ 2 საათის განმავლობაში და ერთი დღეღამით ტოვებენ ოთახის ტემპერატურაზე. შემდეგ რეაქციის პროდუქტებს აზავებენ 1 ლ წყლით და მიღებულ პიროყურძნის მკვას ეთილის 9-ოქსო-2-ფლუორენილჰიდრაზონს (12) ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით და აშრობენ. ტექნიკური პროდუქტის გამოსავალი 8,83 გ (90%-)ის ტოლია.

ამ გზით მიღებულ ჰიდრაზონს (12)-ს 45 წუთის განმავლობაში უმატებენ 90 გ პოლიფოსფორის მკვას და მორევის პირობებში აცხელებენ 105-120°C-მდე. ნარევეს აცივებენ, გადააქვთ ყინულზე და გამოვარდნილ ნალექს ფილტრავენ, რეცხავენ წყლით და აშრობენ. ეთერების ნარევეს ყოფენ სილიკაგელიან სვეტზე. ელუენტი - ბენზოლი. ეთერი (14)-ის გამოსავალი 4,21 გ (50%), ლლობის ტემპერატურა 246-247°C, Rf - 0,52 (ეთერი). ეთერი (16)-ის გამოსავალი 2,32 გ (28%), ლლობის ტემპერატურა 271-272°C, Rf - 0,59 (ეთერი).

3H,10H-ინდენო[1,2-ე]-ინდოლ-2-კარბონმკვავა (17). ნარევეს, რომელიც შეიცავს 0,7 გ (0,0025 მოლ) ეთერს (13), 55 მლ პროპანოლ-2-ს და 0,42 გ (0,075 მოლ) KOH-ის ხსნარს 5 მლ წყალში, აღულებენ 2 საათის განმავლობაში, შემდეგ აზავებენ 200 მლ წყლით, აცივებენ და წვეთობით უმატებენ 10%-იან მარილმკვას ხსნარს და ტოვებენ ოთახის ტემპერატურაზე რამდენიმე საათს. წარმოქმნილ კრისტალებს ფილტრავენ და რეცხავენ ცივი წყლით. მიიღება 0,55 გ (87%) ციკლური მკვავა (17) ლლობის ტ. 278°C.

1H,9H-ინდენო[1,2-ფ]-ინდოლ-2-კარბონმკვავა (19). მიიღება ანალოგიურად 0,9 გ (0,0032 მოლ) ეთერი (15)-დან. გამოსავალი 0,62 გ (76%), ლლობის ტ. 270°C.

10-ოქსო-3H,10H-ინდენო[1,2-ე]-ინდოლ-2-კარბონმკვავა (18). მიიღება (17) მკვას ანალოგიურად 2,32 გ (0,008 მოლ) ეთერი (14)-დან. გამოსავალი 1,98 გ (94%), ლლობის ტ. 322°C.

9-ოქსო-1H,9H-ინდენო[1,2-ფ]-ინდოლ-2-კარბონმკვავა (20). მიიღება ანალოგიურად 2,0 გ (0,007 მოლ) ციკლური ეთერი (16)-დან. გამოსავალი 1,73 გ (96,5%), ლლობის ტ. 300°C-ზე მაღლა (დაშლით).

3H,10H-ინდენო[1,2-ე]-ინდოლი (21). 0,55 გ (0,0021 მოლ) ციკლურ მკვას (17), სწრაფად აცხელებენ 290°C-მდე და აყოფნებენ ამ ტემპერატურაზე 20 წუთს. გაცივების შემდეგ ნაერთს (21) ასუფთავებენ სილიკაგელიან სვეტზე. ელუენტი - ბენზოლი. გამოსავალი 0,16 გ (38%), ლლობის ტ. 135°C.

1H,9H-ინდენო[1,2-f] (23). მიიღება ანალოგიურად 2,5 გ (0,01 მლ) ციკლური მჟავა (19)-დან. გამოსავალი 1,41 გ (69%), ლღობის ტ. 148⁰С.

3H,10H-ინდენო[1,2-c]-ინდოლ-10-ონი (22). მიიღება ანალოგიურად 2,0 გ (0,0076 მლ) ციკლური მჟავა (18)-დან. გამოსავალი 0,81 გ (49%), ლღობის ტ. 232⁰С.

1H,9H-ინდენო[1,2-f]-ინდოლ-9-ონი (24). მიიღება ანალოგიურად 0,54 გ (0,002 მლ) ციკლური მჟავა (20)-დან.

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

შემოსულია 09.11.2002

**Р. Н. АХВЛЕДИАНИ, Е. В. ФРОЛОВА, И. Г. АБЕСАДЗЕ,
М. М. ХАЧИДЗЕ, А. В. КИРИАКИДИ, И. В. ДЖИНИКАШВИЛИ,
Д. Д. ПАРЦВАНИЯ**

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОМЕРНЫХ ИНДЕНОИНДОЛОВ

Резюме

Показана принципиальная возможность построения и разработан удобный препаративный метод синтеза ранее неизвестных гетероциклических систем-изомерных инденоиндолов на основе легкодоступных 2-нитрофлуорена и 2-нитрофлуоренона.

**R. AKHVLEDIANI, E. FROLOVA, I. ABESADZE, M. KHACHIDZE,
A. KIRIAKIDI, I. JINIKASHVILI, D. PARTSVANIA**

THE SYNTHESIS AND STUDY OF ISOMERIC INDENOINDOLES

Summary

It has been established that the construction of early unknown heterocyclical systems - isomeric indenoindoles and oxoindenoindoles is possible in principle and a handy preparative method of synthesis has been worked out on the basis of easily available 2-nitrofluorene and 2-nitrofluorenon.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Ахвледiani Р. Н., Хачидзе М. М., Сазонов С. К., Михеева С. В., Суворов Н. Н.* ЖОХ, 1980, т. XVI, с. 1338-1339.
2. *Фролова Е. П., Ахвледiani Р. Н., Курковская Л. Н., Суворов Н. Н.* ЖОХ, 1987, т. XXIII, вып. 1, с. 189-195.
3. *Ахвледiani Р. Н., Костицин А. Б., Степанова Г. П., Хачидзе М. М., Зайцев Б. Б., Суворов Н. Н.* Изв. Вузов СССР, отд. химия и химическая технология, 1988, т. 32, вып. 5, с. 24-31
4. *Чернов В. А., Фролова Е. П., Сладков В. И., Ахвледiani Р. Н., Суворов Н. Н.* В кн.: Актуальные проблемы экспериментальной химиотерапии опухолей. М.: Изд. АН СССР, 1989, с. 211.
5. *Nies W. J. K. J. Res. Trav. Chem., 1948, v. 67, p. 357-360.*
6. *Кун. В. В.* кн: Синтезы органических препаратов. М: ИЛ, 1963, т. 10, с. 148.

№3 547-577.175.22

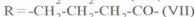
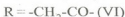
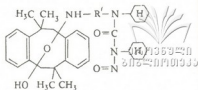
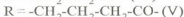
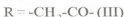
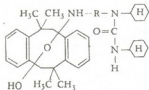
ა. კირიაკიძე, მ. ლუსმაგაშვილი, ი. აბესაძე,
ა. დოლიძე, რ. დემდარიანი

1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრაამეთილციკლოოქტანდიონ-4,8-ის საფუძველზე ოქსა-ჰეტეროციკლური ნაერთების სინთეზი და კვლევა

პეპტიდების ფიზიოლოგიური როლის მნიშვნელობა აქტუალურს ხდის მათი სინთეზის ხელმისაწვდომი გზების ძიებას. ამ მიმართულებით მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს ახალი N-დამცველი რეაგენტების მიღება. დღეისათვის ცნობილია სხვადასხვა N-დამცველი რეაგენტები, ისეთები, როგორცაა 2-(მ-ბუთოქსიკარბინოლოქსიმიწონო)-2-ფენილაცეტონიტრილი (BOC-ON), მ-ბუთილკარბოზენზოქსიქლორიდი და სხვები [1-2]. ეს უკანასკნელი მათგან ყველაზე გავრცელებულია, მაგრამ მის მისაღებად აუცილებელია ფოსგენის გამოყენება და უსაფრთხოების ტექნიკის განსაკუთრებული დაცვა. გარდა ამისა, პეპტიდიდან კარბოზენზოქსიქლორიდის დებლოკირება ხორციელდება ჰიდრირებით, რისთვისაც იყენებენ პლატინის ჯგუფის კატალიზატორებს, რომლებიც ადვილად დეზაქტივირდებიან [3].

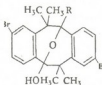
ჩანაცვლებული დიბენზოპენტალანები ადვილად შედიან ტრანსანულარულ რეაქციებში სხვადასხვა ამინომჟავებთან და პეპტიდებთან და ასევე ადვილად განიცდიან დებლოკირებას შესაბამისი ოქსა-ჰეტეროციკლური ნაერთიდან. ამ თვისებებმა განაპირობა ჩვენი მცდელობა N-დამცველ რეაგენტად გამოვეყენებინა 4,4,8,8-ტეტრაამეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალანის (I) ენგვის პროდუქტი, ციკლური დიკეტონი 1,2,ა,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრაამეთილციკლოოქტანდიონ-4,8 (II) [4-5]. ამ გზით, მისი ურთიერთქმედებით გლიცინთან, α-D,L-ფენილალანინთან, D,L-ვალინთან, D,L-ნორვალინთან, β-ალანინთან, γ-ამინოვარბოს მჟავასთან, გლიცილ-გლიცინთან, გლიცილ-D,L-ნორვალინთან, გლიცილ-γ-ამინოვარბოს მჟავასთან მიღებულ იქნა შემდეგი ტიპის ჰეტეროციკლური ნაერთები: 4,4,8,8-ტეტრაამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-9-ოქსაბიციკლო-(3,3,1)ნონან-1-N-კარბონმჟავა-5-ოლი [4]. ეს ნაერთები წარმოადგენენ საწყის ნივთიერებებს პეპტიდურ სინთეზში: ისინი ურთიერთქმედებენ ამინომჟავების და ზოგიერთი დიპეპტიდის რთულ ეთერებთან დიციკლოჰქსილკარბოდიმიდის თანდასწრებით. შემდეგ დიკეტონის (II) რაოდენობრივი დებლოკირება და რთულეთერული ჯგუფის შესაბამისად ადვილად ხდება NaOH-ის ხსნარით [6].

უკანასკნელ წლებში დიდი ყურადღება ექცევა ალკილნიტროზომარდოვანას ნაწარმების სინთეზს, რადგან ისინი წარმოადგენენ ბიოლოგიურად აქტიურ, კრძოდ, ანტიბლასტომატოზურ ნივთიერებებს. ამ მიზნით, საწყის პროდუქტებად გამოვიყენეთ დიკეტონის (II) ტრანსანულარული ურთიერთქმედების პროდუქტები გლიცინთან, β-ალანინთან და γ-ამინოვარბოს მჟავასთან. ამ ნაერთების ურთიერთქმედებით დიციკლოჰქსილკარბოდიმიდთან მიღებულ იქნა აციკლმარდოვანები, ხოლო მათი ნიტროზირებით - შესაბამისი ნიტროზოწარმოებულები [8]:



გარდა ამისა, ჩატარებულ იქნა (I) ნაერთის და მისი ქანგვის პროდუქტის (II) შემდეგი ქიმიური გარდაქმნები: (I)-ის ფოტოქიმიური ბრომირებით სარეაქციო მასიდან გამოვეყავით სამი პროდუქტი, კრისტალური ნივთიერებები: 1,5,2,3-ტეტრაბრომ-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზოპენტალენი (IX), 2',4',3"-ტრიბრომ-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-Δ⁽⁵⁾-პენტალენი (X), 2',4',1",3"-ტეტრაბრომ-4,4,8,8-ტეტრამეთილ-2,3,6,7-დიბენზო-Δ⁽⁵⁾-პენტალენი (XI). ტეტრაბრომიდის (IX) დაქანგვით ქრომის ანჰიდრიდით ყინულოვან ძმარმეაგამი მიღებულ იქნა ციკლური დიეტონი 2',3"-დიბრომ-1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრამეთილციკლოქტანდიონ-4,8 (XII). ანალოგიურ პირობებში (X) ნაერთის დაქანგვით მიღებულ იქნა 2',4',3"-ტრიბრომ-1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრამეთილციკლოქტანდიონ-4,8 (XIII). ნაერთის (XII) ნიტრირებით მიღებულ იქნა შესაბამისი ბრომინიტროწარმოებულნი 2',3"-დიბრომ-3',2"-დინიტრო-1,2,5,6-დიბენზო-3,3,7,7-ტეტრამეთილციკლოქტანდიონ-4,8 (XIV) [9].

ნაერთის (XII) ტრანსანულარული ურთიერთქმედებით ამიაკთან, მეთილამინთან, ეთილამინთან, ტრიბტამინთან და გლიცინთან მიღებულ იქნა შესაბამისი ოქსა-პეტეროციკლური ნაერთები [10]:



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

შემოსულია 23.09.2002

А. В. КИРИАКИДИ, М. О. ЛУРСМАНАШВИЛИ, И. Г. АБЕСАДЗЕ,
А. В. ДОЛИДЗЕ, Р. Р. ДЕВДАРИАНИ

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ
ОКСА-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
1,2,5,6-ДИБЕНЗО-3,3,7,7-ТЕТРАМЕТИЛЦИКЛООКТАНДИОНА-4,8**

Резюме

Разработан метод применения 1,2,5,6-дибензо-3,3,7,7-тетраметилциклооктандиона-4,8 в качестве N-защитного реагента в пептидном синтезе.

Получены новые аналоги алкилнитрозомочевины на основе 1,2,5,6-дибензо-3,3,7,7-тетрамethylциклооктандиона-4,8, глицина, β-аланина, γ-аминомасляной кислоты и диметилдигидрокарбодиимида.

Фотохимическим бромированием 4,4,8,8-тетрамethyl-2,3,6,7-дибензопепталаана получены три новых вещества, а также продукты их превращения.

A. KIRIAKIDI, M. LURSMANASHVILI, I. ABESADZE,
A. DOLIDZE, R. DEVDARIANI

SYNTHESIS AND STUDY OF OXA-HETEROCYCLIC COMPOUNDS ON THE BASIS OF 1,2,5,6-DIBENZO-3,3,7,7-TETRAMETHILCYCLOOCTANEDION-4,8

Summary

A method of implementation of 1,2,5,6-dibenzo-3,3,7,7-tetramethylcyclooctanedion-4,8 as N-protecting reagent in peptide synthesis has been worked out.

New derivatives of nitrosourea have been synthesized on the basis of 1,2,5,6-dibenzo-3,3,7,7-tetramethylcyclooctanedion-4,8, glycine, β-alanine, γ-aminobutyric acid dicyclohexylcarbodiimide.

By the photochemical bromination of 4,4,8,8-tetramethyl-2,3,6,7-dibenzopentalane three new compounds and their derivatives have been synthesized.

ლიტერატურა - LITERATURE - REFERENCES

1. Chemical Dynamics Corp. special peptide issue. Feb, №1, vol.6, 1982.
2. M. Sokolovsky, M. Wilchek, A. Patechornic. J. Amer. Chem. Soc., 86, 1964, 1202.
3. Э. Шредер К. Любке. Пептиды, 1, 1967, 51-56.
4. Р. М. Лагидзе. Синтез и превращения замещенных дибензопепталаанов и аралкалгалогенидов. Тбилиси, 1984.
5. Р. М. Лагидзе, Н. К. Иремадзе, Г. Г. Самсония. Сообщения АНГССР, 47, №2, 1967, 309.
6. Canadian Journal of Chemistry. 1967, 7, vol. 45, 759.
7. Р. М. Лагидзе, Д. Р. Лагидзе, Н. К. Иремадзе, Р. Р. Девдариани, Л. Г. Чегелишвили. III Межд. конф. по химии и биотехнологии биологически активных природных соединений. Тез. докл., София, 1985.
8. Д. Р. Лагидзе, А. В. Кириакиди, Н. К. Иремадзе, Л. Г. Чегелишвили, Р. М. Лагидзе. Собщ. АНГССР, 1987, 127, 1.
9. А. В. Кириакиди, Н. К. Иремадзе, Р. Р. Девдариани, Р. М. Лагидзе. Собщ. АНГССР, 1989, 136, 3.
10. А. В. Кириакиди, Н. К. Иремадзе, Р. Р. Девдариани, Л. М. Мамаладзе, Р. М. Лагидзе. Собщ. АНГССР, 1990, 137, 2.

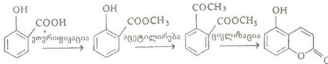
№ 547-577.175.22

მ. ბუზარიაშვილი, მ. ციციანი, ი. მიხაძე, მ. ჯაფარიძე, ა. ლომიძე

4-ჰიდროქსიკუმარინის სინთეზის შესახებ

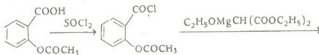
4-ჰიდროქსიკუმარინი იწარმოადგენს კუმარინის სტრუქტურის შემცველი სხვადასხვა ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების სინთეზისათვის ძირითად პროდუქტს. თვითონ კუმარინი ფართოდ გამოიყენება პარფიუმერიაში, არომატიზირებული თამბაქოს წარმოებაში, კვლინარიაში და სხვა. ასევე შესაძლებელია სისხლის გამათხევადებელი პრეპარატების მიღება, რომელთა შორის გამოირჩევა მღრღნელების საწინააღმდეგო ეფექტური პრეპარატი - ზოაკუმარინი 3-(α -აცეტონილბენზილ-)-4-ჰიდროქსიკუმარინი. ისიც უნდა აღინიშნოს, რომ კუმარინი ბუნებრივი მცენარეული ეთერზეთების შემადგენელი ნივთიერებაა და მისი პრაქტიკულად ძვირფასი თვისებების მქონე ნაწარმების მიღება აქტუალური პრობლემაა.

4-ჰიდროქსიკუმარინის მიღება შესაძლებელია სხვადასხვა მეთოდით, მაგრამ შედარებით ხელსაყრელად მიჩნეულია სინთეზი სალიცილის მჟავის საფუძველზე [1].

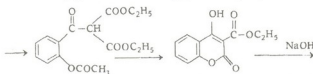


სალიცილის მჟავა სალიცილის მჟავის მეთილის ეთერი აცეტისალიცილის მჟავის მეთილის ეთერი 4-ჰიდროქსიკუმარინი

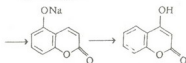
მრეწველობაში ზოაკუმარინის მიღების პროცესში 4-ჰიდროქსიკუმარინი მიიღება განსხვავებული მეთოდით აცეტისალიცილის მჟავიდან [2].



აცეტისალიცილის მჟავა აცეტისალიცილის მჟავის ქლორ ანჰიდრიდი



აცეტოქსიფენილდიაკარბოქსი მეთილეთერი ბენზოტეტრაონ- α -კარბონის მჟავის ეთილის ეთერი



4-ჰიდროქსიკუმარინის ნატრიუმის მარილი 4-ჰიდროქსიკუმარინი

ეს უკანასკნელი მეთოდი უფრო მეტად გათვლილია სამრეწველო მიზნებისათვის და განხორციელებულია მაგნიუმორგანული სინთეზით დიქლორეთანის არეში კატალიზატორების თანაობისას. აცეტილსალიცილის მჟავის და ეთილ-სიმანთიუმბალონის ეთერის ურთიერთქმედების შედეგად წარმოქმნილი აცეტილ-სოფენილკარბეტოქსიმეთილკეტონი ჰიდროლიზდება გოგირდმჟავით ბენზოტეტრაონკარბონის მჟავის ეთილის ეთერის წარმოქმნით, რომელიც შემდგომ შვისაპნება და დეკარბონილირდება ნატრიუმის ტუტის 9%-იან ხსნართან ურთიერთქმედებით გაცხელების დროს. მიღებული 4-ჰიდროქსიკუმარინის მარილიდან 15%-იანი გოგირდმჟავის ზემოქმედებით გამოიყოფა 4-ჰიდროქსიკუმარინი. რასაკვირველია ეს უკანასკნელი მეთოდი უზრუნველყოფს მაღალ გამოსავალს, მაგრამ მაგნიუმორგანული სინთეზის გამოყენების გამო საკმაოდ საბიფთოა და მრავალსაფეხურიანია. ჩვენს მიერ გამოყენებულია მეთოდთა, რომელიც ითვალისწინებს 4-ჰიდროქსიკუმარინის მიღებას სალიცილის მჟავიდან, თუმცა ამ შემთხვევაშიც არის გარკვეული პრობლემები საბოლოო ციკლიზაციის ეტაპზე, როდესაც გამოიყენება ლითონური ნატრიუმის თხელი ფირფიტები. საწყისი სალიცილის მჟავა მიღებულია სტანდარტული მეთოდით ფენოლისაგან ნატრიუმის ტუტის და CO₂-ის მეშვეობით. დიდი მნიშვნელობა აქვს ნედლი სალიცილის მჟავის გაწმენდას მინარევებისაგან, რადგან ამ რეაქციის გამოსავალი არ აღემატება 50%-ს. გამოყენებულია სალიცილის მჟავის გასუფთავებისათვის სუბლიმაციის მეთოდი ჰორიზონტალურ სუბლიმატორში. სუბლიმატორის კედლები ცხელდება სალიცილის მჟავის გადნობამდე, რის შედეგადაც პერის ნაკადის მეშვეობით ხდება სუბლიმირებული მჟავის კონდენსირება სუბლიმატორის და მაცივრის კედლებზე. ამ მეთოდით გასუფთავებული სალიცილის მჟავიდან უწყლო მეთანოლის მეშვეობით ხდება ეთერიფიკაცია სალიცილის მჟავის მეთილის ეთერის მიღებით. ამ უკანასკნელიდან ძმრის ანჰიდრიდის ზემოქმედებით მიიღება აცეტილსალიცილის მჟავის მეთილის ეთერი, აქედან კი ციკლიზაციით მიიღება 4-ჰიდროქსიკუმარინი. ციკლიზაციისათვის გამოყენებულია ორი მეთოდიცა.

4-ჰიდროქსიკუმარინი: ა). აცეტილსალიცილის მჟავის მეთილის ეთერი 934 გ, 7 გ გოგირდმჟავა და 0,34 გ ძმრის ანჰიდრიდის ნარევი 1,5 სთ-ის განმავლობაში მორევის შემდეგ გადაიტანება 3,3 ლ წყალში და კვლავ ხდება მორევა ნახევარი საათის განმავლობაში. 6 სთ-ის დაყოვნების შემდეგ ნარევი იფილტრება, ირეცხება და შრება. რთულ ეთერს 350 მლ პარაფინის ზეთში 60°C-ზე ემატება ნელნელა 1450 მლ პარაფინის ზეთი, რომელიც შეიცავს 132,4 გ ნატრიუმს. ნარევის აცხელებენ 2 სთ 245-250°C-ზე. გაცხელების შემდეგ იფილტრება ვაკუუმზე და ირეცხება. რეაქციაში შეუსვლელი ნატრიუმი იშლება მეთანოლით. მიღებული სუსპენზია გადაიტანება 5,6 ლ წყალში 60-70°C-ზე. მიღებული ფისი მუშავდება 153 გ გოგირდმჟავით, რომელიც გახსნილია 320 მლ წყალში (pH 5-6) და იფილტრება. ფილტრატს ადუღებენ 140 გ ნაწმირთან ერთად, აცივებენ 20°C-ზე, კვლავ ფილტრატს და უმატებენ ფილტრატს მორევის პირობებში გოგირდმჟავიან ხსნარს (1:4) pH 2-მდე. ფილტრატი ირეცხება და შრება 70°C-ზე. მიიღება 200 გ 4-ჰიდროქსიკუმარინი (28,5%).

ბ). 250 მლ მშრალი ტოლუოლის და 6 გ მეტალური ნატრიუმის ნარევის ნელ-ნელა ულუფებად უმატებენ 50 გ აცეტილსალიცილის მჟავის მეთილის ეთერს. დამატების პერიოდში და შემდგომ 5 სთ-ის განმავლობაში უზრუნველყოფილია t - 100-150°C. პერიოდული მორევის პირობებში ემატება მშრალი

ტოლუოლი, რათა ნარევი საკმაოდ თხელი იყოს. ნარევის ყინულით გაცივების შემდეგ იგი ნელ-ნელა გაიტანება 500 მლ 0° C-მდე გაცივებულ 10%-იან ქარბჟავაში. ტოლუოლის ფენას აცილებენ, რეცხავენ წყლით, შემდგომ 2-ჯერ NaHCO_3 -ის 7%-იანი ხსნარით და კვლავ წყლით. ტოლუოლის გადადინების შემდეგ მიღებულ ნაშთს აშრობენ. მიიღება 121 გ 4-ჰიდროქსიკუმარინი (77%).

ამდენად, შემდგომი პრაქტიკული გამოყენებისათვის 4-ჰიდროქსიკუმარინის სინთეზისათვის მიზანშეწონილია მისი მიღება სალიცილის მჟავიდან შემდგომი ეთერიფიკაციით და აცეტილირებით, ხოლო აცეტილსალიცილმჟავის მეთილის ეთერის ციკლიზაცია უმჯობესია ჩატარდეს ლითონური ნატრიუმის გამოყენებით მშრალი ტოლუოლის არეში.

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

შემოსულია 17.02.2003

М. С. БУЗАРИАШВИЛИ, М. В. ЦИЦАГИ, И. И. МИКАДЗЕ,
М. Г. ДЖАПАРИДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

О СИНТЕЗЕ 4-ГИДРОКСИКУМАРИНА

Резюме

Сравнением промышленного и лабораторного методов синтеза 4-гидроксикумарина выбрана схема его получения из салициловой кислоты, с последующей этерификацией и ацелированием с получением метилового эфира ацетилсалициловой кислоты. Циклизацию последнего предпочтительнее проводить посредством металлического натрия в среде сухого толуола.

M. BUZARIASHVILI, M. TSITSAGI, I. MIKADZE,
M. JAPARIDZE, A. DOLIDZE

ABOUT SYNTHESIS OF 4-HYDROXYCUMARINE

Summary

Among the industrial and laboratory methods of synthesis of 4-hydroxycumarine a method based on the salicylic acid was selected. After esterification and acetylation of salicylic acid, cyclization was carried out with metallic sodium. Toluene was used as a solvent.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Препаративная органическая химия. М: Химия, 1964, 908с.
2. Технологический регламент получения зоокумарина, рукопись.
3. C. N. Ionescu, I. Selmcui, V. Niculesco, T. Gesteu, O. Leoveanu. Preparation of 4-hydroxycumarin, Acad. Rep. Populare Romine, Studii Cercetari Chim, 2, 1954, 191-194.
4. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М: Химия, 1969, 944с.

L. DOLIDZE, T. UCHANEISHVILI, N. KAVTARADZE,
 R. CHEDIA, A. KANDELAKI, A. DOLIDZE

**RESEARCH OF POSSIBILITIES OF NAPHTHALENE
 PREPARATION FROM THE FRACTION
 OF LOW DEBETIC GEORGIAN OILS**

Rational processing of low debetic oils of Georgia has significant practical value. That means preparation of valuable petroleum hydrocarbons of high purity as raw material for production of various medical preparations and plant protection means. Naphthalene is one of such hydrocarbons. Earlier we described preparation of pharmaceuticals - Oxoline, Naphthyzine, plant protection means - sevin, efficient insecticide for apples gardens protection and Iuglone - the analog of natural herbicide on the Naphthalene basis, obtained from waste products of the Coke-Chemical plant of Rustavi Metallurgical factory [1].

The purpose of the present work is to research ways of production of *naphthalene* from the alternative raw material - small debetic oils of Georgia for their rational processing. It is possible to make a product with market cost up to 110-120 USD/t from raw material whose price as a fuel does not exceed 24-30 USD/t.

Researches devoted to the content of Naphthalene in oils of various deposits have shown that there is no relationship between the contents of naphthalene in oil and paraffinum durums, gum and sulfur. Moreover, no rela-

Table 1

Physical-chemical parameters and group hydrocarbonic content of kerosine-gasoline

Fractions	The yield of oil, mass. %	Relative density, ρ_4^{20}	Index of refraction	Content of total sulphur	Molecular weight	Group hydrocarbonic contents		
						paraff.	naph.	aromat.
Kerosine fraction 170-250°C	14,18	0,8327	1,4467	0,0024	167	28,6	52,3	19,1
Light gasoline fraction 250-300°C	9,22	0,8624	1,4672	0,0083	222	29,0	48,4	22,6
Heavy gasoline fraction 300-420°C	16,3	0,9713	1,6141	0,10144	302	29,2	38,3	32,5
Oil fraction 420-520°C	31,9	0,9339	1,5181	0,2265	406	30,6	30,2	39,2
Wide fraction 170-520°C	71,6	0,9146	1,5173	0,0925	311	26,0	42,4	31,6

tionship between the content of polycyclic aromatic hydrocarbons and the over-all content of aromatic hydrocarbons is found. However, it is undoubtedly established, that in the oil the content of methylnaphthalenes is higher than that of naphthalenes and that the integral content of hydroaromatic naphthalenes, a potential raw material for production of petrochemical naphthalene, is peer or in the majority of oils exceeds the content of initial aromatic analogs [2].

According to the foregoing we paid special attention to the oil from Supsa, characterized by high specific gravity, high gum content and insignificant concentration of sulfur and paraffins [3].

Initial Supsa oil was distilled. In the isolated fractions the group hydrocarbon composition of fractions was determined by aniline point depressions. The obtained experimental data are given in Table 1.

The investigated wide fraction with an oil yield of 71,6% is characterized by high density - $P_4^{20}=0,9146$ and high index of refraction $n_d^{20}=1,5173$, average molecular weight equal to 311. The analysis of structural - group composition has shown that the specified wide fraction of Supsa oils is char-

Table 2

Hydrocarbonic content of fractions of Supsa Oil

Fractions	Content in oil, %	Structural-group composition	The content in a fraction, %	Hydrocarbonic composition	The content in a fraction, %
Kerosine 170-250°C	14,2	aromatic, all	19,1		
		a) monocyclic	18,5	tetralins	0,78
		b) bicyclic	0,6	naphthalenes	0,60
		naphtenic, all	52,3	decalins	0,20
		a) monocyclic	37,6		
		b) bicyclic	14,7		
Light gasoline 250-300°C	9,22	aromatic, all	22,6		
		a) monocyclic	16,2	tetralins	0,08
		b) bicyclic	6,4	naphthalenes	1,20
		naphtenic, all	48,4		
		a) monocyclic	29,6		
		b) bicyclic	15,1		
		c) above	3,7		
		aromatic, all	32,5		
Heavy gasoline Liht oil 300-420°C	16,3	a) monocyclic	15,7	naphthalenes	0,2
		b) bicyclic	10,2		
		c) above	6,6		
		naphtenic, all	38,3		
		a) monocyclic	18,3		
		b) bicyclic	12,0		
		c) above	8,0		
		aromatic, all	39,2		
Oils 420-520°C	31,9	a) monocyclic	16,3		
		b) bicyclic	12,6		
		c) above	10,3		
		naphtenic, all	30,2		
		a) monocyclic	12,4		
		b) bicyclic	6,4		
		c) above	11,1		

acterized by high content of aromatic hydrocarbons of 31,6 and 42,4% mass, accordingly, and the small content of sulfur - 0,0925 %mass. The corresponding data are summarized in Table 1.

For definition of aromatic hydrocarbons structure, fractions specified in Table 1 were chromatographically fractionalized on silica gel of KCM type with the particle size of 100-200 mesh, and the activity by benzol is equal to 12,6. Therefore dearomatization was tested by a phormaline reaction according to A. M. Nastjukov. Further the strippant (concentrate of aromatic hydrocarbons) was investigated by the picric method. Desaromatized fractions (Naphteno-parafinic concentrate) were also treated by picric acid after dehydrogenation on palladic catalyst according to procedure described in [4]. After decomposing picrates by weak alkaline solution and extraction by ether, the isolated hydrocarbons were studied by Infrared Spectroscopy. Experimental results are given in Table 2.

As shown from data given in Table 2, bicyclic aromatic hydrocarbons make 9. 2% of the studied oil. In the 250-520°C fraction their content remained rather constant in the range of 9-13 %. They make significant part (33%) of aromatic hydrocarbons of the wide fraction. Naphthalenes prevail in aromatic hydrocarbons.

Potential raw material for production of petrochemical naphthalene are the hydronaphthalenes, belonging to the category of naphthenic and arilnaphthenic hydrocarbons. From the data of Table 2 it is evident, that the sum of hydronaphthalenes exceeds the content of aromatic analogs of investigated fraction of Supsa oil. Concentration of bicyclic naphthenes is only an approximate direction of hydrocarbons such as decalin, as they can also be hydrindanes (4,3,0 dicyclononanes).

For increasing the raw-material base for production of naphthalene, the Kerosine-gasoline fraction (200-340°C) from Supsa oils (a yield of 24,1% on oil)

Table 3

Catalitic aromatization of fraction (200-340°C) of Supsa Oil

Parameters	Crude	Catalis
Yield liquid catalisate, mass. %	-	75,6
Yield gas, mass. %	-	16,2
Coke, mass. %	-	3,2
Fraction content		
H.K - 200°C, %	0,5	51,4
200-240 °C, %	23,8	22,4
above 240 °C, %	72,7	25,2
Density, d_4^{20}	0,8478	0,8762
Group Hydrocarbonic content		
parafinic	28,4	16,6
naphthenic	44,6	21,2
aromatic, total	27,0	62,6
monocyclic	21,3	27,3
bicyclic	5,7	35,3

was treated by catalytic aromatization, on the catalyst in which synthetic zeolite H₄BM in amount of 20% mass. from catalyst, modified by Ni⁺³ cations was used as an active phase, and natural clay, gumbrine (80% mass.) - as a matrix. Experimental conditions: temperature 520°C, volume flow rate of the raw material 0,8 h⁻¹. Experimental results are given in Table 3.

It is evident that the content of aromatic hydrocarbons has increased by a factor of two and more. especially bicyclic aromatic hydrocarbons, probably, due to the reaction of dehydrogenation naphthenic and dehydrocyclizations of paraffinic hydrocarbons. The catalysate has been treated by extraction with b, b'-geminodipropionitrile. Then the solvent was distilled. By processing of the concentrate with phenol trinitrate and further crystallization from ethanol naphthalene with melting point 78,20°C and a yield of 34% per initial catalysate was obtained.

P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
of the Georgian Academy of Sciences

Received 17.03.2003

ლ. დოლიძე, თ. უჩანეიშვილი, ნ. კავთარაძე,
რ. ჭედია, ა. კანდელაკი, ა. დოლიძე

საქართველოს მცირე დებეტინი ნავთობებიდან ნავთალისნის მიღების შესაძლებლობის კვლევა

რეზიუმე

საქართველოს მცირე დებეტინი ნავთობების რაციონალური გადამუშავების მიზნით შესწავლილია მაღალი სიმკვრივის და ფისების მაღალი შემცველობის მქონე სუფსის ნავთობის ფრაქციებიდან ნავთალისნის გამოყენების შესაძლებლობა. დადგენილია, რომ ბიციკლური არომატული ნანშირწყალბადების შემცველობა საკვლევ ნავთობში 9,2%-ია. ამ ნანშირწყალბადებში სწარბობს ნავთალისნის ჰომოლოგები. ნედლეულის ბაზის გასაფართოებლად ჩატარდა ფრაქციის (200-300°C) კატალიზური არომატიზაცია და ბიციკლური არომატული ნანშირწყალბადების გამოსავალი მკვეთრად გაიზარდა. კატალიზატის გამსხნელით, პიკრინის მჟავის და მეთილის სპირტით დამუშავების შემდეგ ნავთალისნის გამოსავალი შეადგენს 34%-ს საწყის კატალიზატზე გადაანგარიშებით.

Л. А. ДОЛИДЗЕ, Т. Г. УЧАНЕИШВИЛИ, Н. А. КАВТАРАДЗЕ,
Р. В. ЧЕДИА, А. Ш. КАНДЕЛАКИ, А. В. ДОЛИДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАФТАЛИНА ИЗ ФРАКЦИИ МАЛОДЕБЕТНЫХ НЕФТЕЙ ГРУЗИИ

Резюме

С целью рациональной переработки малodeбетных нефтей Грузии исследована возможность выделения нафталина из фракции Супсинской



нефти, которая характеризуется высокой плотностью и высоким содержанием смол. Установлено, что содержание бициклических ароматических углеводородов в исходной нефти составляет 9,2%. В этих углеводородах преобладают гомологи нафталина. Для расширения сырьевой базы проведена каталитическая ароматизация фракции (200-300⁰С) и выход бициклических ароматических углеводородов резко возрос. После обработки катализата растворителем, пикриновой кислотой и метиловым спиртом выход нафталина составлял 34% на исходный катализат.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Долидзе Л. А., Кавтарадзе Н. А., Джанпаридзе К. К., Гургенидзе З. Г., Учანიшвили Т. Г., Чедиа Р. В.* Georgian Engineering News, 2000, №2, p. 136.
2. Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки, перев. с англ., М.: Химия, 1971.
3. *Арешидзе Х. И.* Исследования в области химии нефти. Тбилиси: Мецниереба, 1980, стр. 41, 199-232.
4. *Арешидзе Х. И., Бенцишвили Е. М.* Исследования конденсированных ароматических углеводородов керосиновых фракций норийской нефти. Bull. Inst. Lasi, 1962, VIII (XII), 3-4, 161-166.

УДК. 541.128

Н. П. ЦЕРОДЗЕ, О. Г. ЛОМТАДЗЕ,
Л. Т. ТАТИАШВИЛИ, А. В. ДОЛИДЗЕ

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ

В развитых странах мира повышенные требования предъявляются к экологическим показателям автомобильных бензинов. Запрещено применение присадок, содержащих свинец и тяжелые металлы, а содержание бензола и суммарной ароматики ограничено до 0,8 и 25%, соответственно. В последний период в некоторых странах ограничено применение кислород- и фосфорсодержащих добавок. Такие жесткие требования определяют изменение технологической конфигурации производства высокооктановых бензинов. Перспективным направлением получения экологически безопасных автомобильных бензинов является максимальная изомеризация бензиновой фракции, особенно C_5 - C_6 , углеводородов, чтобы в дальнейшем при проведении процессов риформинга и диспропорционирования, получить базовые бензины с нормативным содержанием бензола и суммарной ароматики. Процесс изомеризации наиболее эффективен для нафтено-парафинистых нефтей Грузии, поскольку полученный из них прямогонный бензин (нафта) имеет октановое число в пределах 52-56 единиц. Посредством изомеризации возможно получение углеводородов с разветвленным углеродным скелетом и, соответственно, продукта с повышенным октановым числом.

Для процессов изомеризации особенно эффективными оказались платина-палладиумсодержащие широкопористые цеолитные катализаторы [1]. На таких катализаторах при изомеризации фракции C_5 - C_6 углеводородов получается 75-77%-ный изомеризат с октановым числом на 12 единиц выше, чем у исходного сырья. Надо отметить возможность повышения октанового числа изомеризатов при многократной рециркуляции. В высокоразвитых странах внедрены процессы, учитывающие разделение изомерных и нормальных углеводородов на цеолитах, их повторная изомеризация и осуществление указанного процесса несколько раз. Такой метод дает возможность повысить октановое число C_5 - C_6 фракции примерно на 20 единиц.

Процесс изомеризации нами проведен на природном цеолите - клинтоптитолите, обработанном раствором $FeCl_3$. Такая обработка определяет изменение размера пор и повышение потенциала изомеризации вследствие замещения ионов Na^+ на Fe^{3+} . Надо отметить, что в природном цеолите присутствует железо в виде оксида примерно 1,6%, а после трехкрат-

ной обработки раствором $FeCl_3$ содержание оксида железа повышается до 4-4,5%. Катализатор готовили модифицированием 1-2 мм фракции природного цеолита - клиноптилолита 0,1 N раствором $FeCl_3$ при постоянном перемешивании. Объемное соотношение цеолит:раствор 1:6, процесс модифицирования проводили в течение 1-го часа и повторяли трижды.

После высушивания на воздухе катализатор погружали в кварцевую трубку диаметром 25мм. Высота слоя катализатора - 5 см. Кварцевую трубку с катализатором помещали в вертикальную печь, температура которой регулировалась с помощью терморпары. Точность регулирования температуры - $\pm 2^\circ C$. После нагрева печи до температуры 250-350 $^\circ C$ проводили продувку воздухом в течение 1-го часа, после чего с помощью механического дозатора подавались нефтяные фракции, отогнанные в интервале температур 35-100 $^\circ C$ и 100-180 $^\circ C$ с объемной скоростью 0,2-2час $^{-1}$.

Состав полученного изомеризата анализировали на газожидкостном хроматографе с пламенно-ионизационным детектором ("Хром-4", Чешская Республика). В металлические колонки хроматографа длиной 3-4 м погружались стандартные фазы типа хромосорба, обработанные апиэзоном. Сравнением хроматограммы катализата с хроматограммами исходного продукта установлено, что в условиях 350 $^\circ C$ температуры и 2 час $^{-1}$ объемной скорости превращение нормального гексана в изогексаны составляет 62%. Активность катализатора сохраняется в течение длительного периода, после чего не отмечено образование кокса. Падение активности катализатора после 250 часов работы легко восстанавливается до начального уровня после обработки нормальным пентаном.

Т а б л и ц а 1

Относительное содержание C_6 углеводородов после каталитической изомеризации бензиновой фракции (при температуре 350 $^\circ C$)

Наименование углеводорода	Содержание в исходной фракции, %	Катализат.				
		Объемная скорость подачи, час $^{-1}$				
		0,2	0,4	0,8	1,6	2,0
н-гексан	50	10	13	16	18	19
2- метилпентан	26	38,5	38	37,5	37	37
3-метилпентан	21	32,5	32	31,5	31	31
2,3- диметилбутан	2	10	9	8	7,5	7
2,2-диметилбутан	1	9	8	7	6,5	6

Таким образом, модификация клиноптилолита треххлористым железом обеспечивает изомеризацию скелета нефтяных углеводородов на 60-65% в условиях 350 $^\circ C$ температуры и объемной скорости катализа 2 час $^{-1}$. Это позволяет обеспечить повышение октанового числа на 4-8 единиц.



ბენზინური ფრაქციის პარაფინული ნახშირწყალბადების
იზომერიზაცია რკინის იონებით მოდიფიცირებულ ბუნებრივ
ცეოლითზე

რეზიუმე

შესწავლილია ნავთობის პირდაპირნახადი ბენზინური ფრაქციების იზომე-
რიზაცია $250-350^{\circ}\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში რკინის იონებით მოდიფი-
ცირებულ ბუნებრივ კლინოპტილოლიტზე. დადგენილია, რომ 350°C -ზე 2სთ^{-1}
მოცულობითი სიჩქარის პირობებში სამქლორირიანი რკინით მოდიფიცირებული
კლინოპტილოლიტის თანაობისას ადგილი აქვს ჩონჩხის იზომერზაციას $60-65\%$ -ით.

N. TSERODZE, O. LOMTADZE, L. TATIASHVILI, A. DOLIDZE

IZOMERIZATION OF PARAFINIC HYDROCARBONS
OF PETROL FRACTION ON THE NATURAL ZEOLITE
CATALYSTS MODIFICATED BY IRON IONES

Summary

Elaborated izomerization of forward distilled petrol fraction on the nat-
ural clinoptilolite modiflicated by iron ions at $250-350^{\circ}\text{C}$ has been studied.
Izomerization of carbon chain at $60-65\%$ on the clinoptilolite modiflicated
by FeCl_3 at the volume rate 2 h^{-1} and 350°C takes place.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *А. А. Петров*. Каталитическая изомеризация углеводородов. М.: изд. АН СССР, 1960, с. 215.
2. Справочник нефтехимика, т. 2. Л.: Химия, 1978, с. 592.
3. *Долидзе А. В., Швец В. А., Алавидзе Т. Г., Татиашвили Л. Т.* III Всесоюзн. конф. "Применение цеолитов при катализе", тезисы докл., М., 1985, с. 21-23.

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

УДК 669.046:541.123

Г. Г. ГВЕЛЕСИАНИ, Д. И. БАГДАВАДЗЕ

ПРИВЕДЕННАЯ ЭНЕРГИЯ ГИББСА [$\Phi^*(T)$] НЕКОТОРЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ВЕЩЕСТВ

Изучение технологических процессов в области химии и металлургии, как правило, требует проведения предварительного термодинамического анализа. В этом случае могут быть исключены многие ошибочные решения с точки зрения возможности их осуществления и определения допустимых значений параметров, обеспечивающих максимальные показатели процесса. Справедливость вышесказанного подтверждена сравнением экспериментальных результатов того или иного процесса с величинами равновесных концентраций и некоторых других параметров, полученных расчетным путем.

Как правило, в настоящее время термодинамический анализ химических процессов осуществляется рассмотрением только основной реакции (частный термодинамический анализ – ЧТА), не учитывая побочные процессы, протекающие в рассматриваемой системе.

Однако для полного представления о протекании того или иного химического процесса обязательно следует учесть многообразные преобразования, которые наблюдаются при взаимодействии в многокомпонентных и многофазных системах.

В настоящее время для проведения термодинамического анализа на современном уровне необходимо значительное пополнение банка данных термодинамических функций отдельных элементов и их соединений. Это вызвано ростом количества компонентов, участвующих в процессах переработки исходного сырья, а также при повышенных температурах – увеличением числа компонентов в системе за счет интенсификации реакций диссоциации сложных соединений на более простые, вплоть до атомарных компонентов. А при организации плазменных процессов в некоторых случаях необходимо учитывать содержание электронного газа и ионов, которые существенно изменяют состав и электрофизические свойства систем [1,2].

Между тем, в последние годы получили развитие исследования химических и фазовых равновесий в многокомпонентных и многофазных системах с использованием современных ЭВМ (полный термодинамический анализ – ПТА). В связи с этим начали развиваться методы термодинамического моделирования в неорганических системах, что является наиболее действенным и эффективным инструментом прикладной химической термодинамики [1-10].

Для осуществления ПТА необходимо знание термодинамической функции $\Phi^*=f(T)$ (Φ^* - приведенный изобарно-изотермический потенциал) возможных исходных и конечных продуктов химических процессов во всех агрегатных состояниях. Для большинства веществ эта функция, созданная в институте высоких температур РАН (Москва) на основе справочных данных [12], берется из банка свойств ИВТАНТЕРМО [11]. Наш банк данных полностью содержит фундаментальную информацию [11] и другие справочные данные [13,14].

Однако для многих конденсированных веществ значения этой функции неизвестны, и постоянно испытывается недостаток информации о термодинамических свойствах различных веществ.

Наиболее приемлемым способом решения этой проблемы является определение термодинамических свойств веществ с использованием существующих в литературе расчетных методов [15-26].

Сведения о каждом конкретном элементе, веществе, соединении в газообразном или конденсированном состояниях представлены в виде численных коэффициентов семичленного полинома, аппроксимирующего температурную зависимость приведенной энергии Гиббса [27].

Для j-го вещества

$$\Phi_{nj}^*(T) = S_1^0 - I_{nj}/T = \varphi_1 + \varphi_2 \cdot \ln X + \varphi_3 \cdot X^{-2} + \varphi_4 \cdot X^{-1} + \varphi_5 \cdot X + \varphi_6 \cdot X^2 + \varphi_7 \cdot X^3, \quad (1)$$

где S_1^0 - стандартная энтропия, I_{nj} - полная энтальпия, φ_i - численные коэффициенты, $X=T \cdot 10^{-4}$ К. Следует отметить, что в БД зависимость (1.1) всегда записывается в технической системе единиц [1,2]. Для удобства пользователей пакетов АСТРА [1,2] вся информация о зависимостях (1) веществ приведена в этой работе также в размерностях ТСЕ (кал-К-моль) (см. приложение).

Для необходимого набора исходных данных конденсированных веществ нужно знать значения следующих термодинамических функций: ΔH_{298}^0 , $H_{298}^0 - H_0^0$, S^* , $T^*=298$ (опорная температура), T_{np} , ΔH_{np} , $T_{пл}$, $\Delta H_{пл}$, $C_p = f(T)$, $C_{рж}$.

В приложении даны коэффициенты полиномов температурной зависимости приведенной энергии Гиббса (ТЗПЭГ) и $\Delta H_{298}^0 - [H_{298}^0 - H_0^0]$ для 113 веществ, рассчитанной полностью или частично с использованием расчетных методов [15-26].

Таблицы коэффициентов, аппроксимирующие волновые ЭГЭЭГ для 113 веществ
Свойства индивидуальных веществ из базы данных (АСТРА.3)



K*AlB2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -37593		(кал-моль-К)		f6=0	f7=0		
	298 - 2248 K	f1=34.963	f2=12.1801	f3=-.001685			f4=-.35618	f5=-34.252
	2248 - 6000 K	f1=64.865	f2=29.0503	f3=0			f4=-1.0179	f5=0
K*Al3O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -467719		(кал-моль-К)		f6=0	f7=0		
	298 - 2263 K	f1=105.038	f2=36.7591	f3=0			f4=-.84638	f5=-26.292
	2263 - 6000 K	f1=150.194	f2=54.7833	f3=0			f4=-1.9655	f5=0
K*Al2O3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -152243		(кал-моль-К)		f6=0	f7=0		
	298 - 2273 K	f1=61.827	f2=22.2801	f3=-.003739			f4=-.72006	f5=-18.262
	2273 - 6000 K	f1=89.813	f2=33.9363	f3=0			f4=-.7891	f5=0
K*AlH2O4C	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -555138		(кал-моль-К)		f6=0	f7=0		
	298 - 2163 K	f1=136.193	f2=49.8601	f3=-.008777			f4=-1.66221	f5=-42.527
	2163 - 6000 K	f1=200.554	f2=75.8724	f3=0			f4=-1.6956	f5=0
K*AlP	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -41612		(кал-моль-К)		f6=0	f7=0		
	298 - 1130 K	f1=36.075	f2=10.7201	f3=-.001055			f4=-.22361	f5=-16.444
	1130 - 6000 K	f1=53.129	f2=16.0202	f3=0			f4=-.1971	f5=0
K*Al2S1	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -20530		(кал-моль-К)		f6=0	f7=0		
	298 - 1355 K	f1=54.811	f2=16.2301	f3=-.00096			f4=-.30206	f5=-19.103
	1355 - 6000 K	f1=84.945	f2=25.2802	f3=0			f4=-.9865	f5=0
K*AlSB	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -14308		(кал-моль-К)		f6=0	f7=0		
	298 - 1338 K	f1=41.017	f2=10.0501	f3=-.000865			f4=-.0247	f5=-12.003
	1338 - 6000 K	f1=65.615	f2=16.7602	f3=0			f4=-1.2394	f5=0
K*Al2SiO5	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -622955		(кал-моль-К)		f6=0	f7=0		
	298 - 2133 K	f1=116.276	f2=40.0901	f3=-.005065			f4=-1.14514	f5=-29.302
	2133 - 6000 K	f1=153.759	f2=56.3672	f3=0			f4=-.1764	f5=0

K*Al ₂ Si ₂ O ₁₃	DH(298) – [°H(298) – H(0)] = -1641		(ккал-моль-К)				
	298 – 2208 К	f1 = -190.729	f2 = -59.6501	f3 = 0	f4 = -975071	f5 = -335.001	f6 = 0
	2208 – 6000 К	f1 = -461.546	f2 = -218.086	f3 = 0	f4 = -10.3521	f5 = 0	f7 = 0
K*Al ₂ TiO ₅	DH(298) – [°H(298) – H(0)] = -633024		(ккал-моль-К)				
	298 – 1863 К	f1 = -128.498	f2 = -45.0011	f3 = -.008377	f4 = -1.45127	f5 = -23.037	f6 = 0
	1863 – 6000 К	f1 = -161.553	f2 = -57.1003	f3 = 0	f4 = -.165298	f5 = 0	f7 = 0
K*CaAl ₂	DH(298) – [°H(298) – H(0)] = -55616		(ккал-моль-К)				
	298 – 1352 К	f1 = -59.239	f2 = -165601	f3 = -.001286	f4 = -28804	f5 = -22.368	f6 = 0
	1352 – 6000 К	f1 = -84.675	f2 = -25.3702	f3 = 0	f4 = -.3683	f5 = 0	f7 = 0
K*CaAl ₄	DH(298) – [°H(298) – H(0)] = -56584		(ккал-моль-К)				
	298 – 973 К	f1 = -94.498	f2 = -26.5701	f3 = -.00222	f4 = -47379	f5 = -46.64	f6 = 0
	973 – 6000 К	f1 = -138.571	f2 = -39.5502	f3 = 0	f4 = -.45319	f5 = 0	f7 = 0
K*CaAl ₂ O ₄	DH(298) – [°H(298) – H(0)] = -560538		(ккал-моль-К)				
	298 – 1875 К	f1 = -111.519	f2 = -36.0001	f3 = -.00398	f4 = -909691	f5 = -29.802	f6 = 0
	1875 – 6000 К	f1 = -146.546	f2 = -50.4503	f3 = 0	f4 = -.0961	f5 = 0	f7 = 0
K*CaAl ₄ O ₇	DH(298) – [°H(298) – H(0)] = -970384		(ккал-моль-К)				
	298 – 2035 К	f1 = -196.946	f2 = -66.0902	f3 = -.0089	f4 = -1.86284	f5 = -27.402	f6 = 0
	2035 – 6000 К	f1 = -230.927	f2 = -80.3503	f3 = 0	f4 = -.658601	f5 = 0	f7 = 0
K*Ca ₃ Al ₂ O ₆	DH(298) – [°H(298) – H(0)] = -865666		(ккал-моль-К)				
	298 – 1808 К	f1 = -197.498	f2 = -62.2802	f3 = -.006005	f4 = -1.45781	f5 = -22.902	f6 = 0
	1808 – 6000 К	f1 = -237.489	f2 = -75.3903	f3 = 0	f4 = -.910302	f5 = 0	f7 = 0
K*CaAl ₁₂ O ₁₉	DH(298) – [°H(298) – H(0)] = -3584		(ккал-моль-К)				
	298 – 2176 К	f1 = -494.478	f2 = -177.83	f3 = -.029694	f4 = -5.72654	f5 = -151.277	f6 = 0
	2176 – 6000 К	f1 = -667.252	f2 = -258.411	f3 = 0	f4 = -1.8986	f5 = 0	f7 = 0



Национальный центр
примененной химии

Исследования

Исследования

Исследования

K*CAAL2SiO8	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -102197	(кал-моль-К)					
298 - 1823 K	f1=195.941	f2=64.4202	f3=-.004454	f4=1.75064	f5=68.502	f6=0	f7=0
1823 - 6000 K	f1=264.078	f2=94.3604	f3=0	f4=.849597	f5=0	f6=0	f7=0
K*CA2AL2SiO7	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -965851	(кал-моль-К)					
298 - 1863 K	f1=179.407	f2=53.7302	f3=-.000445	f4=.914529	f5=88.402	f6=0	f7=0
1863 - 6000 K	f1=262.832	f2=92.6403	f3=0	f4=.619401	f5=0	f6=0	f7=0
K*CAC2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -17011	(кал-моль-К)					
298 - 720 K	f1=55.925	f2=16.4001	f3=-.0001035	f4=.2997	f5=14.2	f6=0	f7=0
720 - 2433 K	f1=56.946	f2=15.4001	f3=0	f4=.5478	f5=0	f6=0	f7=0
2433 - 6000 K	f1=76.653	f2=25.9003	f3=0	f4=.5478	f5=0	f6=0	f7=0
K*CAFESiO4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -461148	(кал-моль-К)					
298 - 1477 K	f1=119.735	f2=38.1701	f3=-.004563	f4=.960068	f5=46.293	f6=0	f7=0
1477 - 6000 K	f1=162.912	f2=54.9303	f3=0	f4=.296101	f5=0	f6=0	f7=0
K*CAFESi2O6	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -687803	(кал-моль-К)					
298 - 1253 K	f1=162.272	f2=53.4802	f3=-.0067	f4=1.42857	f5=73.704	f6=0	f7=0
1253 - 6000 K	f1=225.52	f2=76.0903	f3=0	f4=.491598	f5=0	f6=0	f7=0
K*CA2FE2O5	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -517461	(кал-моль-К)					
298 - 1713 K	f1=187.409	f2=59.2402	f3=-.00584	f4=1.40131	f5=0	f6=0	f7=0
1713 - 6000 K	f1=212.404	f2=64.1103	f3=0	f4=-1.4427	f5=0	f6=0	f7=0
K*CA3P2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -125694	(кал-моль-К)					
298 - 1593 K	f1=103.896	f2=27.7501	f3=-.002509	f4=.55453	f5=32.253	f6=0	f7=0
1593 - 6000 K	f1=143.864	f2=42.2003	f3=0	f4=.7812	f5=0	f6=0	f7=0
K*CA3P2O8	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -994044	(кал-моль-К)					
298 - 1373 K	f1=162.862	f2=48.59	f3=-.00312	f4=.924603	f5=203.3	f6=0	f7=0
1373 - 1703 K	f1=159.657	f2=45	f3=0	f4=.189404	f5=212.5	f6=0	f7=0
1703 - 6000 K	f1=298.058	f2=117	f3=0	f4=4.48761	f5=0	f6=0	f7=0

K*CA5DH(298) - [¹ H(298) - H(0)] - 38040		(кал-моль-К)					
298 - 1518 K	f1-39.403	f2-11.1201	f3- .000884	f4- .19873	f5-13.593	f6-0	f7-0
1518 - 6000 K	f1-55.701	f2-16.9202	f3-0	f4- .3083	f5-0	f6-0	f7-0
K*CA5I2 DH(298) - [¹ H(298) - H(0)] - 38844		(кал-моль-К)					
298 - 1263 K	f1-55.97	f2-16.3201	f3- .001484	f4- .32199	f5-23.088	f6-0	f7-0
1263 - 6000 K	f1-81.235	f2-24.5902	f3-0	f4- .3514	f5-0	f6-0	f7-0
K*CA25I DH(298) - [¹ H(298) - H(0)] - 53262		(кал-моль-К)					
298 - 1183 K	f1-60.189	f2-16.4101	f3- .001187	f4- .26462	f5-24.964	f6-0	f7-0
1183 - 6000 K	f1-86.163	f2-24.7702	f3-0	f4- .3579	f5-0	f6-0	f7-0
K*CA5IO3 DH(298) - [¹ H(298) - H(0)] - 394070		(кал-моль-К)					
298 - 1817 K	f1-81.509	f2-26.6401	f3- .00326	f4- .704661	f5-18.002	f6-0	f7-0
1817 - 6000 K	f1-92.625	f2-32.9845	f3-0	f4-1.22723	f5-0	f6-0	f7-0
K*CA35IO5 DH(298) - [¹ H(298) - H(0)] - 556300		(кал-моль-К)					
298 - 2343 K	f1-147.502	f2-49.8501	f3- .005075	f4-1.35442	f5-43.101	f6-0	f7-0
2343 - 6000 K	f1-194.623	f2-73.8603	f3-0	f4- .821898	f5-0	f6-0	f7-0
K*CA25IO4 DH(298) - [¹ H(298) - H(0)] - 558600		(кал-моль-К)					
298 - 970 K	f1-110.079	f2-34.8701	f3- .00313	f4- .80245	f5-48.7	f6-0	f7-0
970 - 1710 K	f1-106.011	f2-32.1601	f3-0	f4- .491301	f5-55.102	f6-0	f7-0
1710 - 2403 K	f1-139.739	f2-49.0002	f3-0	f4-1.4208	f5-0	f6-0	f7-0
2403 - 6000 K	f1-155.229	f2-52.5003	f3-0	f4- -1.1025	f5-0	f6-0	f7-0
K*CA35I2O7 DH(298) - [¹ H(298) - H(0)] - 954000		(кал-моль-К)					
298 - 1737 K	f1-203.267	f2-66.2401	f3- .00835	f4-1.7543	f5-69.782	f6-0	f7-0
1737 - 6000 K	f1-274.062	f2-93.9302	f3-0	f4- .541798	f5-0	f6-0	f7-0
K*CA35B2 DH(298) - [¹ H(298) - H(0)] - 179570		(кал-моль-К)					
298 - 1600 K	f1-98.582	f2-25.1001	f3-0	f4- .222389	f5-35.253	f6-0	f7-0
1600 - 6000 K	f1-128.029	f2-46.9203	f3-0	f4-2.8111	f5-0	f6-0	f7-0



Институт энергоэффективных
процессов и преобразования энергии

K*CACR2O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -445085	(кал-моль-К)	f4 = .94746	f5 = 22.897	f6 = 0	f7 = 0
298 - 2443 К	f1 = 123.521 f2 = 39.3601	f3 = .003913	f4 = 11.1702	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
2443 - 6000 К	f1 = 164.803 f2 = 94.4204	f3 = 0				
K*CRAL4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -25320	(кал-моль-К)	f4 = .44649	f5 = 34.753	f6 = 0	f7 = 0
298 - 1293 К	f1 = 95.739 f2 = 27.2501	f3 = .001275	f4 = .2784	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
1293 - 6000 К	f1 = 130.535 f2 = 39.3602	f3 = 0				
K*CR5AL8	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -59060	(кал-моль-К)	f4 = 1.18781	f5 = 7.153	f6 = 0	f7 = 0
298 - 1623 К	f1 = 253.926 f2 = 72.1502	f3 = .003835	f4 = .8944	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
1623 - 6000 К	f1 = 312.499 f2 = 102.81	f3 = 0				
K*CRFE3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -16470	(кал-моль-К)	f4 = .37095	f5 = 20.202	f6 = 0	f7 = 0
298 - 1793 К	f1 = 78.547 f2 = 22.4001	f3 = .00108	f4 = .0249	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
1793 - 6000 К	f1 = 99.482 f2 = 31.3703	f3 = 0				
K*CRMN3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -8297	(кал-моль-К)	f4 = .30508	f5 = 24.003	f6 = 0	f7 = 0
298 - 1573 К	f1 = 82.385 f2 = 22.3201	f3 = .00072	f4 = .0278	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
1573 - 6000 К	f1 = 103.651 f2 = 31.7303	f3 = 0				
K*CRS	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -44294	(кал-моль-К)	f4 = .14657	f5 = 11.403	f6 = 0	f7 = 0
298 - 1670 К	f1 = 41.859 f2 = 11.2201	f3 = .00032	f4 = .1772	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
1670 - 6000 К	f1 = 54.746 f2 = 16.2808	f3 = 0				
K*CR2S13O9	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -945879	(кал-моль-К)	f4 = 1.49004	f5 = 45.652	f6 = 0	f7 = 0
298 - 2268 К	f1 = 241.237 f2 = 77.5602	f3 = 0	f4 = 2.5274	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
2268 - 6000 К	f1 = 279.925 f2 = 99.7404	f3 = 0				
K*FEAL	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -13940	(кал-моль-К)	f4 = .21281	f5 = 13.403	f6 = 0	f7 = 0
298 - 1528 К	f1 = 38.403 f2 = 11.1001	f3 = .000956	f4 = .3021	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
1528 - 6000 К	f1 = 54.599 f2 = 16.8602	f3 = 0				

K*FEAL2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -20854		(кал-моль-К)					
	298 - 1427 K	f1 = -49.951	f2 = -16.2601	f3 = -.002082	f4 = .42675	f5 = -20.148	f6 = 0	f7 = 0
	1427 - 6000 K	f1 = -74.039	f2 = -24.4302	f3 = 0	f4 = -.3451	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*FEAL2O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -478171		(кал-моль-К)					
	298 - 2073 K	f1 = -115.18	f2 = -39.0001	f3 = -.005463	f4 = -1.12289	f5 = -35.002	f6 = 0	f7 = 0
	2073 - 6000 K	f1 = -154.005	f2 = -56.7603	f3 = 0	f4 = -.345602	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*FE CR2O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -354218		(кал-моль-К)					
	298 - 2123 K	f1 = -126.746	f2 = -39.3401	f3 = -.004025	f4 = .933368	f5 = -25.552	f6 = 0	f7 = 0
	2123 - 6000 K	f1 = -154.699	f2 = -52.4603	f3 = 0	f4 = -.448299	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*FEMOO3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -214025		(кал-моль-К)					
	298 - 1853 K	f1 = -91.153	f2 = -27.7501	f3 = -.001975	f4 = .57721	f5 = -22.752	f6 = 0	f7 = 0
	1853 - 6000 K	f1 = -117.244	f2 = -38.6003	f3 = 0	f4 = -.097801	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*FEMOO4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -258818		(кал-моль-К)					
	298 - 1341 K	f1 = -107.51	f2 = -32.6401	f3 = -.00291	f4 = .708149	f5 = -36.003	f6 = 0	f7 = 0
	1341 - 6000 K	f1 = -144.73	f2 = -45.5703	f3 = 0	f4 = -.1737	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*FE2P	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -42336		(кал-моль-К)					
	298 - 1633 K	f1 = -56.692	f2 = -16.6801	f3 = -.001516	f4 = .24253	f5 = -19.503	f6 = 0	f7 = 0
	1633 - 6000 K	f1 = -80.829	f2 = -25.5602	f3 = 0	f4 = -.5606	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*FE3P	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -43150		(кал-моль-К)21					
	298 - 1438 K	f1 = -78.1	f2 = -22.1201	f3 = -.00106	f4 = .36019	f5 = -28.003	f6 = 0	f7 = 0
	1438 - 6000 K	f1 = -110.96	f2 = -33.5702	f3 = 0	f4 = -.6003	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*FESB	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -12784		(кал-моль-К)					
	298 - 1275 K	f1 = -43.468	f2 = -11.0901	f3 = -.000178	f4 = .23631	f5 = -15.003	f6 = 0	f7 = 0
	1275 - 6000 K	f1 = -59.345	f2 = -16.4802	f3 = 0	f4 = -.1301	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0



中国科学院
北京应用物理研究所

K*FESB2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -19405	(кал-моль-К)						
298 - 1001 K	f1 = -66.713	f2 = -16.4001	f3 = .000157	f4 = .39938	f5 = -30.005	f6 = 0	f7 = 0	
1001 - 6000 K	f1 = -95.52	f2 = -25.2102	f3 = 0	f4 = .1555	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0	
K*FESI	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -20240	(кал-моль-К)						
298 - 1678 K	f1 = -36.661	f2 = -10.7201	f3 = 0	f4 = .14456	f5 = -21.502	f6 = 0	f7 = 0	
1678 - 6000 K	f1 = -61.232	f2 = -20.3802	f3 = 0	f4 = .4799	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0	
K*FESI2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -20600	(кал-моль-К)						
298 - 1238 K	f1 = -49.876	f2 = -16.0201	f3 = .002005	f4 = .39176	f5 = -22.294	f6 = 0	f7 = 0	
1238 - 6000 K	f1 = -74.61	f2 = -23.9022	f3 = 0	f4 = .3064	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0	
K*FE2S15	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -37900	(кал-моль-К)						
298 - 1493 K	f1 = -122.251	f2 = -38.3101	f3 = .004329	f4 = .88326	f5 = -46.263	f6 = 0	f7 = 0	
1493 - 6000 K	f1 = -190.554	f2 = -60.3423	f3 = 0	f4 = -2.0565	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0	
K*FE3S1	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -24120	(кал-моль-К)						
298 - 1323 K	f1 = -75.852	f2 = -21.9201	f3 = .001916	f4 = .39635	f5 = -29.883	f6 = 0	f7 = 0	
1323 - 6000 K	f1 = -109.309	f2 = -33.1072	f3 = 0	f4 = .5278	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0	
K*FE5S13	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -54260	(кал-моль-К)						
298 - 1303 K	f1 = -152.273	f2 = -43.7801	f3 = .003772	f4 = .7856	f5 = -60.573	f6 = 0	f7 = 0	
1303 - 6000 K	f1 = -219.466	f2 = -66.1203	f3 = 0	f4 = -1.0382	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0	
K*FEV2O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -368260	(кал-моль-К)						
298 - 1496 K	f1 = -136.733	f2 = -38.7191	f3 = .00175	f4 = .652631	f5 = -42.353	f6 = 0	f7 = 0	
1496 - 6000 K	f1 = -175.43	f2 = -54.2203	f3 = 0	f4 = .2077	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0	
K*MG2AL3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -25320	(кал-моль-К)						
298 - 725 K	f1 = -94.966	f2 = -25.7001	f3 = .000875	f4 = .3501	f5 = -64.75	f6 = 0	f7 = 0	
725 - 6000 K	f1 = -138.589	f2 = -38.2002	f3 = 0	f4 = .10618	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0	



K*MG2AL4SI5O18	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -220549 (кал-моль-К)	f1=429.359	f2=143.803	f3=-.0193	f4=4.03702	f5=-129.003	f6=0	f7=0								
									298 - 1733 K	f1=583.223	f2=203.201	f3=0	f4=-.8031207	f5=0	f6=0	f7=0
									1733 - 6000 K							
K*MGCR04	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -325380 (кал-моль-К)	f1=100.703	f2=32.5801	f3=-.00309	f4=-.795588	f5=-28.503	f6=0	f7=0								
									298 - 1632 K	f1=133.272	f2=44.9303	f3=0	f4=-.125901	f5=0	f6=0	f7=0
									1632 - 6000 K							
K*MGCR2O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -431640 (кал-моль-К)	f1=117.704	f2=39.2701	f3=-.004585	f4=-1.05138	f5=-19.601	f6=0	f7=0								
									298 - 2623 K	f1=140.09	f2=51.4004	f3=0	f4=-.768698	f5=0	f6=0	f7=0
									2623 - 6000 K							
K*MGFE2O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -354580 (кал-моль-К)	f1=122.991	f2=38.5701	f3=-.00274	f4=-.853002	f5=-31.202	f6=0	f7=0								
									298 - 1873 K	f1=157.828	f2=53.3703	f3=0	f4=-.051301	f5=0	f6=0	f7=0
									1873 - 6000 K							
K*MGMN2O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -381040 (кал-моль-К)	f1=128.876	f2=39.2701	f3=-.002835	f4=-.820771	f5=-27.302	f6=0	f7=0								
									298 - 2140 K	f1=157.812	f2=53.2303	f3=0	f4=-.471501	f5=0	f6=0	f7=0
									2140 - 6000 K							
K*MGMOO3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -289650 (кал-моль-К)	f1=81.766	f2=26.8001	f3=-.00265	f4=-.543931	f5=-25.253	f6=0	f7=0								
									298 - 1503 K	f1=96.0592	f2=34.1565	f3=0	f4=-1.04386	f5=0	f6=0	f7=0
									1503 - 6000 K							
K*MG3P2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -116610 (кал-моль-К)	f1=100.252	f2=27.8501	f3=-.0011	f4=-.4183	f5=-28.753	f6=0	f7=0								
									298 - 1596 K	f1=138.221	f2=41.3203	f3=0	f4=-.971	f5=0	f6=0	f7=0
									1596 - 6000 K							
K*MGSI03	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -373196 (кал-моль-К)	f1=129.724	f2=49.1001	f3=-.00628	f4=-1.63716	f5=-47.402	f6=0	f7=0								
									298 - 2208 K	f1=150.123	f2=36.3603	f3=0	f4=-4.8337	f5=0	f6=0	f7=0
									2208 - 6000 K							



ИНСТИТУТ ХИМИИ
РАССАДНИКОВ

K*MG2SiO4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -523233	(кал-моль-К)							
298 - 2160 K	f1 = 106.003	f2 = 35.8101	f3 = .00426	f4 = .968892	f5 = 32.703	f6 = 0	f7 = 0		
2160 - 6000 K	f1 = 144.646	f2 = 53.5103	f3 = 0	f4 = .013099	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0		
K*MG2V2O7	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -686076	(кал-моль-К)							
298 - 1446 K	f1 = 187.237	f2 = 59.7302	f3 = .006545	f4 = 1.47252	f5 = 57.203	f6 = 0	f7 = 0		
1446 - 6000 K	f1 = 250.638	f2 = 82.0703	f3 = 0	f4 = .2977	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0		
K*MnAl4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -30535	(кал-моль-К)							
298 - 1196 K	f1 = 95.944	f2 = 27.2001	f3 = .002257	f4 = .49449	f5 = 40.529	f6 = 0	f7 = 0		
1196 - 6000 K	f1 = 138.728	f2 = 40.9531	f3 = 0	f4 = .5711	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0		
K*MnAl6	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -28436	(кал-моль-К)							
298 - 981 K	f1 = 135.902	f2 = 37.3801	f3 = .002886	f4 = .62244	f5 = 65.83	f6 = 0	f7 = 0		
981 - 6000 K	f1 = 197.994	f2 = 55.8221	f3 = 0	f4 = .66424	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0		
K*Mn4Al11	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -91533	(кал-моль-К)							
298 - 1275 K	f1 = 288.721	f2 = 82.0501	f3 = .006812	f4 = 1.50192	f5 = 115.953	f6 = 0	f7 = 0		
1275 - 6000 K	f1 = 380.14	f2 = 116.904	f3 = 0	f4 = .8304	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0		
K*Mn3AlC	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -17841	(кал-моль-К)							
298 - 1850 K	f1 = 95.319	f2 = 27.5001	f3 = .001269	f4 = .45749	f5 = 21.927	f6 = 0	f7 = 0		
1850 - 6000 K	f1 = 129.501	f2 = 39.9132	f3 = 0	f4 = 1.2477	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0		
K*MnAl3O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -506662	(кал-моль-К)							
298 - 2123 K	f1 = 122.554	f2 = 39.3401	f3 = .004651	f4 = .99926	f5 = 34.897	f6 = 0	f7 = 0		
2123 - 6000 K	f1 = 161.43	f2 = 57.4502	f3 = 0	f4 = .255299	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0		
K*MnAl2Si2O8	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -942065	(кал-моль-К)							
298 - 1328 K	f1 = 200.814	f2 = 69.1601	f3 = .010626	f4 = 2.0947	f5 = 89.053	f6 = 0	f7 = 0		
1328 - 6000 K	f1 = 280.562	f2 = 98.1072	f3 = 0	f4 = .7556	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0		





Национальный институт
стандартов и технологий

K*MN2AL4SI5O18	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -211642 (кал-моль-К)		f3 = -.023239	f4 = 4.68795	f5 = 190.678	f6 = 0	f7 = 0
	298 - 1423 K	f1 = 455.355 f2 = 155.73					
	1423 - 6000 K	f1 = 631.903 f2 = 222.2					
K*MN3AL2SI3O12	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -136106 (кал-моль-К)		f3 = -.014016	f4 = 2.75644	f5 = 131.103	f6 = 0	f7 = 0
	298 - 1473 K	f1 = 312.507 f2 = 100.6					
	1473 - 6000 K	f1 = 435.095 f2 = 147.93					
K*MN3C	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -7110 (кал-моль-К)		f3 = -.002015	f4 = .5632	f5 = 28.003	f6 = 0	f7 = 0
	298 - 1310 K	f1 = 83.124 f2 = 25.2601					
	1310 - 1480 K	f1 = 106.459 f2 = 38.0002					
K*MN5C2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -25048 (кал-моль-К)		f3 = -.00103	f4 = .58715	f5 = 70.052	f6 = 0	f7 = 0
	298 - 1500 K	f1 = 129.47 f2 = 37.5739					
	1500 - 6000 K	f1 = 169.335 f2 = 58.5209					
K*MN7C3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -32525 (кал-моль-К)		f3 = -.00475	f4 = 1.24118	f5 = 65.503	f6 = 0	f7 = 0
	298 - 1613 K	f1 = 190.867 f2 = 58.9502					
	1613 - 6000 K	f1 = 271.14 f2 = 88.0103					
K*MN23C6	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -715706 (кал-моль-К)		f3 = .01276	f4 = 2.72129	f5 = 224.754	f6 = 0	f7 = 0
	298 - 1283 K	f1 = 564.165 f2 = 158.92					
	1283 - 6000 K	f1 = 809.948 f2 = 240.41					
K*MNCR2O4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -384490 (кал-моль-К)		f3 = -.002415	f4 = .757449	f5 = 31.852	f6 = 0	f7 = 0
	298 - 1893 K	f1 = 132.006 f2 = 39.1301					
	1893 - 6000 K	f1 = 162.407 f2 = 53.2703					
K*MNMOO4	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -289846 (кал-моль-К)		f3 = -.00222	f4 = .673079	f5 = 22.802	f6 = 0	f7 = 0
	298 - 2257 K	f1 = 113.19 f2 = 33.8401					
	2257 - 6000 K	f1 = 136.082 f2 = 45.7303					



Институт химии
Сибирского федерального университета

K*MNP	DH(298) - [°H(298) - H(0)] ~ -29267		(кал-моль-К)				
	298 - 1420 K	$\Gamma_1 = -45.822$	$\Gamma_2 = -14.1501$	$\Gamma_3 = -.001355$	$\Gamma_4 = .32539$	$\Gamma_5 = .603$	
	1420 - 6000 K	$\Gamma_1 = -54.09$	$\Gamma_2 = -15.5902$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .4712$	$\Gamma_5 = 0$	
K*MN2P	DH(298) - [°H(298) - H(0)] ~ -43256		(кал-моль-К)				
	298 - 1600 K	$\Gamma_1 = -61.42$	$\Gamma_2 = -18.4501$	$\Gamma_3 = -.001385$	$\Gamma_4 = .37937$	$\Gamma_5 = 25.03$	
	1600 - 6000 K	$\Gamma_1 = -88.733$	$\Gamma_2 = -28.9702$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .2748$	$\Gamma_5 = 0$	
K*MN3P	DH(298) - [°H(298) - H(0)] ~ -46468		(кал-моль-К)				
	298 - 1378 K	$\Gamma_1 = -100.893$	$\Gamma_2 = -33.0301$	$\Gamma_3 = -.00301$	$\Gamma_4 = .8404$	$\Gamma_5 = 1.003$	
	1378 - 6000 K	$\Gamma_1 = -118.725$	$\Gamma_2 = -36.4902$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .6747$	$\Gamma_5 = 0$	
K*MNSB	DH(298) - [°H(298) - H(0)] ~ -13359		(кал-моль-К)				
	298 - 1200 K	$\Gamma_1 = -48.275$	$\Gamma_2 = -10.9901$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .20815$	$\Gamma_5 = 24.254$	
	1200 - 6000 K	$\Gamma_1 = -70.079$	$\Gamma_2 = -18.6602$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .1077$	$\Gamma_5 = 0$	
K*MN2SB	DH(298) - [°H(298) - H(0)] ~ -9198		(кал-моль-К)				
	298 - 1221 K	$\Gamma_1 = -73.088$	$\Gamma_2 = -16.9001$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .39491$	$\Gamma_5 = 35.004$	
	1221 - 6000 K	$\Gamma_1 = -102.867$	$\Gamma_2 = -27.7602$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .0691$	$\Gamma_5 = 0$	
K*MNSI	DH(298) - [°H(298) - H(0)] ~ -20460		(кал-моль-К)				
	298 - 1543 K	$\Gamma_1 = -39.111$	$\Gamma_2 = -11.7901$	$\Gamma_3 = -.000765$	$\Gamma_4 = .23024$	$\Gamma_5 = 15.253$	
	1543 - 6000 K	$\Gamma_1 = -59.19$	$\Gamma_2 = -18.7502$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .5029$	$\Gamma_5 = 0$	
K*MNSI2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] ~ -22280		(кал-моль-К)				
	298 - 1433 K	$\Gamma_1 = -54.403$	$\Gamma_2 = -17.2001$	$\Gamma_3 = -.00156$	$\Gamma_4 = .39415$	$\Gamma_5 = 5.503$	
	1433 - 6000 K	$\Gamma_1 = -78.093$	$\Gamma_2 = -22.8102$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = -1.3367$	$\Gamma_5 = 0$	
K*MN3SI	DH(298) - [°H(298) - H(0)] ~ -30635		(кал-моль-К)				
	298 - 950 K	$\Gamma_1 = -79.852$	$\Gamma_2 = -24.1101$	$\Gamma_3 = -.00176$	$\Gamma_4 = .47839$	$\Gamma_5 = 62.25$	
	950 - 1348 K	$\Gamma_1 = -31.909$	$\Gamma_2 = .8482$	$\Gamma_3 = -.056954$	$\Gamma_4 = .14427$	$\Gamma_5 = 123.903$	
1348 - 6000 K	$\Gamma_1 = -105.066$	$\Gamma_2 = -29.8602$	$\Gamma_3 = 0$	$\Gamma_4 = .3398$	$\Gamma_5 = 0$		



K*MN5Si3	DH(298) - [H(298) - H(0)] = -74140	(кал-моль-К)						
	298 - 1573 K	f1 = 170.772	f2 = 48.1301	f3 = .00234	f4 = .76479	f5 = 64.703	f6 = 0	f7 = 0
	1573 - 6000 K	f1 = 238.795	f2 = 74.5703	f3 = 0	f4 = .6569	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*MNSiO3	DH(298) - [H(298) - H(0)] = -319110	(кал-моль-К)						
	298 - 1559 K	f1 = 83.076	f2 = 26.4201	f3 = .00308	f4 = .66827	f5 = 19.403	f6 = 0	f7 = 0
	1559 - 6000 K	f1 = 101.702	f2 = 33.7503	f3 = 0	f4 = .34	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*MN2SiO4	DH(298) - [H(298) - H(0)] = -419000	(кал-моль-К)						
	298 - 1620 K	f1 = 128.976	f2 = 38.0201	f3 = .00372	f4 = .86336	f5 = 23.303	f6 = 0	f7 = 0
	1620 - 6000 K	f1 = 158.537	f2 = 48.7303	f3 = 0	f4 = .179101	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*MN2V2O7	DH(298) - [H(298) - H(0)] = -555391	(кал-моль-К)						
	298 - 1296 K	f1 = 195.2	f2 = 59.1802	f3 = .00407	f4 = 1.21122	f5 = 71.503	f6 = 0	f7 = 0
	1296 - 6000 K	f1 = 269.375	f2 = 84.4803	f3 = 0	f4 = .532701	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*MO3AL	DH(298) - [H(298) - H(0)] = -31444	(кал-моль-К)						
	298 - 2423 K	f1 = 81.495	f2 = 22.8001	f3 = .00096	f4 = .35298	f5 = 15.202	f6 = 0	f7 = 0
	2423 - 6000 K	f1 = 102.767	f2 = 32.5903	f3 = 0	f4 = .5503	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*MO3AL8	DH(298) - [H(298) - H(0)] = -68450	(кал-моль-К)						
	298 - 1843 K	f1 = 217.66	f2 = 61.7102	f3 = .00286	f4 = 1.01378	f5 = 53.902	f6 = 0	f7 = 0
	1843 - 6000 K	f1 = 285.975	f2 = 88.8204	f3 = 0	f4 = -1.3117	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*MO2FE3	DH(298) - [H(298) - H(0)] = -11010	(кал-моль-К)						
	298 - 1761 K	f1 = 101.933	f2 = 28.0501	f3 = .001025	f4 = .40723	f5 = 26.502	f6 = 0	f7 = 0
	1761 - 6000 K	f1 = 130.417	f2 = 39.9103	f3 = 0	f4 = .1657	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0
K*MO2FE3S1	DH(298) - [H(298) - H(0)] = -46780	(кал-моль-К)						
	298 - 1883 K	f1 = 122.083	f2 = 33.7801	f3 = .00129	f4 = .50134	f5 = 29.402	f6 = 0	f7 = 0
	1883 - 6000 K	f1 = 160.634	f2 = 49.0803	f3 = 0	f4 = .9119	f5 = 0	f6 = 0	f7 = 0



Институт химии
Сибирский федеральный университет

K*MOS2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -61828		(кал-моль-К)				
	298 - 1770 K	f1=54.564 f2=16.5601	f3=-.00102	f4=.32208	f5=14.552	f6=0	f7=0
	1770 - 6000 K	f1=69.607 f2=22.9403	f3=0	f4=.065	f5=0	f6=0	f7=0
K*MOSI2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -61685		(кал-моль-К)				
	298 - 2293 K	f1=53.459 f2=16.2001	f3=-.000728	f4=.30482	f5=13.202	f6=0	f7=0
	2293 - 6000 K	f1=80.268 f2=26.2203	f3=0	f4=-1.7681	f5=0	f6=0	f7=0
K*MO3SI	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -28380		(кал-моль-К)				
	298 - 2303 K	f1=71.049 f2=20.5201	f3=-.003825	f4=-.48428	f5=27.102	f6=0	f7=0
	2303 - 6000 K	f1=103.723 f2=36.2003	f3=0	f4=-.3172	f5=0	f6=0	f7=0
K*MO3SI3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -79510		(кал-моль-К)				
	298 - 2453 K	f1=150.837 f2=43.8001	f3=-.00143	f4=-.71752	f5=42.002	f6=0	f7=0
	2453 - 6000 K	f1=213.115 f2=71.9204	f3=0	f4=-2.3446	f5=0	f6=0	f7=0
K*NAS	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -49838		(кал-моль-К)				
	298 - 753 K	f1=33.345 f2=9.8001	f3=0	f4=-.14783	f5=33.31	f6=0	f7=0
	753 - 6000 K	f1=54.687 f2=16.3102	f3=0	f4=-.00266	f5=0	f6=0	f7=0
K*NA52	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -52280		(кал-моль-К)				
	298 - 458 K	f1=59.023 f2=16.2601	f3=0	f4=-.2051	f5=32.26	f6=0	f7=0
	458 - 6000 K	f1=81.812 f2=21.4601	f3=0	f4=-.03663	f5=0	f6=0	f7=0
K*NA2S	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -91285		(кал-моль-К)				
	298 - 1276 K	f1=66.084 f2=18.7501	f3=0	f4=-.16465	f5=17.448	f6=0	f7=0
	1276 - 6000 K	f1=81.921 f2=24.5202	f3=0	f4=-.0564	f5=0	f6=0	f7=0
K*NA2S2	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -98829		(кал-моль-К)				
	298 - 748 K	f1=36.715 f2=5.0831	f3=-.000471	f4=-.19957	f5=10.58	f6=0	f7=0
	748 - 6000 K	f1=57.417 f2=9.5002	f3=0	f4=-.83857	f5=0	f6=0	f7=0



K*NA2S3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -102239		(кал-моль-К)				
	298 - 626 К	f1=85.877 f2=26.0501	f3=0	f4=-.43126	f5=-65.49	f6=0 f7=0	
	626 - 6000 К	f1=130.24 f2=38.0002	f3=0	f4=-.01635	f5=0	f6=0 f7=0	
K*NASB	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -16511		(кал-моль-К)				
	298 - 748 К	f1=49.077 f2=10.8201	f3=-.000087	f4=-.19701	f5=-29	f6=0 f7=0	
	748 - 6000 К	f1=74.525 f2=17.7202	f3=0	f4=-.20486	f5=0	f6=0 f7=0	
K*NA3SB	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -50127		(кал-моль-К)				
	298 - 1283 К	f1=84.26 f2=22.0901	f3=-.000058	f4=-.57606	f5=-30.003	f6=0 f7=0	
	1283 - 6000 К	f1=150.357 f2=39.7302	f3=0	f4=-2.7635	f5=0	f6=0 f7=0	
K*SIP	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -17062		(кал-моль-К)				
	298 - 1500 К	f1=34.362 f2=10.9601	f3=-.001295	f4=-.19802	f5=-13.103	f6=0 f7=0	
	1500 - 6000 К	f1=50.723 f2=16.9202	f3=0	f4=-.2655	f5=0	f6=0 f7=0	
K*TAI	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -19952		(кал-моль-К)				
	298 - 1733 К	f1=44.67 f2=13.3701	f3=-.000896	f4=-.26943	f5=-7.102	f6=0 f7=0	
	1733 - 6000 К	f1=53.293 f2=16.7203	f3=0	f4=-.0007	f5=0	f6=0 f7=0	
K*VAL3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -29857		(кал-моль-К)				
	298 - 1638 К	f1=77.917 f2=22.2401	f3=-.00108	f4=-.36908	f5=-22.003	f6=0 f7=0	
	1638 - 6000 К	f1=105.39 f2=33.2103	f3=0	f4=-.2965	f5=0	f6=0 f7=0	
K*V5AL8	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -82623		(кал-моль-К)				
	298 - 1943 К	f1=256.573 f2=73.0602	f3=-.00351	f4=-1.20415	f5=-60.452	f6=0 f7=0	
	1943 - 6000 К	f1=335.771 f2=105.14	f3=0	f4=-1.708	f5=0	f6=0 f7=0	
K*VFE	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -12764		(кал-моль-К)				
	298 - 2024 К	f1=39.807 f2=11.2801	f3=-.00052	f4=-.18265	f5=-9.002	f6=0 f7=0	
	2024 - 6000 К	f1=50.644 f2=15.9803	f3=0	f4=-.125	f5=0	f6=0 f7=0	
K*V2S3	DH(298) - [°H(298) - H(0)] = -234025		(кал-моль-К)				
	298 - 1310 К	f1=97.954 f2=27.4001	f3=-.001175	f4=-.42397	f5=-35.003	f6=0 f7=0	
	1310 - 6000 К	f1=122.565 f2=37.6302	f3=0	f4=-.5155	f5=0	f6=0 f7=0	

ზოგიერთი არაორგანული კონდენსირებული ნივთიერების
მოქვანილი ჯიბის ენერგია $[\Phi^*(T)]$

რეზიუმე

ნაშრომში წარმოდგენილია ჯიბის მოქვანილი ენერგიის ტემპერატურული დამოკიდებულების პოლინომების კოეფიციენტები და $\Delta H_{298}^0 - [H_{298}^0 - H_0^0]$ სიდიდეები 113 ნივთიერებისათვის. ამისათვის გათვლილია მთლიანად ან ნაწილობრივ თერმოდინამიკური ფუნქციის უცნობი მნიშვნელობები ჩვენს მიერ შემოთავაზებული საანგარიშო მეთოდების გამოყენებით.

G. GVELESIANI, J. BAGDAVADZE


THE REDUCED GIBBS ENERGY $[\Phi^*(T)]$ OF SOME INORGANIC
CONDENSED SUBSTANCES

Summary

Polynomial coefficients of temperature dependence of the reduced Gibbs energy $[\Phi^*(T)]$ and of $\Delta H_{298}^0 - [H_{298}^0 - H_0^0]$ for 113 substances are given. Initial thermodynamic data for this procedure were partially or completely derived by our special calculation methods.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Синярев Г.В., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К.* Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982, 264с.
2. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994, 352с.
3. *Алемасов В.Е., Дрегалли А.Ф., Тишин А.П.* Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания (Под ред. В.П. Глушко). М.: Наука, 1977, Т.1.
4. *Воронин Г.Ф.* Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1984, с.112-143.
5. *Карнов И.К.* Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск: Наука, 1981.
6. *Eziksson G.* Acta Chem. Scand. 1971, v.25, 7, p.2651-2658.
7. *Yokokawa H., Fujishige M., Ujiie S., Dokiya M.* Spec. Issue J. Nat. Chem. Laboratory Ind., 1988, v.83, p.121.
8. *Bale C.W., Eriksson G.* Can. Metal. Quart., 1990, v.29, 2, p.105-132.
9. *Yokokawa H., Yamauchi S., Fujieda S.* Computer Handling and Dissimination of Data (Ed. G.S.Glaeser). Elsevier, 1987.

- 
10. *Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Методические указания, ч. I, II. Свердловск: Урал. ун-т, 1989.
 11. *Гурвич Л.В.* Вестн. АН СССР, 1988, 3, с.54-65.
 12. *Гурвич Л.В., Вейц Н.В., Медведев В.А.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. В 4т. (Под ред. В.П. Глушко). Изд. 3-е. М.: Наука, 1978-1982.
 13. JANAF Supplement. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974, v.3, 2, p.31-480; 1975, v.4, 1, p.1-175; 1978, v.7, 3, p.793-940; 1982, v.11, 3, p.695-940.
 14. *Yokokawa Harumi.* J. Nat. Chem. Lab. Ind., 1988, 83, p.27-121.
 15. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977, 263с.
 16. *Омиадзе И.С., Надирадзе А.А., Цагарейшвили Д.Ш.* Изв. АН ГССР, серия химич., 1979, т.5, 3, с.254-261.
 17. *Бараташвили И.Б., Цагарейшвили Д.Ш.* В сб.: Термодинамические исследования неорганических материалов, вып.1. Тбилиси: Мецниереба, 1980, с.68-81.
 18. *Абашидзе Т.Д., Цагарейшвили Д.Ш.* Изв. АН ГССР, серия химич., 1982, т.8, 1, с.39-47.
 19. *Багдавадзе Д.И., Цагарейшвили Д.Ш., Цхадая Р.А., Гвелесиани Г.Г.* Изв. АН ГССР, серия химич., 1988, т. 14, 3, с.199-206.
 20. *Надирадзе А.А., Джаошвили К.Р., Цагарейшвили Д.Ш., Омиадзе И.С.* Изв. АН ГССР, серия химич., 1990, т.16, 3, с.210-215.
 21. *Надирадзе А.А., Джаошвили К.Р., Цагарейшвили Д.Ш.* Изв. АН Грузии, серия химич., 1990, т.16, 4, с.277-282.
 22. *Ukleba K., Gvelesiani G., Baratashvili I., Tsagareishvili D., Omiadze I., Nadiradze A.* Bull. of the Georgian Acad. of Sci., 156, 1, 1997, p.66-69.
 23. *Nadiradze A., Ukleba K., Gvelesiani G., Baratashvili I., Tsagareishvili D., Omiadze I.* Bull. of the Georgian Acad. of Sci., 157, №3, 1998, p.424-427.
 24. *Цагарейшвили Д.Ш., Гвелесиани Г.Г., Надирадзе К.А., Бараташвили И.Б., Надирадзе А.А.* Изв. АН Грузии, серия химич., 1999, т.25, 1-2, с.84-93.
 25. *Цагарейшвили Д.Ш., Надирадзе А.А., Гвелесиани Г.Г., Бараташвили И.Б., Багдавадзе Д.И., Надирадзе К.А.* Изв. АН Грузии, серия химич., 2000, т.26, 1-2, с.146-154.
 26. *Tsagareishvili D., Nadiradze K., Baratashvili I., Nadiradze A., Bagdavadze J.* Bull. of the Georgian Acad. of Sci., v.162, 2, 2000, p.278-280.
 27. *Гурвич Л.В., Ртищева Н.П.* Теплофизика высоких температур. 1965, т.3, 1, с.33-46.

მ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალელიშვილი,
ნ. ბიგოლაშვილი, ლ. კვანთალიანი, დ. შიკაშვილი, ნ. გობოძე,
მ. ნიშარაძე, ნ. მირძველი

ბუნებრივი ფილიკსიტების, როგორც მიკროელემენტების მატარებლების კოტენციურად სასარგებლო თვისებების უფასება

მიკროელემენტები მნიშვნელოვან როლს ასრულებს მცენარის, ცხოველის და ადამიანის ორგანიზმში მიმდინარე ფიზიოლოგიურ და ბიოქიმიურ პროცესებში. ისინი ზრდიან სხვადასხვა ფერმენტის აქტივობას და ორგანიზმში მიმდინარე ბიოქიმიური პროცესების კატალიზატორები არიან [1].

ახლა სოფლის მეურნეობაში იყენებენ ისეთ მიკროელემენტებს, როგორცაა ბორი, მოლიბდენი, მანგანუმი, თუთია, სპილენძი, კობალტი და იოდი. სწავლობენ ნიკელის, ალუმინის, ვანადიუმისა და ქრომის ბიოლოგიურ როლს.

მკვთარი ზღვარის გაღება მიკრო- და მაკროელემენტებს შორის მიზანშეწონილი არაა, რადგან მაგნიუმსა და რკინას ისეთივე დიდი მნიშვნელობა აქვს ფერმენტაციული პროცესისათვის, როგორც მიკროელემენტებს [2].

ყველა სასოფლო-სამეურნეო კულტურა ერთნაირი რაოდენობით არ შეიცავს მიკროელემენტებს. ასევე განსხვავებულია ზოგიერთი ცალკეული სასოფლო-სამეურნეო კულტურის მიერ მოსავალთან ერთად ნიადაგიდან გამოტანილი მიკროელემენტების რაოდენობა.

მიკროელემენტების საერთო რაოდენობა არც ცალკეული ტიპის ნიადაგშია ერთნაირი, მაგრამ წამყვანი მნიშვნელობა აქვს მცენარისათვის შესათვისებელ ფორმებს და რაოდენობას.

გამოკვლევებით დადგენილია, რომ ნიადაგში არსებული მიკროელემენტების საერთო რაოდენობის მხოლოდ მცირედი ნაწილია მცენარისათვის შესათვისებელ ფორმაში და ისიც მნიშვნელოვნად ცვალებადობს როგორც ნიადაგის გენეზისური ტიპების მიხედვით, ისე ტიპის შიგნითაც. ეს კი გათვალისწინებულია მიკროელემენტებით კულტურების განოყიერებისას, რადგან ნიადაგში მათი მცირე ან ჭარბი რაოდენობით შემცველობის შემთხვევაში მცენარეულ და ცხოველურ ორგანიზმებში მკვთორად ირღევა ნივთიერებათა ცვლა, რის შედეგადაც მცენარის ზრდა-განვითარება ფერხდება და მოსავალი მცირდება.

ბიოგეოქიმიურ პროვინციებში იგულისხმება ის ადგილები, სადაც აღინიშნება მიკროელემენტების სიმცირე ან სიჭარბე, როგორც აღენიშნეთ, ორივე შემთხვევაში გამოარჩეულია ცოცხალი ორგანიზმის ნორმალური განვითარება, რადგან სხვა ელემენტების მსგავსად, ისიც მუდმივ მოქმედებაშია ნიადაგსა და ორგანიზმს შორის [1].

უამრავი შრომაა მიძღვნილი ბუნებრივი ცეოლითების სოფლის მეურნეობაში, კერძოდ კი მემცენარეობაში გამოყენებისადმი. დადებითი შედეგებია მიღებული ცეოლითების ნიადაგში შეტანისას ამ უკანასკნელის სტრუქტურირების,

იონმიმოცვლითი თვისებების გაუმჯობესების, შეტანილი სასუქების ეფექტურობის და მოქმედების ხანგრძლივობის გაზრდის მიზნით, რაც ზრდის სხვადასხვა კულტურის მოსავლიანობას. უნდა აღინიშნოს, რომ ძირითადად გამოიყენება კლინობტილოლიტ-გილანდიტშემცველი ტუფები, აგრეთვე, ნაწილობრივ, მორდენიტ-, ფილიპსიტ- და შაბაზიტშემცველი მთის ქანები [3-6]. ბუნებრივი ცეოლითების გავლენით ნიადაგის პროდუქტიულობის გაზრდა მათი მაღალი იონმიმოცვლითი და შემაკავებელი უნარითაა გამოწვეული. უნდა აღინიშნოს ფილიპსიტის მაღალი იონმიმოცვლითი ტევადობა, რომელიც იცვლება ზღვრებში 3,23-დან 3,31 მგ-ექვ'გ-მდე [7].

შრომში [1] სპექტრული ანალიზის მეთოდით არის განსაზღვრული ცეოლითურ ქანებში მიკროელემენტების განაწილება და დადგენილია, რომ მანგანუმის, კობალტის და სპილენძის შემცველობა უმრავლეს შემთხვევებში კლარკის ქვევითაა.

შესწავლილია კლინობტილოლიტის მიკროელემენტებთან შერწყმის პერსპექტივები, სადაც კლინობტილოლიტი როგორც მატრიცა თვითონ ასრულებს აქტიური კომპონენტის როლს და ამას გარდა, უზრუნველყოფს განსაზღვრული მცენარისთვის განკუთვნილი ელემენტის თანაბარზომიერ გადასვლას ნიადაგში [7].

ელემენტ მანგანუმთან უშუალოდ არის დაკავშირებული მცენარის ორგანიზმში მიმდინარე ქანგვა-აღდგენის პროცესი. მანგანუმი აქტიურებს ან უშუალოდ შედის იმ ფერმენტების შედგენილობაში, რომელთა მონაწილეობითაც მიმდინარეობს მცენარეში ქანგვა-აღდგენის პროცესთან დაკავშირებული რეაქციები – სუნთქვა, ფოტოსინთეზი, მოლეკულური და ნიტრატული აზოტის შეთვისება.

მანგანუმის ნაკლებობის გარეგნული ნიშნებია: ახალგაზრდა ფოთლების ნორმალური შეფერილობის დაკარგვა, შემდეგ მათზე ქლოროზული ლაქების წარმოქმნა, რაც თანდათან მთელ ფირფიტას ედება და ბოლოს ფოთლი კედება. ზედმეტი რაოდენობა გარეგნულად ვლინდება ფოთლების სიყვითლით, დაქმუჭენით და ქლოროზის ნიშნებით.

საქართველოში ჩატარებული გამოკვლევებით დამტკიცებულია, რომ დიდი ხნით განოყიერებულ ნიადაგში მცენარისათვის შესათვისებელი მანგანუმი ძალზე მცირე რაოდენობითაა, ზოგჯერ 100 გ ნიადაგში 1 მგ-ზე ნაკლებიცაა, რადგანაც მინერალური სასუქების სისტემატური გამოყენებით იზრდება რა მოსავლიანობა, მატულობს მანგანუმის გამოტანა და ამ ელემენტისაგან ნიადაგის გაღარიბება, ეცემა pH, ეს კი ხელს უწყობს მანგანუმის ჩარეცხვას.

ელემენტი სპილენძი დიდ გავლენას ახდენს ნაწმირწყლებისა და ცილების ცვლაზე, ზრდის სუნთქვის ინტენსივობას, მნიშვნელოვან როლს ასრულებს ქანგვა-აღდგენით რეაქციებში, რომელიც მცენარეთა უჯრედში მიმდინარეობს სპილენძშემცველი ფერმენტების, პოლიფენოლოქსიდაზას, ასკორბინოქსიდაზას, ლაკაზას და სხვათა მონაწილეობით, რომელთა შედგენილობაში შედის სპილენძი.

რიგი მეცნიერების გამოკვლევებით სპილენძის შემცველი სასუქების მოქმედებით მნიშვნელოვანად მატულობს სიმინდში შშრალი ნივთიერება და ასკორბინის მჟავა, ამასთან საგრძნობლად იზრდება ფერმენტ პოლიფენოქსიდაზას და მცირდება ფერმენტ პეროქსიდაზას აქტივობა. სპილენძის შემცველი სასუქების გამოყენებით საგრძნობლად მატულობს მცენარეთა გამძლეობა დაავადებებისადმი.

დადგენილია, რომ ადამიანისა და ცხოველის ორგანიზმში მიმდინარე ფრიალ მნიშვნელოვან ბიოქიმიურ პროცესებთან დაკავშირებულია ელემენტი კობალტი. ვიტამინ B₁₂-ის შედგენილობაში მისი შემცველობა აღწევს 4-5%-ს. აღნიშნული



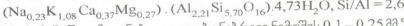
ვიტამინის ნაკლებობისას ცხოველთა ორგანიზმში ირღვევა ნივთიერებათა ცვლა
სუსტდება ზოგიერთი ამინომჟავას, ცილების, ნუკლეინის მჟავების სინთეზი და
ჰემოგლობინის წარმოქმნა, რის შედეგად ცხოველები ავადდებიან აკობაღვთა
ზით, გაღებულბით(სიმუღევე), ანუ B₁₂ ავიტამინოზით.

კობალტის ფიზიოლოგიური და ბიოქიმიური როლი მცენარის ორგანიზმში
ჯერ კიდევ არაა სრულყოფილად შესწავლილი, მიუხედავად ამისა, ზოგი რამ
მინც ცნობილია, მაგალითად, კობალტი აუცილებლად მონაწილეობს ზოგიერთ
ფერმენტულ რეაქციაში, ზრდის ფერმენტების: ფოსფორ-გლუკოზმუტაზას, არგი-
ნაზას, ლეციტინაზას, პოლიპეპტიდაზას, კარბოქსილაზას და სხვათა აქტივობას,
რომლებიც მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ მცენარეთა ორგანიზმში მიმდი-
ნარე ბიოქიმიურ პროცესებში. მამასადამე, კობალტი მნიშვნელოვან გავლენას
ახდენს სასოფლო-სამეურნეო კულტურების მოსავლიანობაზე.

კობალტი მოლიბდენთან, სპილენძთან და ბორთან ერთად დადებითად მოქმე-
დებს ქლოროფილის დაგროვებაზე, აქარებს საშემოდგომო ხორბლის იაროვიზაციის
სტადიის გავლას, აღუმინთან ერთად ზრდის მცენარის გვალვაგამძლეობას.

ჩვენს მიერ გამოკვლეულია ბუნებრივი ფილიპსიტის გამოყენების პერსპექ-
ტივა ანალოგიური მიზნით.

საკვლევი ნიმუშად აღებული იყო ფილიპსიტმცველი ქანი საქართველოს
ადგილმდებარეობის გურიის რეგიონის შუხუთის საბადოდან – PSH ძირითადი
მინერალის შემცველობით 70-75%, ჰილანდიტისა და მონტმორილონიტის
თანაარსებობით. სრული ქიმიური ანალიზის მონაცემების საფუძველზე გამოთვ-
ლილია ფილიპსიტის კრისტალოქიმიური ფორმულა გადათვლილი ელემენტა-
რულ უჯრედში შემავალ 16 ატომ ქანგბაღზე:



ექსპერიმენტში გამოყენებული იყო ბუნებრივი ნიმუშის 0,1 – 0,25 მმ ზომის
ფრაქცია, იონმიმოცვლითი მოდიფიკირებისათვის კობალტის, სპილენძის და
მანგანუმის 15 ქლორიდები. ექსპერიმენტული გამოკვლევებისთვის ბუნებრივი
ნიმუშების დამუშავება წარმოებდა სტატიკურ პირობებში მარილების
წყალხსნარებთან 5-ჯერადი კონტაქტირებით ოთახის ტემპერატურაზე, მუდმივი
მორევის პირობებში, ოპტიმალური თანაფარდობა მყარ და თხევად ფაზებს
შორის – 1:6. მიღებული ნიმუშები ირეცხებოდა დისტილირებული წყლით
ფილტრატში Cl⁻ იონების მოცილებამდე.

ელემენტების ანალიზი ჩატარდა სპექტრომომ 381 L პლაზმურ სპექტრო-
მეტრზე და Perkin-Elmer 300 ტიპის ატომურ-აბსორბციულ სპექტრომეტრზე.
ფენილური რენტგენული დიფრაქციისათვის ნიმუშები გადაღებული იქნა
DRON-2 დიფრაქტომეტრზე, Cu-K-α ხაზების გამოყენებით და სკანირებით
1 გრად/წთ. ინფრაწითელი სპექტრები ჩაწერილ იქნა 4000-400 სმ⁻¹ უბანში Karl-
Zeiss-ის UR-20 სპექტრომეტრზე, KBr-ის ბურთულეების ტექნიკის გამოყენებით.
თერმული ანალიზი შესრულდა Paulik-Paulik-Erdei OD-10⁴ თერმულ ანალი-
ზერზე, გახურების სიქარით 10 გრად/წთ. წყლის ორთქლის აღსორბციის შეს-
წავლა ხდებოდა 15⁰ C-ზე მაღალვაკუუმურ მიცულობით დანადგარზე, ცეო-
ლითების დეჰიდრატაციით 200⁰ C-ზე, ნარჩენი წნევის 10⁻⁴ მმ ვ.წყსვ.-მდე და
ნიმუშების მუდმივ წონამდე მიყვანით.

მიღებული მოდიფიკაციების მყარი ფაზის სრული ქიმიური ანალიზიდან ჩანს,
რომ ფილიპსიტის გარდამავალი ლითონების კათიონების მარილხსნარებით

დამუშავებისას შესაძლებელია ფილიპსიტის იონმიმოცვლითი ტიპის რეალიზება ანუ იონების მაქსიმალური კონცენტრირება მის შიგარისტალურ სტრუქტურაში. მოდიფიცირებული ფორმების ქიმიური შედგენილობა სტრუქტურაში მოცემულია ცხრილში 1, საიდანაც ჩანს, რომ მანგანუმის, სპილენძის და კობალტის შემცველობების ზრდა ცეოლითურ ქანში ძირითადად ნატრიუმის და კალიუმის კათიონების ხარჯზე მიმდინარეობს.

ცხრილი 1

ფილიპსიტების ქიმიური შედგენილობა (ოქსიდები, %) და წყლის ორთქლის ადსორბცია

ნიმუში	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	CuO	CoO	Mn-P	CdO	PbO	a, მმოლ/გ
P	1.15	8.45	1.72	3.30	-	-	-	-	-	5.25
Na-P	7.86	2.20	1.65	2.62	-	-	-	-	-	6.34
Cu-P	2.25	1.85	1.55	2.05	7.0	-	-	-	-	6.90
Co-P	2.55	1.72	1.60	2.70	-	6.4	-	-	-	6.75
Mn-P	2.40	2.30	1.45	0.70	-	-	3.15	-	-	6.06
Cd-P	1.67	1.10	1.50	0.70	-	-	-	4.8	-	4.91
Pb-P	2.20	2.00	1.50	2.50	-	-	-	-	6.6	6.52

ფილიპსიტის სტრუქტურაში მიმოცვლითი კათიონის შესვლის დასადასტურებლად ჩატარებული იქნა საწყისი და კათიონმოდიფიცირებული ნიმუშების რენტგენულ-დიფრაქტომეტრული კვლევა.

კვლევის შედეგების ანალიზიდან ჩანს, რომ კათიონმოდიფიცირებული ფორმების ფხვნილური ნიმუშების დიფრაქტოგრაფები ტიპურია ფილიპსიტებისათვის. პიკების ინტენსივობები შენარჩუნებულია, ზოგიერთ შემთხვევაში გაზრდილიცაა. ეს ცვლილება ძლიერდება ცეოლითის საწყისი კათიონების გარდამავალი ლითონების კათიონებით ჩანაცვლების ხარისხის ზრდასთან ერთად ალუმინსილიკატური კარკასი ინარჩუნებს მდგრადობას იონმიმოცვლითი რეაქციის შედეგად, რაც იქიდან გამომდინარეობს, რომ ელემენტარული უჯრედის პარამეტრები პრაქტიკულად უცვლელია. ეს დასკვნა დამატებით დასტურდება აღნიშნული ნიმუშების ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის მეთოდით კვლევის შედეგად მიღებული მონაცემებით, სადაც ნაჩვენებია, რომ კათიონი სტრუქტურაზე გავლენას არ ახდენს, არ არის ცვლილება სილიკატურ მოდულშიც. ამასვე მიუთითებს სპექტრებში ცეოლითების ტეტრაედრთაშორისი, როგორც დეფორმაციული, ასევე სავალენტო რხევების ზოლების ინტენსივობების უცვლელია, ნარჩენი ტეტრაედრთაშორისი რხევები 615 სმ^{-1} -ზე სიმეტრიულად გრძელდება 770 სმ^{-1} -მდე.

ასევე არ იცვლება შიგატეტრაედრული რხევების სიწმირეები, რომლებიც კიდევ ერთხელ ადასტურებს შესწავლილი ნიმუშების სტრუქტურის სტაბილურობას.

ფილიპსიტის ბუნებრივი და კათიონმოდიფიცირებული ფორმები შესწავლილია თერმული ანალიზის მეთოდით. მოდიფიცირებული ფორმების თერმოგრაფები ძირითადად განსხვავებულია ბუნებრივისაგან. დიფერენციალურ თერმული ანალიზის მრუდზე ადგილი აქვს როგორც ენდოპიკების გადაადგილებას, ასევე პიკების რიცხვის შემცირებას, რაც მოწმობს იმას, რომ კათიონების შეყვანა ფილიპსიტის კრისტალურ სტრუქტურაში იწვევს ენერგეტიკული დონეების ჰომოგენიზაციას. ასევე იცვლება სორბციული წყლის შემცველობა. შედეგები მოყვანილია ცხრილში 2.

ფილოპსიტის მოდიფიცირებული ფორმების თერმული ანალიზი

ცეოლითი	დიფერენციალურ-თერმული ანალიზი		თერმულ-გრავიმეტრული ანალიზი	
	ენდოთერმის პიკი	ეგზოთერმის პიკი	მასის საერთო დანაკარგი	ტემპერატურა, °C
PSH	120,220 400,550		16,0	120,220 400,550
MnPSH	120,310 550		17,5	120,260 550
CoPSH	120,260 550	320	17,5	120,260 550
CuPSH	120,270 550	320	18,0	120,270 550

მიღებული ნიმუშების წყლის ორთქლის ადსორბციის შესწავლა გვიჩვენებს, რომ კათიონების შეყვანა ფილოპსიტის კრისტალებში იწვევს წყლის ადსორბციის სიდიდის არსებით ცვლილებას. წყლის პოლარული მოლეკულები 2,8Å დიამეტრით იოლად აღწევს ფილოპსიტის მიკროფორებში და ადსორბირდება მიმოცვლით კათიონებთან ძირითადად იონ-დიპოლური ურთიერთქმედების ხარჯზე.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, კათიონმიმოცვლითი ფორმების ადსორბცია ბუნებრივი ნიმუშის ადსორბციაზე მაღალია. ადსორბციის უნარი მცირდება რიგში: Cu > Co > Mn.

მიღებული შედეგებიდან შესაძლებელია დასკვნის გამოტანა, რომ მცენარის წარმატებით განვითარებისათვის აუცილებელი მიკროელემენტების ფილოპსიტში შეყვანა შეიძლება ზემოთაღნიშნული მეთოდით კრისტალური სტრუქტურის დარღვევის გარეშე. ექსპერიმენტში ბუნებრივი პირობების გათვალისწინებით კათიონები ამჟღავნებენ საკმაო ძვრადობას, მონაწილეობენ რა შექცევად იონმიმოცვლით ურთიერთქმედებებში. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, შესაძლებელია ვიფიქროთ, რომ ნიადაგში მძიმე მეტალების კათიონების შემცველი ფილოპსიტის შეტანისას ადგილი ექნება ამ კათიონების თანაბარზომიერ იონმიმოცვლით გადასვლას ნიადაგში თვით გადამტანი ცეოლითის მასტრუქტურირებელ მოქმედებასთან ერთად.

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

შემოსულია 10.01.2003

В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, Н. М. ДОЛАБЕРИДЗЕ, М. В. АЛЕЛИШВИЛИ,
Н. Г. ГИГОЛАШВИЛИ, Л. К. КВАНТАЛИАНИ, Д. С. ЧИПАШВИЛИ,
Н. И. ГОГОДЗЕ, М. О. НИЖАРАДЗЕ, Н. А. МИРДЗВЕЛИ

ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛЬНО ПОЛЕЗНЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ФИЛЛИПСИТА, КАК НОСИТЕЛЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ

Резюме

Методами химического анализа, рентгенодифрактометрии, ИК-спектроскопии, термического анализа и адсорбционных измерений изучены свойства образцов природного филлипсита месторождения Шухути, Западная Грузия. На основании полученных данных произведена оценка потенциально полезных свойств природного филлипсита, как носителя микроэлементов.

V. TSITSISHVILI, N. DOLABERIDZE, M. ALELISHVILI,
N. GIGOLASHVILI, L. KVANTALIANI, D. CHIPASHVILI,
N. GOGODZE, M. NIJARADZE, N. MIRDZVELI

ESTIMATION OF POTENTIALLY USEFUL PROPERTIES OF NATURAL PHILLIPSITE AS A CARRIER OF MICROELEMENTS

Summary

The data of chemical analysis, X-ray diffraction patterns, IR-spectroscopy, thermal analysis, and sorption measurements have been used to characterize the properties of several samples of the natural phillipsite from the Shukhuti deposit, Western Georgia, as a carrier of microelements.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. ი. სარიშვილი, ა. ბერიძე აგროქიმიური სამსახურის საფუძვლები, I ნაწილი, თბილისი, განათლება, 1973, 534.
2. П. И. Анспок. Микроудобрения, Л.: Колос, 1978.
3. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, М. А. Кардава. Природные цеолиты в земледелии, Тбилиси: Мецниереба, 1993.
4. Алексеева Т. А., Тепляккая Т. А., Дельвиг И. С. Изв. АН ГССР, сер. хим. 1986, 12, 3, 175-179.
5. Сб.: Природные цеолиты в сельском хозяйстве. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
6. Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, Н. Несторов, В. Г. Лабутин. Применение природных цеолитов в сельском хозяйстве. Тбилиси: Мецниереба, 1997.
7. А. Ю. Крупенникова, Н. Г. Гиголашвили. Катионмодифицированные клинофиллолиты для обогащения почвы микроэлементами. В сб. Применение природных цеолитов в животноводстве и растениеводстве. Тбилиси: Мецниереба, 1984, 236-239.



V. TSITSISHVILI, N. DOLABERIDZE, M. ALELISHVILI,
N. GIGOLASHVILI, M. NIJARADZE, N. MIRDZVELI

ION EXCHANGE SYNTHESIS AND CHEMICAL COMPOSITION OF SOME MICROELEMENT-CONTAINING FORMS OF NATURAL PHILLIPSITE

Natural zeolites are crystalline aluminosilicates with a three-dimensional framework structure characterized by a unique ion-exchange and adsorption properties, they can be utilized in many fields because of simple and low-cost mining. One of the significant fields of application of natural zeolites is an agriculture including the protection of environment from contamination by toxic chemicals [1,2].

It is known that zeolites with low silicon content exhibit an efficient ion-exchange ability and high selectivity towards the cations of highly polarizable transition metals [3,4]. Natural phillipsite having a comparatively low silicon content is characterized by high ion-exchange capacity and can be used for concentration of cations of the said metals from aqueous solutions.

Our study included preparation of the microelement Pb^{2+} -, Co^{2+} -, Cu^{2+} -, Mn^{2+} - and Cd^{2+} -containing forms of natural phillipsite (Georgia, Shukhuti - PSH) by the method of ion-exchange synthesis, that, on the one hand, presents the model of consequent fixation of the mentioned cations by the zeolite from an aqueous phase of the soil, and on the other hand, enables the application of the prepared materials as a microelement-containing fertilizers in certain doses for soils which are characterized by the lack of corresponding microelements.

Phillipsite-containing rock from the Shukhuti deposit (P-Sh, major impurity - heulandite) with averaged zeolite phase content of 75% was used as a raw material with the grain sizes of 0,1-0,25 mm. At the first stage sodium-enriched form (Na-P) was prepared in 1 N solution of sodium chloride, under static conditions. The ion exchange reactions for preparation of the Pb^{2+} -, Co^{2+} -, Cu^{2+} -, Mn^{2+} - and Cd^{2+} -containing forms were carried out using Na-P in 0,1N solution of lead nitrate and 1N solutions of cobalt, copper, manganese, and cadmium chlorides, under static conditions, at 80°C, for 1 hour for each cycle of treatment, repeating ion exchange treatment 5 times, and with a solid:liquid ratio of 1:6.

The chemical composition of natural and treated phillipsites was established after the decomposition of samples in the HCl solutions. Elemental analyses were carried out using a Spectromom 381L plasma spectrometer and a Perkin-Elmer 300 atomic absorption spectrometer.

The alkaline factor for initial and worked-out solutions was measured using the LPU-0 1 type (USSR) pH-meter calibrated by buffer solutions with pH of 4,08 and 6,84.

X-ray powder diffraction patterns were obtained from a DRON-2 diffractometer, employing the Cu-K_α line and scanning at 10 per minute. Powder XRD patterns of modified forms are typical for phillipsite and testify the safety of crystalline structure after ion exchange reactions.

Chemical composition of natural phillipsite and its modified forms in terms of formulas for 1/2 of the phillipsite unit cell containing 32 atoms of the oxygen is given in Table 1. No significant change of the Si/Al ratio after the ion exchange is fixed; water content in the zeolite structure is the highest for the sodium-enriched form, and is decreasing during the ion exchange reactions with participation of large-size cations of transition metals. The data

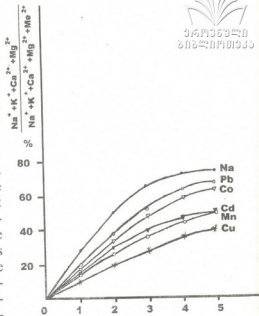


Fig. 1. Dependence of the exchange degree on cycles of the treatment

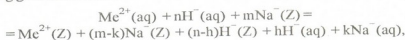
of chemical analysis given in the Figure show, that the content of the sodium, lead, cobalt, copper, manganese, and cadmium cations increases monotonously or the concentration of the said cations in a phillipsite structure takes place after each cycle of the ion exchange treatment of the phillipsite in the solutions of the aforesaid salts. The enrichment of the zeolite framework by the sodium is mainly the result of transition of the potassium cations in solution, the content of calcium and magnesium in the framework decreased insignificantly. The data given in the Table 1 show, that the process of concentration for the cations of transition metals is caused mainly by the participation of a high amount of the sodium cations occupying the II and II sites [5] of the phillipsite crystal framework. Ions of potassium, calcium, and magnesium are not participating actually in the process of ion exchange.

Table 1

Chemical composition and Si/Al ratio of natural phillipsite and its modified forms

Sample	Formula	Si/Al
P-Sh	(Na _{0,45} K _{2,25} Ca _{0,47} Mg _{0,32})(Al _{4,38} Si _{11,44} O ₃₂)·9,42H ₂ O	2,61
Na-P	(Na _{3,22} K _{0,35} Ca _{0,19} Mg _{0,18})(Al _{4,35} Si _{11,44} O ₃₂)·10,02H ₂ O	2,63
Pb-P	(Na _{0,50} K _{0,32} Ca _{0,16} Mg _{0,18} Pb _{1,0})(Al _{4,30} Si _{11,77} O ₃₂)·9,22H ₂ O	2,73
Cd-P	(Na _{0,75} K _{0,30} Ca _{0,22} Mg _{0,20} Cd _{0,8})(Al _{4,35} Si _{11,45} O ₃₂)·9,35H ₂ O	2,65
Mn-P	(Na _{0,80} K _{0,25} Ca _{0,20} Mg _{0,17})(Al _{4,25} Si _{11,45} O ₃₂)·9,31H ₂ O	2,69
Cu-P	(Na _{1,00} K _{0,30} Ca _{0,20} Mg _{0,20} Cu _{0,55})(Al _{4,20} Si _{11,35} O ₃₂)·9,91H ₂ O	2,81
Co-P	(Na _{0,85} K _{0,25} Ca _{0,15} Mg _{0,18} Co _{0,95})(Al _{4,25} Si _{11,32} O ₃₂)·9,85H ₂ O	2,66

In spite of invariable Si/Al ratio in treated samples, significant decationation of the zeolite framework takes place during the ion exchange synthesis. In Table 2 the total charge of the compensating cations of metals (Z^-) and the ratio of the total metallic charge to the amount of the aluminium atoms presented in the framework (Z^-/Al) in the treated samples are given. The sodium-enriched form Na-P is characterized by practically complete compensation of the framework negative charge with the ion exchangeable cations, but for the transition-metal-containing forms, particularly for the Co-containing form, Co-P, the amount of the ion exchangeable cations is not sufficient to compensate the framework negative charge. Hydronium ions accomplish the compensation of the deficit of positive charge in the zeolite framework, the participation of hydronium ions in the ion exchange reaction and their inculcation in the zeolite framework is confirmed by the changes in acidity of solutions during the ion exchange treatment (pH(0) and pH(t) - acidity numbers of initial and worked-out solutions are given in the Table 2). Ions of alkali metals, sodium and potassium, are mainly included in the process of decationation. In the case of ion exchange in solutions of the salts of transition metals the process in a binary system can be described by the following general formula:



where Me^{2+} shows the cation of transition metal participating in the ion exchange, $Me^{2+}(aq)$ is the cation in the initial solution, $Me^{2+}(Z)$ is the cation inculcated in a zeolite framework; n is the number of hydronium ions $H^+(aq)$ in a initial solution, m is the number of sodium ions $Na^+(Z)$ in a zeolite framework, $m > 2+n$; k is the number of sodium ions $Na^+(aq)$ ousted from the framework in the solution; h is the number of hydronium ions $H^+(aq)$ remained in the solution, and $n-h$ shows the number of hydronium ions $H^+(Z)$ inculcated in a zeolite framework.

The selectivity of phillipsite towards different cations of transition metals is defined by the concentration of target cations in the zeolite framework. From the results of our study it is clear, that the selectivity of phillipsite in the ion exchange reaction $2Na^+ \leftrightarrow Me^{2+}$ depends on the nature of the transition metal and is higher towards metals with large sizes of cations. For quantitative definition of selectivity, the ratio of a number of target cations inculcated in a zeolite framework to the amount of the aluminium atoms possessing a negative charge of the framework (M^-/Al , $M = Na, Pb, Cd, Mn, Cu, Co$) and the M^-/Z^- ratio are given in the Table 2. Taking into consideration the framework negative charge that corresponds to the data given in the Figure, the selectivity series describing the concentration of target cations in the phillipsite structure is as follows: $Pb > Co > Mn > Cd > Cu$. Taking into account the process of decationation and using the M^-/Z^- ratio, the priority should be given to the cobalt: $Co > Pb > Cd \approx Mn > Cu$.

Total charge of compensating cations Z^+ ; Z^+ to Al ratio; acidity of initial pH(0) and worked-out pH(t) solutions; selectivity of phillipsite expressed by M^+/Al and M^+/Z^+

Sample	Z^+	Z^+/Al	pH(0)	pH(t)	M^+/Al , %	M^+/Z^+ , %
Na-P	4,31	0,991			74,0	75,0
Pb-P	3,50	0,814	5,86	7,15	23,3	28,6
Cd-P	3,49	0,802	5,0	7,3	18,4	22,9
Mn-P	3,29	0,774			17,6	22,8
Cu-P	3,2	0,762	2,8	3,7	13,1	17,2
Co-P	2,71	0,638	5,50	6,85	22,4	35,0

The results of our study suggest that the concentration of the lead, copper, manganese, cadmium, and cobalt cations in the phillipsite crystal framework during the ion exchange synthesis is not connected with the changes of the phillipsite crystal framework and the aluminium content, so the realization of multiple-step ion exchange is possible. Decationation of the zeolite structure in acidic medium is not a hindering factor for concentration of transition metals. Due to the high selectivity of phillipsite towards the cations of transition metals it is recommended to apply it for decontamination of environment contaminated by the lead and other harmful elements. Different forms of phillipsite prepared by the ion exchange synthesis may be used in the soil for delivery of microelements necessary for plants.

Georgian Academy of Sciences P. Melikishvili
Institute of Physical and Organic Chemistry

Received 01.05.2001

პ. ციციშვილი, ნ. დოლაბერიძე, მ. ალელიშვილი,
ნ. გიგოლაშვილი, მ. ნიჟარაძე, ნ. შიშკვალი

საქართველოს ბუნებრივი ფილიფსიტის ზოგიერთი მიკროელემენტთა მცველი ფორმის იონიზაციის სინთეზი და ქიმიური შედგენილობა

რეზიუმე

შუბუთის (საქართველო) ადგილმდებარეობის ბუნებრივი ფილიფსიტის საფუძველზე იონიზაციის სინთეზის მეთოდით მიღებული მიკროელემენტთა მცველი (Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) ფორმები დადგენილია იონიზაციის სინთეზის შედეგად ფილიფსიტის კრისტალურ სტრუქტურა არ იცვლება, მაგრამ ადგილი აქვს გარკვეულ დეკათიონირებას. მიუხედავად ამისა, ფილიფსიტი ხასიათდება მკვეთრად გამოხატულ სელექტიურობით გარდამავალი ლითონების მიმართ და ცელოლით სტრუქტურაში მიმდინარეობს მათი კონცენტრირება, რაც განაპირობებს ფილიფსიტის გამოყენების შესაძლებლობას ტყვიით და სხვა მავნე ელემენტების დაბინძურებული გარემოს გაწმენდის საქმეში. იონიზაციის სინთეზის მიღებული ფილიფსიტების სხვადასხვა ფორმების გამოყენება სასარგებლო ნიადაგში მცენარისათვის აუცილებელი მიკროელემენტების მისაწოდებლად.

**ИОНООБМЕННЫЙ СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ
НЕКОТОРЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ ФОРМ
ПРИРОДНОГО ФИЛЛИПСИТА**

Резюме

На основе природного филлипсита грузинского месторождения Шу-хути, методом ионообменного синтеза получены микроэлементсодержащие (Pb^{2+} -, Co^{2+} -, Mn^{2+} -, Cd^{2+} -, Cu^{2+} -) формы. Установлено, что при ионном обмене сохраняется кристаллическая структура филлипсита, однако имеет место определенное декатионирование; тем не менее, филлипсит характеризуется ярко выраженной селективностью по отношению к катионам переходных металлов и в структуре цеолита происходит их концентрирование, что определяет возможность использования филлипсита для очистки окружающей среды от свинца и других вредных элементов. Филлипсит может быть использован для внесения в почву микроэлементов, необходимых для растений.

ლიტერატურა - LITERATURA - REFERENCES

1. *Цицишвили Г. В., Андроникашвили Т. Г., Несторов Н., Лабутин В. Г.* Применение природных цеолитов в сельском хозяйстве. Тбилиси: Мецниереба, 1997, 150 с.
2. *Tsitsishvili G. V., Andronikashvili T. G., Kirov G. N., Filizova L. D.* Natural zeolites, London: Ellis Horwood, 1992, 295 p.
3. *Цицишвили Г. В., Крупенникова А. Ю., Долаберидзе Н. М.* Докл. АН СССР, 1987, т. 297, №3, с. 658-660.
4. *Passaglia E., Gualtieri A.F., Galli E.* Variations of the Physical and Chemical Properties in Cation-Exchange-sites. Natural Zeolites for the Third Millenium, C. Colella and F.A Mumpton, eds., pp.259-267. 2000. De Frede Editore, Napoli, Italy.
5. *Gualtieri A.F., Passaglia E., Galli E.* Rietveld Structure Refinement of Natural and Na-, K-, Qa-, and Ba-Exchanged PhillipsitesSNatural Zeolites for the Third Millenium, C. Colella and F.A Mumpton, eds., pp.93-110. 2000. De Frede Editore, Napoli, Italy.

УДК 620.184

З. Г. ГАСАНОВ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ГАЛЛИЯ В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Основное количество галлия применяется в полупроводниковой технике, которая должна иметь высокую чистоту. Для этого применяются различные методы: химические, физические и электрохимические [1-5].

Целью данного исследования являлось изучение анодного растворения галлия в кислых растворах и определение промежуточных стадий для эффективного выбора условий анодного растворения галлия.

Для установления основных закономерностей было предпринято исследование растворения металлического галлия в растворах минеральных кислот в зависимости от их концентрации, температуры и наличия в растворе трехзарядных ионов галлия. Для этого была использована установка, изображенная на рис. 1.

В реакционную пробирку из молибденового стекла (1), длиной 195 мм и внутренним диаметром 20 мм, помещали металл (поверхность соприкосновения с раствором $3,1 \text{ см}^2$ в спокойном состоянии), магнитную мешалку, 10 мл испытуемого раствора и плотно закрывали пробкой со вставленным по центру внутренним холодильником (2), дно которого примерно на 1 см не доходит до поверхности раствора. Реакционная пробирка соединена с бюреткой (3), предназначенной для измерения объема газа, выделяющегося во время опыта. Давление внутри прибора уравнивали с атмосферным с помощью воронки (4). Реакционную пробирку помещали в термостатируемый стакан с водой. Магнитная мешалка вращалась от синхронного двигателя со скоростью 330 об/мин. Количество растворенного металла за время опыта определяли по разнице в весе до опыта и после его окончания. Во время опыта через определенные промежутки времени регистрировали количество выделившегося водорода и по этим данным строили кривые зависимости его объема от времени, что давало

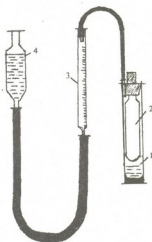


Рис. 1. Установка для проведения опытов по растворению галлия: 1 – реакционная пробирка, 2 – магнитический галлий, 3 – бюретка для измерения объема газа, 4 – воронка

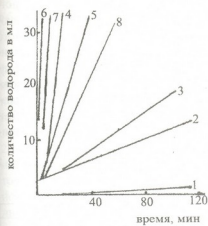


Рис. 2. Выделение водорода при растворении галлия в растворах: 1 н HCl 1 - 30; 2 - 60°C; 6 н HCl: 3 - 30°C; 4 - 60°C; 9 н HCl: 5 - 30°C; 6 - 60°C; концентрированный HCl: 7 - 30°C; 1 н HCl + 1.5 моль GaCl₃: 8 - 60°C.

также при участии образовавшихся ионов трехвалентного галлия, согласно следующему уравнению:



Образовавшиеся одновалентные ионы галлия взаимодействуют с ионами водорода:

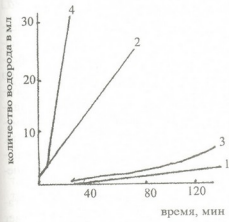
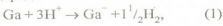


Рис. 3. Выделение водорода при растворении галлия в растворах: 1,5 моль GaCl₃ 1 - 30°C; 2 - 60°C; 3,0 моль GaCl₃: 3 - 30°C; 4 - 60°C.

возможность судить о скорости растворения галлия в том или другом растворе.

Скорость выделения водорода во всех опытах с применением растворов соляной кислоты 1, 6 и 9 н практически не меняется во времени (рис.2). В растворах 3 М хлорида галлия скорость выделения водорода растет со временем как при 30°C, так и при 60°C (рис.3). Особенно хорошо это видно, если продлить время опыта от 120 мин до 180 мин (рис.4). Увеличение скорости выделения водорода при растворении галлия в растворах хлорида галлия можно, очевидно, объяснить следующим образом. Помимо обычного вытеснения водорода



растворение галлия может проходить

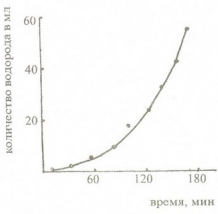


Рис. 4. Выделение водорода при растворении галлия в 3 М растворе GaCl₃ при 30°C.

С увеличением концентрации одновалентных ионов галлия в растворе будет увеличиваться и скорость взаимодействия их с ионами водорода и, следовательно, будет увеличиваться количество выделенного водорода в единицу времени. Интересным является тот факт, что количество миллиграммэквивалентов выделившегося водорода меньше (даже в концентрированной соляной кислоте) количества миллиграммэквивалентов растворившегося металла (табл. 1). Можно принять, что разница между ними, отнесенная к количеству растворившегося металла и выраженная в проц. ах, относится к количеству металла, растворившегося в виде ионов низшей валентности.

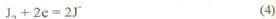
Таблица 1

Данные по растворению металлического галлия

Состав раствора	Температура опыта, °С	Продолжительность опыта, мин	Количество растворившегося галлия, мг/экв	Количество выделенного водорода, мг/экв	Разница	
					мг/экв	вес. %
1 н HCl	30	180	0,381	0,133	0,248	65
1 н HCl	60	180	1,183	1,022	0,161	13,6
6 н HCl	30	180	2,568	2,286	0,282	10,9
6 н HCl	60	15	2,172	2,000	0,172	7,9
9 н HCl	30	30	2,670	1,82	0,85	31,8
9 н HCl	60	5	3,780	3,03	0,75	19,8
конц. HCl	30	10	4,768	2,839	1,93	40,4
1,5 н GaCl ₃	30	150	0,217	0,123	0,09	43
1,5 н GaCl ₃	60	150	3,192	3,000	0,192	6
3 н GaCl ₃	60	120	0,954	0,321	0,633	66,3
3 н GaCl ₃	60	40	4,281	4,08	0,201	4,7
3 н GaCl ₃	30	180	1,821	1,030	0,79	43,4
3 н GaCl ₃	30	120	1,092	0,380	0,712	65,2
3 н GaCl ₃	30	60	0,516	0,07	0,446	86,4

Очень интересно было, хотя бы ориентировочно, выяснить, что представляют собой низшие соединения галлия, образующиеся при растворении металлического галлия. При этом могут быть сделаны такие предположения: образуются только ионы одновалентного галлия Ga⁺, либо двухвалентного Ga²⁺, либо смесь тех и других. Соответствующую информацию можно получить в результате изучения скорости реакции взаимодействия низших соединений галлия с каким-нибудь реагентом, изменение концентрации которого в ходе реакции можно легко определить. В качестве такого реагента мы взяли йод, так как с помощью самопишущего полярографа (типа LP-60) легко можно осуществить запись изменения его концентрации в растворе во времени.

Полярографическое определение йода основано на реакции восстановления его на платиновом катоде, которая в кислом растворе протекает по уравнению:





или по уравнению (5), если учитывать, что раствор йода всегда готовится с большим избытком йодистого калия



Так как раствор йода энергично растворяет ртуть, то для полярографического определения концентрации йода нельзя применять ртутный капельный электрод. Мы воспользовались для этого игольчатым платиновым электродом с поверхностью 3,2 мм², который приводился во вращение по кругу диаметром 12 мм со скоростью 330 об/мин. Вторым электродом — анодом являлась платиновая фольга с поверхностью свыше 2 см², окружавшая игольчатый катод. Волна восстановления йода начинается от нуля приложенной э.д.с. и достигает величины предельного тока при 0,2 В. При проведении опытов запись изменения концентрации йода осуществлялась при величине напряжения, подаваемого на электроды, равной — 0,4 В.

Опыты проводили следующим образом. В химический стакан наливали 10 мл 0,1 н раствора йода, 25 мл 20%-ного раствора йодистого калия и 5 мл воды; закрепляли стакан на штативе так, чтобы платиновые электроды полярографической установки были погружены в раствор. Перед тем как закончить опыт по растворению галлия, в испытуемом растворе включали электромотор для вращения катода, устанавливали напряжение, задаваемое с полярографа на электроде, равное 0,4 В, и пускали в ход запись на самопишущем потенциометре. Скорость подачи бумажной ленты при записи составляла 220 см/мин. Когда опыт по растворению галлия заканчивался, реакционный сосуд опускали в ледяную воду до затвердения галлия.

Сразу же после этого раствор отделяли от галлия и выливали в титрованный раствор йода. До этого момента самописец вычерчивал прямую, расстояние которой от нулевой линии соответствовало предельному току йода, определяемому его концентрацией в растворе. После приливания раствора, содержащего низшие соединения галлия, йод вступал в реакцию, и соответственно уменьшению его концентрации уменьшалась величина предельного тока, регистрируемая на бумажной ленте. Таким образом получали кривую, с помощью которой можно было определить содержание низших соединений галлия как в начальный момент реакции, так и в последующие, и эти данные использовать для решения вопроса о валентности галлия в его низших соединениях.

Реакция йода с ионами одновалентного галлия может быть представлена уравнением:



т.е. она протекает по типу реакции второго порядка и притом необратима. Для таких реакций, выражаемых общим уравнением



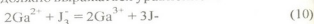
скорость реакции дается выражением [8]:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_{II}(a-x)(b-x), \quad (8)$$

где a и b обозначают начальные концентрации веществ A и B , x — уменьшение их концентраций (согласно уравнению 7 оно одинаково для обоих веществ), наблюдаемое через промежуток времени t . K_{II} — постоянная величина, характеризующая скорость реакции при данных условиях. Константа K_{II} определяется из уравнения

$$\frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = K_{II} t, \quad (9)$$

которое получается после интегрирования уравнения (8). Если галлий низшей валентности присутствует в растворе в виде двухзарядных ионов, то их окисление йодом должно выражаться уравнением:



Реакция протекает по общему типу



Это реакция третьего порядка и скорость её протекания дается уравнением

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dx}{dt} = K_{III}(a-2x)^2(b-x). \quad (12)$$

После интегрирования для константы K_{III} получается выражение

$$K_{III} = \frac{1}{t(a-2b)^2} \left[\frac{(2b-a)2x}{a(a-2x)} + \ln \frac{(a-2x)b}{(b-x)a} \right]. \quad (13)$$

Предполагая, что реакция взаимодействия йода с низшими соединениями галлия протекает либо по уравнению (6), либо по уравнению (10), мы по данным опыта рассчитали соответствующие константы скорости реакции K_{II} и K_{III} . При расчетах время исчислялось в секундах, концентрация йода в г-мол/л, концентрация галлия в г-ион/л. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Зависимость констант скоростей реакции от времени

Время от начала реакции, с	0	0,5	1	2	3	4	5	6
K_{II}		7,42	6,87	6,82	6,94	7,52	8,22	9,23
K_{III}		1900	1950	2380	2730	3400	4320	5480

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что наблюдаемое изменение скорости реакции йода довольно хорошо соответствует уравнению (6). Ниже приведены данные, полученные в одном из опытов, полупериодов превращения йода для конечных участков кривой изменения его концентрации, даваемой самописцем.

Как видно, интервал полупревращения йода довольно постоянен. Это характеризует реакции первого порядка. В данном случае реакция 2-го порядка протекает соответственно зависимости, характерной для реакции первого порядка, из-за того что концентрация йода значительно превышает концентрацию низших соединений галлия.

Интервалы времени двукратного уменьшения концентрации низших соединений галлия



Изменение концентрации (в делениях шкалы) низших соединений галлия в два раза		Время в секундах		
от	до	от	до	интервал
11	5,5	3,5	5,72	2,22
5,5	2,75	5,72	8,30	2,58
2,75	1,37	8,30	10,45	2,15

Таким образом, мы с достаточным основанием можем утверждать, что при растворении галлия в кислых растворах в качестве промежуточного продукта образуются ионы одновалентного галлия, что находится в согласии с [4, 6].

Установление ускоряющего действия соли галлия на растворение металлического галлия может быть практически использовано в процессе извлечения галлия из сплава кислыми растворами.

Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана

Поступило 05.03.2003

Ф. ГАСАНОВ

გალიუმის მჟავა არეში ანოდური გახსნის პროცესის შესწავლა
რეზიუმე

მოცემულ სამუშაოში შესწავლილია ლითონური გალიუმის ანოდური გახსნა მჟავა არეში მარილმჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციებზე (1-9N) და სხვადასხვა ტემპერატურებზე (30-60°C) GaCl₃ თანაობისას. დადგენილია, რომ მჟავა ხსნარებში გალიუმის გახსნისას შუალედური პროდუქტის სახით წარმოიქმნება ერთვალენტანი გალიუმის იონები, რაც მოწმობს იმაზე, რომ გალიუმის გახსნის პროცესი სტადიებად ხორციელდება.

Z. GASANOV

STUDY OF THE PROCESS OF GALLIUM ANODIC DISSOLUTION

Summary

In the work the mechanism of anodic dissolution of gallium in acidic medium under diverse concentrations of HCl (from 1 N to 9 N) and at different temperatures (30-60°C) in the presence of GaCl₃ has been studied. It is established that under anodic dissolution of gallium monovalent Ga⁺ ions are generated, indicating that the process proceeds by stages. The concentration

of Ga³⁺ ions in solution in the course of the reaction was defined by the iodometric method using a self-registering polarograph.



ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Иванова Р. В.* Химия и технология галлия. М.: Металлургия, 1973, с.391.
2. *Киш Л.* Кинетика электрохимического растворения металлов. М.: Мир, 1990.
3. *Файзулин Ф. Ф., Никитин Е. В. Ямалетдинов С. М.* Закономерности анодного окисления галлия в буферных растворах. Казань. 1969, 2, с. 106.
4. *Гасанов З. Г.* Журн. Электрохимия, т. 21, 1985, с. 1376.
5. *Козин Л. Ф., Сармурзина Р. Г., Егорова А. Т.* ЖТХ, 1976, т. 49, 3, с.489.
6. *Петренко А. И.* Автореферат канд. дисс. Днепропетровск: ДГУ, 1971, 26 с.
7. *Омельчук А. А., Козин В. Ф.; Иванова Е. Г.* ЖПХ, т. 70, вып. 2, 1997, с. 286.
8. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1962, 405 с.,

УДК 541.183.66.093.6

З. Г. ЭПРИКАШВИЛИ, Т. Н. КОРДЗАХИЯ,
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, К. М. КВАРИАНИ

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДЫ В СПИРТЕ НА ДИНАМИКУ ПРОЦЕССА ОСУШКИ СИНТЕТИЧЕСКИМИ ЦЕОЛИТАМИ

Благодаря своим уникальным свойствам синтетические цеолиты занимают особое место среди других выпускаемых промышленных адсорбентов (силикагель, окись алюминия, активные угли). Цеолиты обладают не только высокой избирательностью адсорбции, но и способностью разделять вещества, используя различия в размерах и форме молекул. Подбором соответствующего адсорбента адсорбционному процессу может быть придана как избирательность, так и универсальность [1, 2]. Адсорбционная осушка широко применяется для очистки и обезвоживания органических растворителей. В подавляющем большинстве этот процесс проводят в динамических условиях [3].

Детальное изучение динамики адсорбции воды проведено нами на системе пропиловый спирт + вода + цеолит. Эта система является сложной с точки зрения осушки из-за способности спирта образовывать ассоциаты с водой. В водно-спиртовых растворах, кроме дебаевских, индукционных и дисперсионных сил, между молекулами растворителя и воды действуют водородные связи. Поэтому адсорбция воды цеолитами из ассоциированных систем проходит гораздо труднее.

Для выбора наиболее экономически обоснованного варианта адсорбционной осушки необходимо, помимо других факторов (температура и длина адсорбционной колонки, скорость подачи осушаемого продукта, зернение адсорбента) [4,5], выявить влияние исходной концентрации воды в растворителе на динамические показатели процесса. Влияние этого фактора было изучено на примере обезвоживания пропилового спирта при постоянной скорости подачи осушаемого продукта 2,4 см/мин, содержании воды 0,5-3,5% (вес.) и температуре 25⁰С. Исследование проводилось на лабораторной установке проточного типа. Опыты проводились до появления за слоем сорбента концентрации воды, равной ее концентрации в исходном продукте. Во время эксперимента влагосодержание продуктов определялось газохроматографически, методом абсолютной калибровки. По полученным экспериментальным данным определялись динамическая адсорбционная активность слоя адсорбента по воде (a_d , г/100 г), степень использования активности слоя адсорбента (η , %) и количество осушаемого сырья на единицу веса адсорбента (u , г/г). В качестве наполнителей адсорбционной колонки были

использованы гранулированные синтетические цеолиты (NaA, NaX, NaY, NaM, NaKЭ) зернением 0,5-1,0 мм. Длина адсорбционной колонки - 240 мм. Экспериментальные данные приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Влияние исходной концентрации воды в пропиловом спирте на показатели динамики адсорбции.

Температура предшествующей активации сорбента - 300⁰С, глубина осушки пропилового спирта - 0,02% (вес.)

Цеолит	Исходная концентрация воды в спирте, % вес	Показатели адсорбционной осушки		
		динамическая активность слоя сорбента по воде, a_d , г/100 г	степень использования активности слоя сорбента, η , %	количество осушаемого сырья на единицу веса адсорбента, u , г/г
NaA	3,5	23,9	89,0	4,5
	2,5	23,0	85,2	13,2
	1,5	22,9	85,0	14,3
	1,0	22,5	83,0	14,9
	0,5	22,0	81,5	15,5
NaX	3,5	19,0	77,9	3,7
	2,5	18,1	77,1	10,0
	1,5	17,9	76,7	11,3
	1,0	17,8	74,5	11,8
	0,5	16,6	71,8	12,2
NaY	3,5	6,0	57,2	1,1
	2,5	5,9	55,8	3,8
	1,5	5,7	53,9	4,7
	1,0	5,3	52,0	4,9
	0,5	4,9	50,8	5,0
NaM	3,5	11,4	80,9	1,8
	2,5	11,0	78,0	3,9
	1,5	10,7	70,3	4,2
	1,0	10,1	65,2	5,4
	0,5	9,5	64,7	6,8
NaKЭ	3,5	13,5	93,0	2,0
	2,5	13,2	88,0	12,3
	1,5	12,9	86,0	13,2
	1,0	12,6	84,0	14,0
	0,5	12,1	81,0	14,7

Из полученных результатов следует, что глубина осушки, соответствующая остаточному содержанию влаги 0,02% (вес.), в изученных пределах не зависит от исходной концентрации воды. Исходная влажность сырья незначительно влияет на динамическую активность адсорбента, а производительность колонки (u , г/г) по осушенному продукту за цикл возрастает почти пропорционально уменьшению влажности сырья. Это позволяет проводить процесс осушки в области малых исходных концентраций воды в спирте при больших линейных скоростях потока с сохранением высоких динамических показателей процесса.

Степень использования активности слоя сорбента по воде (η , %) в области высоких концентраций воды в растворителе больше, чем при малых концентрациях влаги. Вероятно, в области малых концентраций

наличие ассоциированных комплексов затрудняет процесс адсорбции воды, а с увеличением содержания влаги в растворителе степень использования активности слоя сорбента повышается. Повышение температуры адсорбционной колонки до определенного предела также способствует образованию так называемой "свободной" воды, что увеличивает степень использования активности слоя сорбента.

Таким образом, с увеличением содержания влаги в исходном продукте, выход обезвоженного спирта незначителен при прочих равных условиях, и наоборот - продуктивность адсорбционной колонки существенно возрастает при содержании влаги в спирте менее 1% (вес.). Из вышеизложенного следует, что использование синтетических цеолитов типа А, X, Y, M, Э наиболее рационально для обезвоживания органических растворителей с низким содержанием влаги, что не характерно для таких традиционных адсорбентов-осушителей как силикагель и оксид алюминия.

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

Поступило 05.02.2003

ზ. მკრიკაშვილი, თ. კორძახია, ბ. ჭვარიანი, თ. ანდრონიკაშვილი

სინთეზური ცეოლითებით სპირტში წყლის საწყისი კონცენტრაციის გავლენა მისი გაფორების პროცესის დინამიკაზე

რეზიუმე

გამოკვლეულია პროპილის სპირტში წყლის საწყისი კონცენტრაციის გავლენა A, X, Y, M, Э ტიპის სინთეზური ცეოლითებით, პროპილის სპირტის გაუწყლოების პროცესის დინამიკაზე.

ნაჩვენებია, რომ საწყის პროდუქტში ტენის შემცველობის გაზრდით გაუწყლოებული სპირტის გამოსავალი უმნიშვნელოვანია, ხოლო შებრუნებით აღსარბციული სეეტის პროდუქტულობა მნიშვნელოვნად იზრდება სპირტში ტენის 1%-ზე (წონ.) ნაკლები შემცველობის დროს.

Z. EPRIKASHVILI, T. KORDZAKHIA,
K. KVARIANI, T. ANDRONIKASHVILI

EFFECT OF THE INITIAL CONCENTRATION OF WATER IN ALCOHOL ON THE DYNAMICS OF SYNTHETIC ZEOLITES

Summary

The effect of the initial concentration of water in propyl alcohol on the dynamics of desiccation process propyl alcohol with A, X, Y, M, Э-type synthetic zeolites has been studied.

It is shown that the increase of the residual moisture content in the initial product is insignificant and the adsorptive column productivity essentially increases when the moisture content in alcohol is less than 1% (wt).

1. *Брек Д. В.* Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, с. 780.
2. *Баррер Р.* Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985, с. 420.
3. *Кельцев Н. В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984, с. 591.
4. *Кордзахия Т. Н., Гамкრелидзе Е. А., Эприкашвили Л. Г., Андроникашвили Т. Г., Кордзахия Н. М.* Сообщ. АН Грузии, 1992, т. 145, с. 565-568.
5. *Гамкრელიдзе Е. А., Кордзахия Т. Н., Эприкашвили Л. Г., Андроникашвили Т. Г.* Тезисы докладов симпозиума "Природные цеолиты 93", Тбилиси, 1993, с. 17.



И. Г. ХУЦИШВИЛИ, ДЖ. Г. ЧХАБЕРИДЗЕ, Е. З. МЧЕДЛИШВИЛИ,
К. Г. СОЛОГАШВИЛИ, В. Г. БРЕГАДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ КАДМИЯ С ДНК СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ионы металлов, если они присутствуют в организме в избыточном количестве, представляют опасность для здоровья человека, но наиболее опасны те металлы, которые в нормальных обстоятельствах организм не должен содержать [1-3]. Одним из таких металлов является кадмий, это сильное токсическое вещество и оно проявляет мутагенную и канцерогенную активность [4].

Ионы металлов образуют с макромолекулой ДНК три типа комплекса, т.н. "внутрисферный комплекс", "внешнесферный комплекс" и "атмосферную" оболочку [5-8]. При "внутрисферном комплексе" гидратная оболочка иона металла теряет одну из шести молекул воды и непосредственно взаимодействует с ДНК. Как было показано методом ЭПР [9, 10], доля таких комплексов в общей картине связывания довольно мала ($\approx 6-8\%$). При "внешнесферном комплексе" гидратная оболочка иона металла не нарушается и взаимодействие с ДНК происходит через одну молекулу воды. При "атмосферном" связывании фактически взаимодействуют гидратные оболочки ДНК и ионов металлов. У ДНК имеется два центра связывания ионов металлов - фосфатная группа и азотистое основание. При взаимодействии ионов металлов может образоваться простейший комплекс с одним из них, или более сложный комплекс с несколькими центрами связывания.

Взаимодействие ионов $Cd(II)$ с ДНК изучено достаточно слабо, имеется несколько работ, посвященных связыванию ионов $Cd(II)$ с нуклеотидами [11, 12] и с ДНК [13].

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия ионов $Cd(II)$ с ДНК с использованием спектрофотометрического метода исследования в УФ и видимой областях спектра.

Материалы и методы

В настоящей работе были использованы ДНК тимуса теленка фирмы "Serva". Соли металлов $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $AgNO_3$ были марки "хч", $NaCl$ - "осч". Красители - акридин оранжевый (АО) и этидий бромид (ЭБ) - фирмы "Sigma".

Концентрации ДНК и красителей определялись спектрофотометрически с использованием двухлучевого спектрофотометра "Specord M40" фирмы "Carl Zeiss".

Концентрация ДНК была $2 \cdot 10^{-4}$ М ($\epsilon = 6600 \text{ М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $\nu = 38460 \text{ см}^{-1}$), концентрации красителей $2 \cdot 10^{-5}$ М и 10^{-5} М. Молярные экстинкции

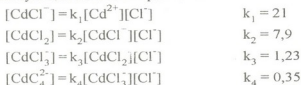
красителей АО - $\epsilon = 43300 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ на изобестической точке системы мономер-димер $\nu = 21280 \text{ см}^{-1}$, ЭБ - $\epsilon = 5600 \text{ M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ на максимуме $\nu = 20830 \text{ см}^{-1}$.

В случае ионов MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 для создания ионного окружения использовалась соль NaCl ($[\text{NaCl}] = 0,01 \text{ M}$), для соли AgNO_3 - NaNO_3 ($[\text{NaNO}_3] = 0,01 \text{ M}$).

Дифференциальные спектры поглощения двойных (ДНК - ион металла) и тройных (ДНК - ион металла - краситель) комплексов регистрировались в односантиметровых кюветах по стандартной двухкюветной или четырехкюветной методике на спектрофотометре "Specord M40".

Результаты и обсуждение

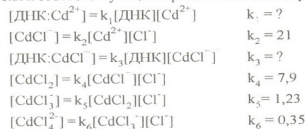
Ионы кадмия в водном растворе образуют сложные хелатные комплексы с ионами Cl^- (в частности CdCl^- , CdCl_2 , CdCl_3^- , CdCl_4^{2-}). Этот процесс комплексообразования изучен достаточно хорошо и известны соответствующие константы равновесия:



Используя эти данные были рассчитаны зависимости концентрации $[\text{Cd}^{2+}]$, $[\text{CdCl}^-]$, $[\text{CdCl}_2]$, $[\text{CdCl}_3^-]$, $[\text{CdCl}_4^{2-}]$ от общей концентрации соли CdCl_2 (доля ионов Cl^- , вносимая растворением соли NaCl также учитывалась, она составляла $0,01 \text{ M}$). Расчеты показали, что в концентрационных пределах наших экспериментов ($[\text{NaCl}] = 0,01 \text{ M}$; $[\text{CdCl}_2]$ менялось в диапазоне $0,04 - 12 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) концентрации этих ионов незначительно зависят от общей концентрации соли CdCl_2 и соответственно:

$$\begin{aligned} [\text{Cd}^{2+}] / [\text{CdCl}_2]_{\text{total}} &\approx 0,815, \\ [\text{CdCl}^-] / [\text{CdCl}_2]_{\text{total}} &\approx 0,171, \\ [\text{CdCl}_2] / [\text{CdCl}_2]_{\text{total}} &\approx 1,42 \cdot 10^{-2}, \\ [\text{CdCl}_3^-] / [\text{CdCl}_2]_{\text{total}} &\approx 1,66 \cdot 10^{-4}, \\ [\text{CdCl}_4^{2-}] / [\text{CdCl}_2]_{\text{total}} &\approx 5,82 \cdot 10^{-7}. \end{aligned}$$

Если в растворе присутствует также и ДНК, то эта макромолекула вносит свой значительный вклад в установление динамического равновесия и соответствующая картина комплексообразования еще сложнее:



Из всего вышесказанного ясно, что изучение взаимодействия CdCl_2 с ДНК является достаточно сложной задачей. Можно было бы подыскать такую соль кадмия, которая характеризовалась бы сравнительно низкими характеристиками комплексообразования в водном растворе. С другой стороны, в биологических системах ионы кадмия находятся в среде с избытком ионов Cl^- и поэтому важно изучить именно взаимодействие CdCl_2 с ДНК.

По классификации мягких и жестких кислот и оснований (по Пирсону [15, 1]), ионы Cd(II) , наряду с ионами Cu(I) , Ag(I) , Au(I) , Hg(I) , Pd(II) , Pt(II) , Hg(II) , относятся к группе мягких кислот. Из этого можно предположить, что ионы Cd(II) при взаимодействии с макромолекулой ДНК будут проявлять аналогичные с этими ионами свойства, т.е. они будут взаимодействовать только с азотистыми основаниями. Как известно, взаимодействие различных лигандов с азотистыми основаниями хорошо проявляется в соответствующих ультрафиолетовых спектрах (УДС) ДНК.

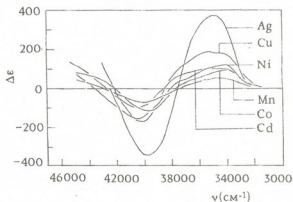


Рис. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения (УДС), вызванные взаимодействием ДНК с солями MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 и AgNO_3 . Концентрация ДНК по фосфатам $2 \cdot 10^{-4}$ М, в эксперименте с AgNO_3 - 10^{-4} М, концентрация солей $0,5 \cdot 10^{-4}$ М, ($r = [\text{соль}]/[\text{ДНК}] = 0,25$). $[\text{NaCl}] = 0,01$ М, или в случае AgNO_3 - $[\text{NaNO}_3] = 0,01$ М, pH 6,7

Cu(II) . В этом случае наряду с длинноволновым сдвигом спектра ДНК наблюдаются изменение полосы поглощения в области 35700 см^{-1} ; это указывает на то, что некоторая часть ионов кадмия взаимодействует с азотистыми основаниями аналогично ионам Cu(II) , т.е. образует с N7 атомом гуанина внутрисферный комплекс.

На рис. 2 представлены результаты титрования ДНК солями MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , CuCl_2 , CdCl_2 и AgNO_3 , (ось X - концентрация добавленных солей, ось Y - $\Delta\epsilon_s = \Delta\epsilon_{\min} + \Delta\epsilon_{\max}$ сумма экстинкции на минимуме и максимуме УДС). Как видно из этих зависимостей, при малых концентрациях CdCl_2 УДС, вызванный взаимодействием иона кадмия с ДНК по

На рис. 1 представлен УДС, вызванный взаимодействием ДНК с CdCl_2 . Наряду с ним были зарегистрированы аналогичные УДС, вызванные взаимодействием ДНК с ионами Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) , Ag(I) (эти спектры также представлены на рис. 1).

Если сравнить УДС комплекса ДНК - Cd(II) с УДС комплексов ДНК с другими металлами, то видно, что по форме УДС ДНК - Cd(II) похож на УДС ДНК -

своей величине находится между соответствующими УДС, вызванными ионами Cu(II) и Ni(II). При больших концентрациях ионов металлов вид кривых меняется. Если соотношение $\Delta \epsilon_s(\text{AgNO}_3) > \Delta \epsilon_s(\text{CuCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{NiCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{CoCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{MnCl}_2)$ сохраняется, то для $\Delta \epsilon_s(\text{CdCl}_2)$ сначала $\Delta \epsilon_s(\text{CuCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{CdCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{NiCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{CoCl}_2)$, после концентрации ионов $r = [\text{соль}]/[\text{ДНК}] = 0,13$ $\Delta \epsilon_s(\text{CuCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{NiCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{CdCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{CoCl}_2)$, а после концентрации $r = 0,24$ $\Delta \epsilon_s(\text{CuCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{NiCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{CoCl}_2) > \Delta \epsilon_s(\text{CdCl}_2)$. Так как $\Delta \epsilon_s$, вызванный одинарным фактом взаимодействия ионов с ДНК, не меняется, такое положение указывает на то, что по сравнению с другими ионами все меньшее и меньшее количество ионов кадмия взаимодействует с ДНК. Это можно объяснить образованием хелатных комплексов между ионами кадмия и хлора. При малых концентрациях соли CdCl_2 основная часть ионов кадмия связана с макромолекулой ДНК, соответственно, только незначительная часть ионов кадмия находится в водном растворе и образование хелатных комплексов с ионами хлора мало влияет на общую картину взаимодействия. При больших концентрациях соли CdCl_2 уже большая часть ионов кадмия находится в водном растворе и, образуя хелатные комплексы с ионами хлора, фактически выключается из взаимодействия ДНК - кадмий. На основании всего вышесказанного можно констатировать, что коэффициент взаимодействия ионов кадмия с ДНК находится между аналогичными коэффициентами взаимодействия ионов Cu(II) ($K=5 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ при $[\text{NaCl}]=0,01 \text{ M}$) и ионов Ni(II) ($K=2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ при $[\text{NaCl}]=0,01 \text{ M}$) с ДНК [16].

При изучении взаимодействия ДНК с ионами кадмия были использованы интеркаляторы АО и ЭБ как спектроскопические метки.

Зарегистрированы дифференциальные спектры поглощения тройных комплексов ДНК - интеркалятор - ион кадмия как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра. Регистрация происходила по стандартной 4-кюветной методике. В канал образца ставился тройной комплекс ДНК - ин-

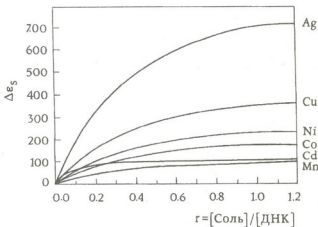


Рис. 2. Зависимость $\Delta \epsilon_s = \Delta \epsilon_{\text{мин}} + \Delta \epsilon_{\text{мах}}$ от концентрации добавленных солей ионов металлов [соль] - концентрация добавленной соли, [ДНК] - концентрация ДНК по фосфатным группам. [ДНК] = $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, [NaCl] = 0,01 M, или в случае AgNO_3 - [ДНК] = 10^{-4} M , [NaNO₃] = 0,01 M, pH 6,7.

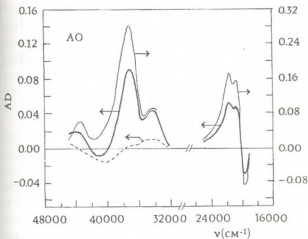


Рис. 3. Дифференциальные спектры (ДС) в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, вызванные взаимодействием комплекса ДНК - АО с солью CdCl_2 , (—) ДС тройного комплекса ДНК - АО - соль CdCl_2 , (---) ДС комплекса ДНК - АО, (····) УДС комплекса ДНК - соль CdCl_2 , $[\text{ДНК}] = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{АО}] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{CdCl}_2] = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 0,01 \text{ M}$, $\text{pH} 6,7$

теркалятор - ион-кадмия и ювета с NaCl , а в канал сравнения ювета с комплексом ДНК - интеркалятор и ювета с ионами кадмия. Соответствующие спектры представлены на рис. 3 (в диапазоне длин волн $48000 - 16000 \text{ cm}^{-1}$). Для интеркалятора ЭБ были получены аналогичные данные, которые принципиально не отличались от данных, полученных для интеркалятора АО, поэтому далее приводятся только данные, относящиеся к красителю АО.

Анализ спектров показывает, что ионы кадмия, так же как и ионы Mn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) и Zn(II) [17], вызывают эжектирование красителей из интеркалированного состояния. Если происходит эжектирование, то тогда наблюдаемый дифференциальный спектр должен отражать отличие между спектром поглощения свободного красителя, присутствующего в ювете в тройном комплексе и спектром поглощения связанного красителя (в комплексе ДНК-интеркалятор). По 4-юветной схеме были зарегистрированы различия между спектром поглощения свободного и связанного с ДНК красителя (канал для образца: ювета с комплексом ДНК-краситель и ювета с NaCl ; канал сравнения: ювета с ДНК и ювета с красителем). Оказалось, что этот дифференциальный спектр по форме совпадает с дифференциальным спектром тройного комплекса в видимой области спектра. Сопоставляя величины этих дифференциальных спектров рассчитали концентрации эжектированных красителей.

Зная формы ультрафиолетовых дифференциальных спектров ДНК-ионы кадмия и ДНК-интеркалятор, мы разложили дифференциальный спектр тройного комплекса на составляющие в ультрафиолетовой области спектра. Оказалось, что спектр тройного комплекса является простой суперпозицией дифференциальных спектров ДНК-ионы кадмия и ДНК-интеркалятор. Концентрации эжектированных красителей, рассчитанные с использованием спектров в ультрафиолетовой и видимой областях света, совпали друг с другом.

На рис. 4 представлены зависимости концентрации эжектированных красителей от концентрации ионов металлов Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd и Ag(I). Если сравнить кривые эжектирования, вызванные взаимодействием разных металлов с комплексом ДНК-интеркалятор, то сразу видно, что двухвалентные ионы и ионы серебра по-разному влияют на комплекс ДНК-интеркалятор. Если двух-

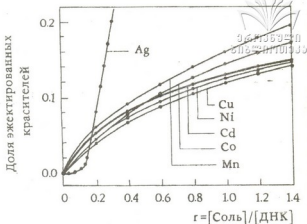


Рис. 4. Зависимость доли эжектированных красителей от концентрации добавленных солей ионов металлов; [соль] - концентрация добавленной соли, [ДНК] - концентрация ДНК по фосфатным группам; [ДНК] = $2 \cdot 10^{-4}$ М, ионная сила 0,01 М, pH 6,7

валентные ионы металлов уже при малых концентрациях инициируют эжектирование красителей, то ионы серебра только при концентрации $r > 0,1$ вызывают заметное эжектирование этих красителей и эта кривая имеет S-образную форму. Это различие легко объяснимо если вспомнить различия между комплексообразованиями ДНК-ионы двухвалентных металлов и ДНК-ионы серебра. Двухвалентные ионы металлов образуют различные, но в то же время схожие по структуре и близкие по коэффициентам взаимодействия комплексы с ДНК [7, 16]. В этих комплексах неизменно принимают участие атомы фосфатного остова ДНК, образуя с ними т.н. "скрепки" [6]. Таким образом ионы двухвалентных металлов уменьшают динамическую подвижность этой макромолекулы и тем самым мешают комплексообразованию ДНК-интеркалятор.

Ионы же Ag(I) образуют с ДНК два сильно различающихся комплекса. При малых концентрациях $r < 0,2$ образуется первый тип комплекса, когда эти ионы в основном взаимодействуют с 7 атомом гуанина без участия сахарно - фосфатного остова или остатков рибозы, при этом каких-либо значительных изменений в структуре ДНК не наблюдается, соответственно комплексообразование с ионами Ag(I) незначительно влияет на способность макромолекулы ДНК взаимодействовать с интеркаляторами. Образование второго типа комплекса при $r > 0,2$ сопровождается значительными изменениями в структуре ДНК. Ионы серебра, встраиваясь между парами оснований АТ, вытесняют протон, связанный с атомом N3 тимина, что приводит к изменениям и находят свое отражение в эжектировании интеркаляторов из двойной спирали ДНК.

Ионы кадмия влияют на интеркалирование красителей аналогично ионам двухвалентных металлов. Это дает нам право утверждать, что эти ионы образуют аналогичные ионам двухвалентных металлов комплексы с ДНК, т.е. образуют хелатные связи как с азотистыми основаниями, так и с фосфатными группами. В этом отношении они отличаются от других мягких металлов, например ионов серебра, которые взаимодействуют только с азотистыми основаниями ДНК.

Свои свойства хелатообразования с ионами $СГ$ ионы кадмия проявляют также и при взаимодействии с комплексом ДНК-интеркалятор. При малых концентрациях $r < 0,5$ их эффективность эжектирования находится между соответствующими эффективностями ионов $Cu(II)$ и $Ni(II)$. По мере возрастания концентрации солей $CdCl_2$ эффективность ионов кадмия понижается. После концентрации $r > 0,5$ их эффективность эжектирования становится меньше, чем у ионов $Ni(II)$, а после $r > 1,7$ меньше, чем у ионов $Co(II)$.

Работа была поддержана грантом 2.26 Академии Наук Грузии.

Институт физики им. Э. Андроникашвили АН Грузии

Поступило 27.04.2003

ი. ხუციშვილი, ჯ. ჩხაბერიძე, ე. მგაღლიშვილი,
ბ. სოლოვაშვილი, ვ. ბრეზაძე

კადმიუმის იონების დნმ-თან ურთიერთქმედების შესწავლა სპექტროფოტომეტრული მეთოდით

რეზიუმე

შესწავლილია კადმიუმის იონების ურთიერთქმედება დნმ-ის მაკრომოლეკულასთან და კომპლექსთან დნმ - ინტერკალატორი სპექტროფოტომეტრული მეთოდის გამოყენებით. რეგისტრირებულია მეტალთა ($Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ და $Ag(I)$) იონები დნმ-თან ურთიერთქმედებით გამოწვეული ულტრაიისფერი დიფერენციალური სპექტრები. აღმოჩნდა, რომ დნმ-თან ურთიერთქმედების უნარის მიხედვით კადმიუმის იონები მდებარეობენ $Cu(II)$ და $Ni(II)$ შორის. ნაჩვენებია, რომ $CdCl_2$ მარილის მაღალი კონცენტრაციისას დნმ-თან ურთიერთქმედების სუსტი გამოვლენის მიზეზია კადმიუმისა და ქლორის იონების შორის ხელატური კომპლექსების წარმოქმნა. აგრეთვე რეგისტრირებულია მეტალთა ($Mn(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cu(II)$, $Cd(II)$ და $Ag(I)$) იონების დნმ-ინტერკალატორი კომპლექსთან ურთიერთქმედებით გამოწვეული დიფერენციალური სპექტრები როგორც ულტრაიისფერ, ასევე ხილულ არეში (გამოყენებული იყო ინტერკალატორები სტაფილოსფერი აკრიდინი და ეთიდიუმ ბრომიდი). სპექტრების ანალიზმა აჩვენა, რომ ისინი წარმოადგენენ მეტალის იონების დნმ-თან ურთიერთქმედებით და ინტერკალატორების დნმ-თან ურთიერთქმედებით გამოწვეული დიფერენციალური სპექტრების უბრალო სუპერპოზიციას. დადგენილია, რომ მეტალის იონები იწვევენ საღებავების ექვიტირებას ინტერკალირებული მდგომარეობიდან და ამ პროცესში განმსაზღვრელი ფაქტორია მეტალის იონების ზემოქმედება დნმ-ის სტრუქტურასა და დინამიურ

თვისებებზე. აგრეთვე ნაჩვენებია, რომ კადმიუმის იონები, მიუხედავად მათი კობი-ლი ბუნებისა, სხვა ორვალენტური მეტალის იონების მსგავსად, ურთიერთქმედებენ დნმ-ის ფოსფატურ ჯგუფებთან და ეს ურთიერთქმედება გამსაზღვრელია კადმიუმის იონებისა და დნმ-ს შორის კომპლექსების წარმოქმნაში.

I. KHUTSISHVILI, J. CHKHABERIDZE, E. MCHEDLISHVILI,
K. SOLOGASHVILI, V. BREGADZE

STUDY OF INTERACTION OF CADMIUM IONS WITH DNA BY SPECTROSCOPIC METHOD

Summary

The interaction of cadmium ions with a macromolecule of DNA and with a complex of DNA-intercalator has been investigated by a spectroscopic method. The ultraviolet difference spectra caused by interaction of metal ions (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Ag(I)) with DNA were registered. It was revealed that cadmium ions according to their ability to interact with DNA are located between ions of Cu(II) and Ni(II). It was shown that the cause of a weak display of this interaction at high concentration of CdCl₂ salt is the formation of chelate complexes between ions of cadmium and chlorine. Difference spectra both in ultraviolet and visible areas of spectrum caused by interaction of metal ions (Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II) and Ag(I)) with complex DNA-intercalator (acridine orange and ethidium bromide) were also registered. The analysis of these spectra showed that they are a simple superposition of difference spectra caused by interaction of metal ions with DNA and interaction of intercalators with DNA. It was revealed that the metal ions cause ejection of dyes from intercalated state. The main factor in this process is the influence of metal ions on DNA structure and their influence on dynamic properties of this macromolecule. It was also shown that cadmium ions, despite their soft nature interact with phosphate groups of DNA similar to other bivalent metal ions and this interaction is determining in formation of complexes between cadmium ions and DNA.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Уильямс Д. Металлы жизни, М.: Мир, 1975.
2. Мур Д.В., Рамамутри С. Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния. М.: Мир, 1987, с.288.
3. Shin Y. A., Butzow J. J., Sinsel L. D. Biopolimers, 1988, v.27, 2, p. 187.
4. Sirover M. A., Loeb L. A. Science, 1976, v.194, 4272, p. 1434.
5. Joan C. Biopolimers, 1988, v.27, 11, p. 1711.
6. Sisoeff I., Grisvard J., Guille E. Prog. Biophys. Mol. Biol., 1976, v. 31, 2, p. 165.
7. Bregadze V.G. in: "Metal ions in Biological Systems", (H. Sigel and A. Sigel, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, Basel, v. 32, chap. 12, 1996, p. 419.

8. *Bregadze V. G., Mchedlishvili E. Z., Khutsishvili I. G., Chkhaberidze J. G., Sologashvili K. G.* Inorg. Chim. Acta, 2002, v. 339, p. 145.
9. *Granot J., Feigon J., Kearns D. R.* Biopolimers, 1982, v. 21, 1, p. 181.
10. *Torariot J., Kearns D. R.* Biopolimers, 1982, v. 21, 1, p. 203.
11. *Massond S. S., Sigel H.* Inorganic Chemistry, 1988, v. 27, 8, p. 1447.
12. *Massond S. S., Sigel H.* European J. of Biochemistry, 1989, v. 179, 2, p. 451.
13. *Сорокин В. А., Валеев В. А., Гладченко Г. О.,* Биофизика, 1997, т. 42, 1, стр. 105.
14. *Батлер Дж. Н.* Ионные равновесия Л.; Химия, 1973, стр. 223.
15. *Pearson R. G.* Hard and soft acids and bases. Chemistry in Britain, 1967, p. 103.
16. *Гелагутаишвили Э. С., Брегадзе В. Г.* Сообщ. АН ГССР, 1987, т.128, 1, стр. 113.
17. *Bregadze V. G., Chkhaberidze J. G., Khutsishvili I. G.* in: "Metal ions in Biological Systems", (H.Sigel and A.Sigel, eds.), Marcel Dekker Inc., New York, Basel, v. 33, chap. 8, 1996, p. 269.

УДК 546.171.1:539.234

И. Г. НАХУЦРИШВИЛИ, Э. Б. МИМИНОШВИЛИ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕРМАНИЯ С АММИАКОМ РАЗНОЙ СТЕПЕНИ ВЛАЖНОСТИ (II)

В первой части работы [1] микрогравиметрическим методом исследовано взаимодействие поверхности монокристаллического германия с аммиаком при наличии в газовой среде разных количеств паров воды. Было показано, что образование твердого продукта реакции - нитрида германия - наблюдается при соотношениях парциальных давлений $P_{H_2O}/P_{NH_3} < 25\%$. При этом выращиванию нитрида на поверхности германия предшествует газовое травление последней парами воды.

В настоящей части работы отдельно рассмотрен процесс азотирования германия аммиаком ($P_{NH_3} \approx 2$ кПа) при давлении паров воды $P_{H_2O} \sim 0,2$ кПа. Методика эксперимента аналогична методике, описанной в первой части [1].

На рис. 1 представлены типичные экспериментальные кривые, полученные для исследуемой реакции в области температур $700-850^\circ\text{C}$, на которых начальное уменьшение массы соответствует образованию летучего монооксида германия, а их дальнейший ход определяется постепенным накоплением на поверхности образца нитрида с одновременным его испарением [1]. Как видно из рис. 1, сложный ход кривых, обусловленный образованием и испарением нитрида, на завершающем этапе реакции переходит в прямолинейную зависимость уменьшения массы. Это соответствует процессу испарения, протекающему в стационарном режиме, когда постепенно уменьшающаяся за счет диффузионного ограничения скорость роста продукта реакции становится равной скорости его испарения, которая в изотермическом процессе постоянна. Указанное прямолинейное уменьшение массы позволяет определить скорость испарения по наклону прямой, а также выделить из экспериментальной кривой общего изменения массы кривую его истинного роста. Последнее

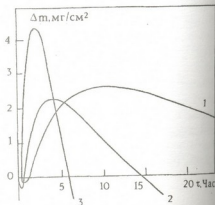


Рис. 1. Изменение массы германиевого образца во влажном аммиаке при температурах 720 (1), 800 (2) и 840°C (3)

отдельно демонстрируется на рис. 2, где представлена экспериментальная кривая, полученная при 740°C и построенная графическим способом кривая роста нитрида. Путем математической обработки построенных таким способом кривых можно рассчитывать константы замедляющейся во времени скорости образования нитрида германия. Следует отметить, что использование кинетических уравнений, обычно применяемых для анализа изотермических реакций металл-газ [2], не дает удовлетворительное совпадение с полученными экспериментальными данными (рис. 3). Как видно из рис. 2 и 3, кинетические зависимости увеличения массы образцов за счет образования нитрида германия вначале носят практически прямолинейный характер. Это позволяет разделить кривые роста нитрида на прямолинейные, "линейно-параболические" и экспоненциальные участки (рис. 3), соответственно описываемые уравнениями:

$$\Delta m = k\tau \quad (I), \quad \Delta m/k + (\Delta m)^2/k_1 = \tau \quad (II), \quad \Delta m = \Delta m_0(1 - e^{-k_2\tau}) \quad (III),$$

где Δm - увеличение массы к моменту времени τ , Δm_0 - его предельное значение, k - прямолинейная константа скорости роста продукта реакции, k_1 - параболическая константа, связанная с диффузией газа через слой образующегося нитрида, k_2 - константа скорости роста на завершающем этапе реакции, когда последняя становится неэффективной вследствие сильного уменьшения его интенсивности. Обработка кривых роста нитрида германия путем их вышеуказанного разделения показывает практически точное совпадение экспериментальных и расчетных данных.

Следует отметить, что математическая обработка уравнения (II) без предварительного учета величины константы k , определенной из уравнения (I), дает хорошее совпадение в значениях указанной константы. Однако рассчитанные значения константы k_1 показывают большой раз-

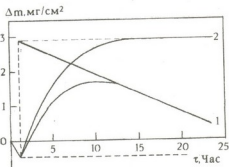


Рис. 2. Экспериментальная кривая взаимодействия германия с влажным аммиаком при температуре 740°C (1) и построенная из нее графическим способом кривая роста нитрида (2)

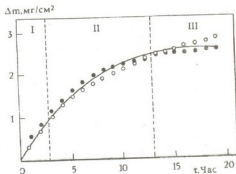


Рис. 3. Кривая роста нитрида при температуре взаимодействия германия с влажным аммиаком 700°C (сплошная линия); о - точки, рассчитанные по уравнению $(\Delta m)^2 = k\tau$; • - точки, рассчитанные по уравнению $[-\ln(1 - \Delta m_0/\Delta m)] = k\tau$; I, II и III - области, соответствующие уравнениям (I), (II) и (III)

брос экспериментальных точек в аррениусовских координатах, что не позволяет корректно оценить энергию активации диффузии азотирующих агентов к поверхности германия через слой образующегося нитрида. С другой стороны, эту энергию можно определить из температурной зависимости коэффициента диффузии (D), вычисляемой по формуле $D = d_0^2/2\tau_0$, где d_0 - предельная толщина слоя продукта реакции ($d_0 \approx \Delta m_0/[\rho]_{\text{Ge}_3\text{N}_4}$, $\rho_{\text{Ge}_3\text{N}_4} = 5,3 \text{ г/см}^3$), τ_0 - время выхода кинетических кривых роста нитрида германия на насыщение, соответствующее началу протекания реакции в стационарном режиме. Аррениусовская зависимость коэффициента диффузии, представленная на рис. 4, дает значение энергии активации процесса ~ 61 ккал/моль. Получение соизмеримой со значением энергии активации роста нитрида (см. ниже) величины энергии активации диффузии (которая обычно гораздо выше, чем энергия активации непосредственного взаимодействия металл-газ) не является неожиданным, так как при взаимодействии поверхности германия с влажным аммиаком образуется рыхлый слой смеси α - и β -фаз нитрида. О структурной несовершенности указанного слоя свидетельствуют и большие значения коэффициента D , изменяющиеся в пределах $(1,76-91,56) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ в исследуемой области температур.

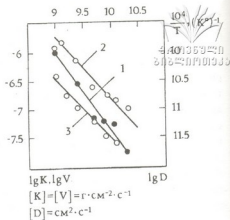


Рис. 4. Температурные зависимости коэффициента диффузии (1), константы скорости роста (2) и скорости испарения (3)

Как и в случае азотирования поверхности германия парами гидразина [3], эффективные скорости роста нитрида можно определить значениями константы k , вычисляемыми по наклону начальных прямолинейных участков увеличения массы (область I на рис.3), т.е. на том этапе реакции, когда контролирующим фактором является собственно кинетический, а не диффузионный режим [4]. На рис. 4 представлена температурная зависимость констант k , дающая значение энергии активации процесса роста нитрида на поверхности германия при его взаимодействии с влажным аммиаком ~ 57 ккал/моль. На том же рисунке представлена температурная зависимость скорости испарения нитрида германия, определенной по наклону прямолинейных участков убыли массы на завершающем этапе реакции (экспериментальные кривые общего изменения массы образцов на рис. 1 и 2). Рассчитанная по этой зависимости энергия активации процесса испарения составляет ~ 52 ккал/моль. Последнее значение заметно ниже величины энергии активации испарения смеси α - и β -фаз нитрида германия в вакууме, определенной нами в [5]. То же значение, согласно как с литературными [6], так и нашими данными (см.

ჩ. I [1]), несколько выше величины энергии активации испарения монооксида германия. На основании указанного можно предположить, что протекающее одновременно с испарением Ge_3N_4 испарение GeO через слой нитрида занижает экспериментальное значение энергии активации испарения последнего в процессе взаимодействия поверхности германия с влажным аммиаком.

Институт кибернетики АН Грузии

Поступило 30.10.2002

ი. ნახუტსრიშვილი, ე. მიმინოშვილი

მონოკრისტალური გერმანიუმის ურთიერთქმედება სხვადასხვა ტენიანობის ამიაკთან (II)

რეზიუმე

მიკროგრაიმეტრული მეთოდით გამოკვლეულია მონოკრისტალური გერმანიუმის ზედაპირის ურთიერთქმედების კინეტიკა ტენიან ამიაკთან ($p_{H_2O}/p_{NH_3} = 0,1$) $700-850^{\circ}C$ ტემპერატურულ ინტერვალში.

გამოთვლილია გერმანიუმის ნიტრიდის ზრდისა და მისი აორთქლების პროცესების აქტივაციის ენერგიები.

I. NAKHUTSRISHVILI, E. MIMINOSHVILI

THE INTERACTION OF GERMANIUM MONOCRYSTALLINE WITH HUMID AMMONIA (II)

Summary

Kinetics of the interaction of humid ammonia ($p_{H_2O}/p_{NH_3} = 0,1$) with monocrystalline germanium surface has been studied in the temperature range $700-850^{\circ}C$ by the microgravimetric method.

The corresponding activation energies for germanium nitride growth and the process of its evaporation were calculated.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Нахуцришвили И. Г., Миминошвили Э. Б.* Изв. АН Грузии, сер. хим., 2003, т. 29, 1-2, с. 52.
2. *Браун М., Доллимор Д., Галвей А.* Реакции твердых тел, М.: Мир, 1983.
3. *Нахуцришвили И. Г., Джишиашвили Д. А., Кацიაшвили М. Р., Могилянский Д. Н.* Неорганические материалы, 1994, 30, 12, 1507.
4. *Технология СБИС (Под ред. Зи С.),* М.: Мир, 1986.
5. *Багратишвили Г. Д., Нахуцришвили И. Г., Кацიაшвили М. Р., Жоржолшани Б. Т.* Неорганические материалы, 1992, 28, 3, 546.
6. *Арсламбеков Б. А., Рожанский Н. В.* Поверхность, 1983, 3, 95.

К. Д. АМИРХАНАШВИЛИ, К. Г. ТАВАМАИШВИЛИ

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ В ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Назначение твердого носителя в газовой хроматографии - прочно удерживать неподвижную фазу (высококипящую жидкость - в случае газо-жидкостной хроматографии и активный агент - в случае поверхностно-слоистых сорбентов) и создать большую поверхность соприкосновения между подвижной и неподвижной фазами, не вступая во взаимодействие с анализируемыми веществами [1].

Идеальный твердый носитель должен характеризоваться малым сопротивлением потоку, т.е. большой пористостью, достаточно большой емкостью, равномерным распределением неподвижной жидкости на его инертной поверхности, иметь неплотную ячеистую структуру с сообщающимися между собой полостями (относительно большими и равномерными порами), средний поперечник которых составляет примерно 0,1 среднего размера частицы [2].

Настоящее исследование посвящено возможности использования природных цеолитов седиментационного происхождения, а именно, клиноптилолит-гейландитовых туфов месторождения Тедзами (Грузия), морденитсодержащих горных пород месторождения Ратевани (Грузия) и диатомитовых горных пород месторождения Ахалцихе (Грузия), для получения кремнийобогащенного материала, с целью его дальнейшего использования для приготовления твердых носителей. Химический состав вышеуказанных горных пород приведен в табл. 1.

Как видно из приведенных данных, морденит и диатомит характеризуется более высоким содержанием двуоксида кремния и меньшим содержанием оксидов трехвалентных металлов, чем клиноптилолит.

Горную породу после измельчения и соответствующей щелочно-кислой обработки прокаливали в течение 8 часов при температуре $\sim 1000^{\circ}\text{C}$. Полученная твердая масса, не содержащая оксидов трехвалентных металлов, измельчалась до определенного зертнения 0,250-0,315 мм и использовалась в качестве твердого носителя.

Найдено, что выход твердой массы из исходного материала составил для клиноптилолита - 51, для морденита - 61, а для диатомита - 96,5%.

Ниже в табл. 2 приведены некоторые физико-химические характеристики полученных нами твердых носителей, а также твердых носителей, выпускаемых промышленностью.

Твердый носитель, полученный на основе клиноптилолита, нами условно обозначен как образец 1, на основе морденита - образец 2, а на



основе диатомита - образец 3. Для сравнения использовался стандартный твердый носитель Хроматон N-AW (Чехия) - образец 4.

Полученные твердые носители использовались как для получения поверхностно-слоистых сорбентов (активный агент - цеолит типа NaX) [4], так и для нанесения неподвижных жидких фаз (НЖФ) (сквалан, полифениловый эфир (5Ф), 1,2,3-трис(β-цифнэтокси)пропан (ТЦЭП) в количестве 5, 10 и 15%.

Эксперимент проводился на хроматографе марки ЛХМ-8МД, длина колонки - 1м, диаметр - 0,03 м, газ-носитель - азот (скорость - 30 мл/мин), детектор - пламенно-ионизационный. Режим нагрева хроматографической колонки - изотермический.

В случае использования одной и той же неподвижной жидкости (активного реагента) и различных твердых носителей, роль природы твердого носителя может быть хорошо охарактеризована измерением величин коэффициента асимметричности различных углеводородных соединений (табл. 3).

Как видно из приведенных в таблице 3 данных, по своим показателям образцы 2, 3 и 4 практически идентичны (как в случае поверхностно-слоистых, так и в случае объемных сорбентов), в то время как образец 1 (в случае нанесения NaX) оказывает сильное влияние на асимметричность отдельных пиков. По-видимому, это может быть связано с некоторыми свойствами твердого носителя на основе клиноптилолита, не позволяющими создать на своей поверхности равномерный слой активного агента [1].

Свойства твердых носителей могут оказывать влияние на размытие хроматографических зон и следовательно, на ширину хроматографического пика, что в свою очередь сказывается и на эффективности хроматографической колонки. В табл. 4 приведены значения величин ВЭТТ (мм), в зависимости от природы твердого носителя.

Как видно из этой таблицы, эффективность хроматографических колонок, заполненных образцами 1, 2, 3 и 4, практически идентична (как в случае поверхностно-слоистых, так и в случае объемных сорбентов). Вероятно, даже тонкого слоя жидкости достаточно для подавления адсорбционных центров. Хотя в случае поверхностно-слоистого сорбента, образец 1 - цеолит NaX, показатели эффективности колонки несколько ниже.

Нами были рассчитаны коэффициенты разделения K_r и критерии равномерности разделения ($\bar{\Delta}$) [4] для смеси некоторых предельных углеводородов. Как известно, значения критерия равномерности разделения ($\bar{\Delta}$) могут меняться от 0 до 1. В случае, когда $\bar{\Delta} = 1$ - имеет место наилучшее разделение.

Данные, приведенные в табл. 5, свидетельствуют о том, что исследуемые образцы близки по своей разрешающей способности, хотя, использование образца 1 (твердый носитель на основе клиноптилолита) для приготовления поверхностно-слоистых сорбентов не является целе-

Химический состав некоторых горных пород месторождений Грузии

Горная порода	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O*	K ₂ O*	SO ₃ *	P ₂ O ₅ *
Клиновитоловня (гейтанлит)содержащая горная порода	58,96	0,22	16,13	3,39	0,55	0,03	2,30	2,75	1,34	0,24	0,19	0,03
Морданитсодержащая горная порода	70,70	0,20	9,25	3,85	0,638	0,003	0,38	3,30	1,60	1,25	6,47	-
Диатомитсодержащая горная порода	94,14	0,06	1,13	0,28	-	-	0,17	0,85	-	-	-	-

Таблица 2

Физико-химические показатели некоторых твердых носителей

Характеристика	Хромсорб W	Цветохром 1К	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Насытная плотность, г/см ³	0,33	0,43	1,01	1,04	0,91	0,26
Удельная поверхность, м ² /г	1,00	2-3,5	4,74*	5,69*	4,69*	1,00
Механическая прочность, %	53,4	61,6	67,0	81,0	74,0	-
pH поверхности	8,40	6,0-7,0	8,8	9,1	9,6	6-8
Каталитическая активность, определенная по степени конверсии циклогексанола (185°C)	0	50,2	0	0	0	-

* Величины удельной поверхности были получены по методике, приведенной в работе [3].

Величины коэффициента асимметрии некоторых углеводородных соединений на поверхности-слоистых сорбентах ($T_{\text{вкл}} = 250^{\circ}\text{C}$) и некоторых НЖФ, нанесенных в количестве 5% на исследуемые твердые носители ($T_{\text{вкл}} = 100^{\circ}\text{C}$)

Сорбат	Образец 1				Образец 2				Образец 3				Образец 4			
	Силолан	Полиэф.эфир	ТЦЭП	NaX	Силолан	Полиэф.эфир	ТЦЭП	NaX	Силолан	Полиэф.эфир	ТЦЭП	NaX	Силолан	Полиэф.эфир	ТЦЭП	NaX
Пентан	0,8	1,0	0,8	0,3	0,7	0,7	0,7	1,0	0,6	0,5	0,8	1,0	0,9	0,8	0,9	1,0
Гексан	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,7	0,8	0,8	0,7	0,5	0,9	1,0	1,0	0,8	0,9	1,0
Гептан	0,8	0,5	0,8	0,3	0,9	0,7	0,9	0,7	0,7	0,6	0,9	1,0	0,9	0,9	0,8	1,0
Октан	0,9	0,7	0,9	0,4	1,0	0,7	0,9	0,9	0,7	0,6	0,9	-	0,9	0,8	0,9	-
Нонан	0,9	0,6	0,9	0,5	1,0	0,7	0,9	0,7	0,8	0,6	0,9	-	1,0	1,0	0,9	-

Таблица 4

Значения высот, эквивалентных теоретической тарелке (ВЭТТ) для отдельных компонентов на колонках с различными наполнителями
(поверхностно-слоистый сорбент: цеолит NaX - твердый носитель ($T_{\text{вкл}} = 250^{\circ}\text{C}$),
объемный сорбент: твердый носитель - неподвижная жидкость (5%) ($T_{\text{вкл}} = 100^{\circ}\text{C}$))

Сорбат	Образец 1				Образец 2				Образец 3				Образец 4			
	Силолан	Полиэф.эфир	ТЦЭП	NaX	Силолан	Полиэф.эфир	ТЦЭП	NaX	Силолан	Полиэф.эфир	ТЦЭП	NaX	Силолан	Полиэф.эфир	ТЦЭП	NaX
Пентан	20,0	23,9	8,2	11,0	37,7	45,1	10,8	1,1	17,9	20,0	7,7	1,1	7,2	3,2	8,4	1,0
Гексан	21,7	26,6	8,9	13,0	45,1	50,5	11,5	1,4	21,4	22,1	8,3	1,3	8,0	3,4	9,2	1,2
Гептан	22,9	36,5	9,3	16,0	47,7	55,9	12,1	2,0	24,3	27,7	9,2	1,9	8,4	3,7	9,8	1,8
Октан	23,8	42,2	9,9	19,0	48,8	66,6	12,8	2,5	25,8	32,1	10,2	2,4	8,7	4,1	10,3	2,3

Величины коэффициентов разделения K_r и критерия равномерности разделения ($\bar{\Delta}$)
для пятикомпонентной смеси предельных углеводородов C_3-C_6 .



ИНСТИТУТ
ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

Сорбат	Образец 1				Образец 2				Образец 3				Образец 4			
	Связан	Полнот. эфф.	ТЦЭП	NaX	Связан	Полнот. эфф.	ТЦЭП	NaX	Связан	Полнот. эфф.	ТЦЭП	NaX	Связан	Полнот. эфф.	ТЦЭП	NaX
Пентан-Гексан	0,67	-	-	0,70	0,40	0,33	-	2,90	0,59	0,38	-	3,00	0,57	-	-	3,70
Гексан-Гептан	0,84	0,36	-	1,20	0,60	0,37	-	3,40	0,66	0,64	-	4,40	0,78	0,40	-	5,00
Гептан-Октан	1,01	0,46	-	1,40	0,80	0,49	-	2,80	0,84	0,58	-	3,50	1,25	1,10	-	4,20
Октан-Нонан	1,32	0,47	-	1,30	1,00	0,55	-	3,10	1,13	0,77	-	2,90	1,60	1,40	-	3,60
$\bar{\Delta}$	0,89	0,52	-	0,32	0,74	0,51	-	0,75	0,82	0,63	-	0,80	0,78	0,45	-	0,89

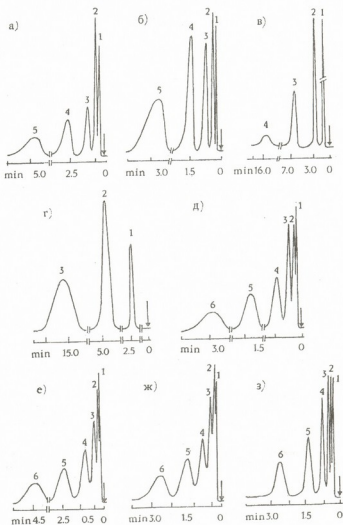


Рис. 1. Хроматограмма разделения смеси некоторых углеводородов.

- а) Образец 1 + NaX: 1) пентан; 2) гексан; 3) гептан; 4) октан; 5) нонан;
 б) Образец 2 + NaX: 1) пентан; 2) гексан; 3) гептан; 4) октан; 5) нонан;
 в) Образец 3 + NaX: 1) пентан; 2) гексан; 3) гептан; 4) октан; 5) нонан;
 г) Хроматон N-AW + NaX (образец 4): 1) пентан; 2) гексан; 3) гептан;
 д) Образец 1 + сквалан 5%: 1) пентан; 2) гексан; 3) гептан; 4) октан;
 5) нонан; 6) декан;
 е) Образец 2 + сквалан 5%: 1) пентан; 2) гексан; 3) гептан; 4) октан;
 5) нонан; 6) декан;
 ж) Образец 3 + сквалан 5%: 1) пентан; 2) гексан; 3) гептан; 4) октан;
 5) нонан; 6) декан;
 з) Хроматон N-AW+ сквалан 5%: 1) пентан; 2) гексан; 3) гептан; 4) октан;
 5) нонан; 6) декан.

სოобразным. Вышесказанное подтверждают приведенные на рисунке хроматограммы.

Полученные результаты указывают на то, что природа исходного материала, используемого для получения твердого носителя, несмотря на то что конечным продуктом является двуокись кремния, оказывает большое влияние на физико-химические и хроматографические свойства последнего.

Суммируя полученные результаты, можно прийти к выводу, что по своим физико-химическим и разделительным показателям, полученные нами твердые носители не уступают стандартным, выпускаемым промышленностью.

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

Поступило 10.02.2003

კ. ამირხანაშვილი, კ. თავამაიშვილი

ადგილობრივი მინერალური ნედლეულის საფუძველზე
მიღებული მყარი საჩულების გამოყენების შესაძლებლობა
ანიმალ ქრომატოგრაფიაში

რეზიუმე

მოცემულ ნაშრომში ნაჩვენებია სედიმენტაციური წარმოშობის ბუნებრივი ცეოლითების, კერძოდ საქართველოს საწარმოო საბადოების კლინოპტილოლიტ-, მორდენიტ- და დიატომიტშემცველი მთის ქანების, გამოყენების შესაძლებლობა სილიციუმგამდიდრებული მასალის მისაღებად მისი მყარ საჩულებად გამოყენების მიზნით ზედაპირულ-ფენოვანი სორბენტების მოსამზადებლად და უძრავი თხევადი ფაზების დასაფენად.

დადგენილია, რომ მორდენიტისა და დიატომიტის საფუძველზე მიღებული და სტანდარტული მყარი საჩული ქრომატონი N-AW (ჩეხეთი) თავისი ქრომატოგრაფიული მაჩვენებლებით ახლოსაა ერთმანეთთან.

K. AMIRKHANASHVILI, K. TAVAMAISHVILI

ON THE POSSIBILITY OF USING SOLID SUPPORTS IN GAS
CHROMATOGRAPHY BASED ON LOCAL MINERALS

Summary

A possibility of application of natural zeolites of sedimentation origin, namely, clinoptilolite-, mordenite- and diatomite-containing rocks of industrial deposits of Georgia for silicon-containing material production to be further used as a solid support is considered.

It was established that the mordenite-based and diatomite-based solid supports and solid support Chromatone N-AW are close to each other in their chromatographic properties.



1. *З. Г. Березкин, В. П. Пахомов, К. И. Сакодынский.* Твердые носители в газовой хроматографии. М.: Химия, 1975, с. 200.
2. *Н. В. Кельцев.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984, с. 278.
3. *Ногаре С. Д., Джуветт Р. С.* Газо-жидкостная хроматография. Л.: Недра, 1966, 471 с.
4. *T. G. Andronikashvili, L. G. Eprikashvili, Z. G. Eprikashvili.* Chromatographia, 1997, v. 46, N3/4, p. 156.
5. *М. С. Вигдергауз.* Расчеты в газовой хроматографии. М.: Химия, 1978, с. 247.



Н. Э. ГЕЛАШВИЛИ, Г. В. МАЙСУРАДЗЕ, И. Т. ДЖАИАНИ

ГАЗО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РАВНОВЕСНОЙ ПАРОВОЙ ФАЗЫ ЛЕТУЧИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (БТЕК) В ВОДАХ

Присутствие небiosинтезированных простейших углеводов: бензола, толуола, этилбензола, о-м-п-ксилолов (БТЕК) в грунтовых, природных или поверхностных водах является эффективным альтернативным индикатором антропогенного загрязнения или существования нефтегазоносных отложений.

По данным литературы анализ нефтепродуктов в водах и грунтах (в том числе БТЕК) основывается на предварительной жидкостной экстракции углеводов селективным экстрагентом, с последующей алюмогелевой дефрагментацией экстракта от полярных соединений и ИК-спектроскопическом [1], масс-спектроскопическом [2] или газо-хроматографическом [3, 4] анализе концентрата.

Существующая специфическая методика [5] предусматривает газо-хроматографический анализ летучих органических смесей (в том числе БТЕК) в водных пробах. В трудах [6, 7] даны методы газо-хроматографического анализа равновесной паровой фазы летучих ароматических углеводов.

Отработанная нами методика индивидуального количественного определения БТЕК базируется на селективном газо-хроматографическом анализе равновесной паровой фазы исследуемой пробы воды. Предел чувствительности методики - 0,01 ppm, с 10% относительным среднеквадратическим отклонением. ПДК бензола и толуола в водных средах - 0,5 ppm, а этилбензола и ксилолов соответственно - 0,01 и 0,05 ppm [8].

Для предотвращения фотодegradаций и улетучивания компонентов, учитывая существующие требования, пробы отбираются в темной стеклянной герметичной (1000 мл) таре [2, 3].

Определение концентраций компонентов исследуемых объектов проводится по имеющимся в литературе расчетам [10].

Основой анализа БТЕК в водных растворах служит закон распределения соединений между двумя фазами:

$$C_{(\text{раств})} = K_p \times C_{(\text{пар.фаз})} \quad (I)$$

где K_p является коэффициентом перераспределения компонента между жидкой и воздушной фазами; K_p рассчитывается экспериментально [6].

Паровая экстракция летучих ароматических углеводов из водных растворов проводится в специальной герметической посуде типа медицинского шприца (100 мл). В примененной посуде¹ через 40 мин в усло-

¹ $V_{\text{раств}} = 40$ мл, $V_{\text{пар.фаз}} = 40$ мл, $t_{\text{ком}}$

виях периодического встряхивания полученная равновесная паровая фаза динамично вводится в хроматографическую колонку с помощью 2 мл аналитического кольца.¹ Для определения Кр детектирование повторяется в условиях воздушной аэрации первичной равновесной фазы.

Условия хроматографического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия хроматографического анализа

Газовый хроматограф, детектор - пламенно-ионизационный	"Цвет 106"
Хроматографическая колонка (3 м x 0,3 см)	Хроматон N-Super (0,16-0,2мм); SE-60+ OV-1+DC-200, (16:27:29)
t _{колонки}	80°C
t _{испарителя}	130°C
t _{детектора}	130°C
Продолжительность анализа	15 мин

Концентрации отдельных ароматических углеводородов, в нашем случае - бензол, в водных растворах определяются по формуле:

$$C_{\text{раств}} = C_{\text{пар.фаз}} \times (h_1/h - h_1) \times (V_{\text{пар.фаз}}/V_{\text{раств}}), \quad (\text{II})$$

где $C_{\text{пар.фаз}}$ - концентрация углеводорода (мг/л) в равновесной паровой фазе;² h и h_1 соответственно являются параметрами пиков (высоты) до и после аэраций.

Идентификация компонентов производится по временам удерживания, а количественный расчет концентраций - с использованием калибровочной кривой бензола, построенной в идентичном аналитическом режиме:

$$C_{\text{(иссл.комп.раств)}} = K_{\text{(иссл.комп)}} \times h_{\text{(иссл.комп.пар.фаз)}} \times (C_{\text{(бенз.раств)}}/h_{\text{(бенз.пар.фаз)}}), \quad (\text{III})$$

где K - экспериментально вычисленный мольный или массовый поправочный коэффициент (стандарт - бензол).

Построение калибровочной кривой для бензола

Построение калибровочной кривой между параметром пика бензола со своей концентрацией в равновесной паровой фазе осуществляется анализированием разных концентрационных растворов ароматического углеводорода в нелетучем вазелиновом масле.³ Стабильность микроконцентраций ароматического углеводорода в паровой фазе обуславливается высокой растворимостью бензола и при высоких концентрациях:

$$C_{\text{(пар.фаз.бенз.)}} = C_{\text{(раств.бенз.)}}/Kp + V_{\text{(пар.фаз)}}/V_{\text{(раств.)}}. \quad (\text{IV})$$

Коэффициент перераспределения (Kp) между вазелиновым маслом и воздухом вычисляется по формуле:

¹ термостатированный при 140°C

² определяется по формуле IV

³ для удаления летучих примесей вазелиновое масло отгоняется вакуумным декантированием (150-170°C)

Примерные статистические показатели



ВНЦ ЭТБ
МНР РБ

Начальные концентрации иод. углеводородов в модельных водных растворах ВТЕ, мкг/л	0,3 ppm					1 ppm				
	15					15				
Объем выборки, n										
Индивидуальные углеводороды	Бензол	Толуол	Этилбензол	o-ксилол	м-п-ксилол	Бензол	Толуол	Этилбензол	o-ксилол	м-п-ксилол
Эмпирические средние концентрации (мг/л)	0,29	0,3	0,29	0,3	0,59	1	0,93	0,98	0,99	1,97
Абсолютное среднее отклонение, δ	0,028	0,029	0,025	0,026	0,026	0,114	0,141	0,084	0,098	0,95
Коэффициент вариаций (%), δ_{var}	9,66	9,92	8,33	8,6	9,6	11,27	15,07	8,63	9,85	11,2
Запас точности, Z	1,55	1,51	1,8	1,74	1,7	1,33	0,99	1,74	1,57	1,3
Примечание : Теоретически допустимый коэффициент вариаций $\delta_{\text{var теор}} = 15\%$. Запас точности $Z = \delta_{\text{var теор}} / \delta_{\text{var}}$; $1 < Z < 2$ - III кат, $Z > 3$ - I кат. (9).										

$$Kp = (V_{\text{газ}}/V_{\text{раств}})/\ln(h/h_1),$$

где $V_{\text{газ}}$ - объем пропущенного инертного газа (мл) в вазелиновом масле;
 $V_{\text{раств}}$ - объем эталонного вазелинового раствора (мл).
 Численные значения полученных нами Kp хорошо совпадают с данными литературы [6].



Статистическая оценка методики

Для определения точности воспроизводимости и чувствительности методики были изучены индивидуальные компоненты водного раствора БТЕК с концентрациями: 0,3; 0,5; 1; 1,7; 3 мг/л¹ (см. табл. 2).

На основе статистической оценки аналитических данных двух модельных растворов БТЕК с концентрациями индивидуальных компонентов 0,3 и 1 мг/л, отработанная нами методика по показателю запаса точности (Z) относится к III категории аналитических методов (ОСТ-41-08-212-82), с 95% доверительной вероятностью $\{P=0,95\}$ [9]; ее успешное использование возможно в аналитических целях.

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

Поступило 18.11.2002

ნ. გელაშვილი, გ. მაისურაძე, ი. ჯაიანი

**წყლის სინჯებში არმატული ნახშირწყალბადების
 წონასწორული აირადი ფაზის გაზ-ქრომატოგრაფიული
 ანალიზი
 რეზიუმე**

ჩვენს მიერ დამუშავებული მეთოდის თანახმად წყლებში ბტმპ-ის ინდივიდუალური რაოდენობრივი განსაზღვრა დაფუძნებულია საანალიზო ნიმუშიდან გამოყოფილი წონასწორული აირადი ფაზის გაზურ-ქრომატოგრაფიულ ანალიზზე. ბტმპ-ის მოდელური წყალხსნარების მონაცემების საფუძველზე ჩატარებულია მიახლოებული სტატისტიკური შეფასება მეთოდის მგრძობიარობის განმეორებადობის და სიზუსტის განსაზღვრის. სიზუსტის მარაგის შედეგად ჩვენს მიერ დამუშავებული მეთოდიკა მიეკუთვნება მეთოდების III კატეგორიას, რომელიც გამოთვლილია 95%-იანი ნდობის ალბათობით.

N. GELASHVILI, G. MAISURADZE, I. JAIANI

**THE GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF BALANCED
 AIRPHASE OF AROMATIC HYDROCARBONS IN WATER
 SAMPLES**

Summary

The method for BTEX analysis in water samples is based on chromatographic analysis of the air-phase taken from the head space of the sample

¹ с учетом селективности хроматографической колонки в отношении изомеров: м- и п-ксилолов осуществляется суммарное определение этих веществ

container. The approximate statistical analysis of the method sensitivity is done using water based samples. In accordance with the results of accuracy factor calculations the method has 95% confidence probability and can be classified as a III category method.

ආශ්‍රිත සාහිත්‍යය - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Методы гидрохимического исследования океана, М.: Наука, 1978.
2. Standart USEPA 624; 610.
3. НСАМ Инструкция № 293: Определение нефтепродуктов в природных водах методом газовой хроматографии, 1989.
4. Современные методы исследования нефтей (под. ред. А. И. Богомолова) Л.: Недра, 1984.
5. Я. Л. Хромченко, Б. А. Руденко. ЖАХ, 1982, 37, вып. 5, 924.
6. Б. В. Столярова. Исследование хроматографических процессов. М.: Труды НИИТЕХИМ, 1982, 34.
7. М. Т. Дмитриева. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. М.: Химия, 1989.
8. Г. П. Беспямятников, Ю. А. Кротов. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде, Л.: Химия, 1985.
9. Инструкция НСАМ "Нормы точности при анализе подземных вод и классификация методов анализа по точности результатов", 1987.



УДК 669.223

Л. В. ГАБИСОНИЯ, Р. Г. ТУШУРАШВИЛИ

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ИОНОВ СЕРЕБРА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ФИКСАЖНЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ОЗОНИРОВАНИЯ

Озон используется как дезинфицирующий реагент при обеззараживании и очистке питьевой воды, доочистке производственных сточных вод (СВ), в производстве ряда ценных продуктов, при озонировании испорченных отходов, при флокуляции и коагуляции частиц из СВ и т. д.

Известно применение озона для извлечения ионов серебра из серебросодержащих СВ, как из модельных растворов, так и из растворов фотоэмульсий [1].

Данная работа является продолжением наших исследований [2] и посвящена изучению процессов превращения ионов серебра из отработанных фиксажных растворов фотолабораторий в зависимости от концентрации и количества израсходованного озона.

В работе использовались фиксажные растворы фотолабораторий, содержащих тиосульфат и сульфит натрия, уксусную кислоту, желатину и ионы серебра. Последние находятся в растворе в виде неорганических комплексов типа $\text{Na}_4\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$, $\text{Na}_3\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, $\text{Na}_2\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2$, образующихся при взаимодействии растворов хлоридов или бромидов серебра и тиосульфата натрия.

Для определения ионов серебра применялись как метод экстракционно-фотокolorиметрического определения с дитизоном [3], так и спектрофотометрический метод [3]. Концентрация озона в газовой фазе определялась методом иодометрического титрования с фосфатно-буферным раствором [4]. Состав образующегося осадка определялся химическим и рентгенофазовым методами [5].

Скорость потока воздуха варьировалась в пределах 1,5-10 л/мин, концентрация озона от 0,1-0,8 мг/л, а производительность озонатора - 0,5-1,55 г/час. рН растворов менялся в пределах 6,5-12,5.

Изучена зависимость концентрации озона и производительности озонатора в озono-воздушной смеси (ОВС) от скорости потока ОВС. Результаты экспериментов приведены в таблице. Как видно, после достижения максимальной концентрации озона в ОВС, она уменьшается с увеличением скорости потока ОВС. Зависимость производительности озонатора от скорости потока ОВС прямо пропорциональна до значения ~6 л/мин. Процесс превращения ионов серебра от времени озонирования при разных значениях скорости потока ОВС протекает, в основном, за 20-30 минут (рис. 1). Так, степень превращения ионов серебра при скорости

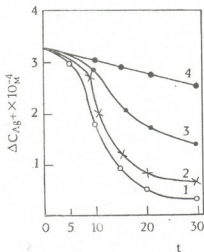


Рис. 1. Зависимость превращения ионов Ag^+ от времени озонирования при разных значениях скорости потока ОВС: 1 - 10,2 л/мин; 2 - 7,7 л/мин; 3 - 5,48 л/мин; 4 - 3,37 л/мин

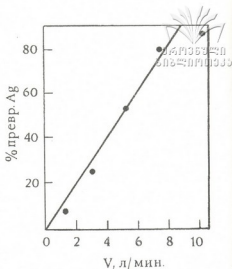


Рис. 2. Зависимость степени превращения ионов Ag^+ от скорости потока ОВС

потока ОВС ~ 7 л/мин равна 74%, а при скорости потока 3,3 л/мин - 16,5%. При 30 мин озонирования зависимость степени превращения ионов серебра от скорости потока ОВС приведена на рис. 2. Как видно, эта зависимость носит прямопропорциональный характер, и степень превращения ионов Ag^+ составляет 88 и 95% при скорости потока ОВС, равной ~ 8 л/мин и 30' и 60' озонирования.

Т а б л и ц а

Зависимость концентрации озона и производительности озонатора от скорости потока ОВС

Скорость потока ОВС, л/мин	Концентрация озона в ОВС, мг/л	Производительность озонатора, г/час
1,50	0,80	0,50
1,60	0,78	0,55
2,38	0,50	0,77
3,35	0,35	1,15
5,48	0,21	1,35
7,70	0,15	1,40
10,20	0,11	1,54

Из данных по зависимости изменения концентрации ионов серебра от времени озонирования при скорости потока ОВС, равной 7,7 л/мин, можно рассчитать скорость превращения ионов серебра и сравнить с расходом озона за это же время. Расчеты показали, что скорость превра-

шения ионов серебра составляет 0,207 г/час при производительности озонатора 0,20 г/час. Таким образом, соотношение превращения ионов серебра к количеству израсходованного озона в час составляет

Данные химического и рентгенофазового анализов показали, что осадки, полученные из растворов с $\text{pH}=6,5-7,0$, содержат сульфид серебра, а при значениях $\text{pH}=12,0-12,5$ - металлическое серебро.

В реакциях с неорганическими веществами озон ведет себя как сильный окислитель. Большинство этих реакций происходят так, что лишь один из трех атомов кислорода, менее прочно связанный, чем остальные два участвуют в реакции в виде атомарного кислорода. Однако некоторые реакции с неорганическими веществами сопровождаются ослаблением связи всех трех атомов кислорода молекулы озона. Согласно современным представлениям, при озонировании реагирует не атомарный кислород, а образующиеся при реакциях перекись или гидроксил [6].

Таким образом, можно предположить, что процесс действия озона на отработанные фиксажные растворы в начале протекает через процесс окисления трехспиральной конфигурации желатины с последующим разрушением коллоидных комплексов серебра гидроксильными радикалами, приводящими к диспропорционированию ионов серебра с образованием металлического серебра.

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

Поступило 27.10.2002

ლ. ბაბისონია, რ. თუშუტაშვილი

ნამუშევარი ფიქსაჟური ხსნარებიდან ოზონური მეთოდით ვერცხლის იონების გარდაქმნის პროცესების შესწავლა

რეზიუმე

ვერცხლის იონების გარდაქმნის პროცესი დამოკიდებულია როგორც ოზონირების დროისაგან, ასევე ოზონ-ჰაერის ნარევის (ოპნ) ნაკადის სიჩქარისაგან და ძირითადად მიმდინარეობს 30 წუთის განმავლობაში. დროის ამ მონაკვეთში ვერცხლის იონების გარდაქმნის ხარისხი შეადგენს 88% ~ 8 ლ/წთ ოპნ ნაკადის სიჩქარისას, ხოლო 60 წუთის ოზონირების დროს ~ 95%.

დადგენილია, რომ ვერცხლის იონების გარდაქმნის მნიშვნელობის შეფარდება დახარჯული იონის რაოდენობასთან შეადგენს ~ 1:1.

ივარაუდება, რომ ვერცხლის არაორგანული კომპლექსების დაქანგვის მექანიზმში ხორციელდება OH რადიკალებით ელვანის დაქანგვის პროცესით. შემდეგ კი კომპლექსების დაშლით და ვერცხლის იონების შემდგომი დისპროპორციონირებით.



THE STUDY OF SILVER ION TRANSFORMATION PROCESSES OF SPENT FIXING SOLUTIONS BY THE OZONATION METHOD

Summary

The process of silver ion transformation depends on the ozonation time as well as on the rate of the ozone-air mixture (OAM) flow and proceeds mainly during the 30 minute ozonation.

In this period the transformation degree of silver ions reaches 88% for the OAM flow rate ~ 8 l/min and for the 60 minute ozonation $\sim 95\%$.

It has been established that the ratio of the rate of silver ion transformation to the quantity of spent ozone per hour is equal to $\sim 1:1$.

It has been proposed that the oxidatration mechanism of inorganic silver complexes is realized through the oxidation process of gelatine by OH-radicals and the destruction of silver complexes followed by disproportionation of silver ions.

სტრუქტურული ლიტერატურა - REFERENCES

1. Горбенко-Германов Д. С., Водопьянова Н. М., Харина И. М., Горяднов М. М., Зайцев В. А., Колдашев А. И., Муравьев Ю. М. Хим. промышленность, 1975, 2, с. 101-103.
2. Габисония Л. В., Тушурашвили Р. Г. Изв. АН Грузии, серия хим., 2002, 28, 3-4, с. 210-213.
3. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. М.: Наука, 1975, с. 264.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений, ч. 2. М.: Химия, 1969, с. 825.
5. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М.: Госгеолтехиздат, 1957, с. 868.
6. Кожин В. Ф. Установки для озонирования воды. М.: Стройиздат, 1968, с. 171.

ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 541 135.3

Н. А. ГАСВИАНИ, Ц. Д. ГАБИСОНИЯ, Л. В. МАСУРАШВИЛИ,
Р. Г. КОКИЛАШВИЛИ, Т. М. КИПИАНИ, М. Ш. ХУЦИШВИЛИ

ГАЛЬВАНОДИФУЗИОННОЕ ЛЕГИРОВАНИЕ ТИТАНА МОЛИБДЕНОМ В ОКСИХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Для получения электролитических покрытий многих, весьма ценных по своим свойствам металлов, водные электролиты неприменимы. Из расплавленных солевых систем можно осаждать такие электроотрицательные металлы, как алюминий, титан, тантал, ниобий, бериллий, молибден, вольфрам и др. Однако при этом возникают некоторые осложнения, которых нет при электролизе водных растворов. К таковым, в частности, можно отнести повышенную температуру процесса, порой превышающую температуру рекристаллизации осаждаемых металлов. Следствием этого, с одной стороны, является разрастание крупнокристаллических, рыхлых, дендритообразных осадков на катоде, а с другой - значительно более глубокое проникновение осаждаемого металла вглубь подложки, с образованием соответствующих сплавов, часто интерметаллидов. Первый процесс затрудняет получение сплошных плотных осадков из чистого металла. Очевидно, электрохимическое осаждение из расплавленных солей следует сочетать с процессом сплавообразования осаждаемого металла с металлом подложки.

Электрохимический способ получения покрытий в виде сплавов, в отличие от способов покрытия из газовой или твердой фаз, обладает существенным преимуществом - возможностью регулировать скорость подачи металла путем изменения катодной плотности тока и скорости его диффузии на покрываемых металлах за счет изменения температуры - независимо друг от друга.

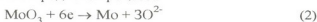
Целью проведенного исследования было электрохимическое осаждение молибдена на титановой подложке.

Титан в качестве объекта исследования был выбран не случайно, так как получение молибденовых покрытий на титановых изделиях представляет немалый практический интерес. Титан, как материал, играет большую роль в развитии новой техники, благодаря уникальным свойствам: высокой удельной прочности, коррозионной стойкости, жаропрочности, немагнитности [1]. Однако титан в то же время имеет низкие антифрикционные свойства, большой коэффициент трения, сильный износ и др. Покрытие и поверхностное легирование титана молибденом может устранить ряд недостатков титана, оно должно способствовать поверхностному упрочнению титановых изделий и улучшению их антифрикционных свойств.

В качестве электролита нами использовалась смесь оксигалогенидного расплава: фон - эвтектика K, Na/Cl, деполяризатором служил Na_2MoO_4 . Согласно концепции, выдвинутой в [2,3], экспериментально доказано [4,5], что анионы, подобные молибдату - основания по Льюису непосредственно в электродной стадии не принимают участия, они лишь образуют электрохимически активную форму MoO_3 - частицу с более кислыми свойствами, чем MoO_4^{2-} , в результате кислотно-основного взаимодействия под влиянием расплавленного растворителя:



Для осуществления электродного процесса



необходима нейтрализация кислородных ионов, образующихся как по равновесию (1), так и по электродной реакции (2). Для этого в расплав вводили акцепторы кислородных ионов - PO_3^- (NaPO_3) [6].

Применяемые соли квалификации "ХЧ" тщательно обезжировались и предварительно переплавлялись.

С целью обеспечения прочного сцепления молибденового покрытия с основой, механическую очистку катодов сочетали с химической обработкой.

Для удаления оксида титана с поверхности металла катоды погружались в кипящую концентрированную серную кислоту. В этих условиях оксид титана медленно реагирует с кислотой с образованием титанилсульфата TiOSO_4 , который хорошо растворим в воде. После этой операции катоды помещали в горячую воду (при $60-90^\circ\text{C}$), а затем промывали 40%-ным раствором H_3PO_4 , дистиллированной водой и сушили эфиром или ацетоном. В других случаях титановые катоды обрабатывали только механически: тщательно полировали мелкозернистой наждачной бумагой до снятия окислов (определяли по блеску), затем полировали на плотняном круге до зеркального блеска. Далее катоды подвергали обезжириванию в слабощелочном растворе гидроксидов натрия или калия (5-10 г/л), после чего промывали 40%-ным раствором H_3PO_4 , дистиллированной водой, сушили эфиром или ацетоном и взвешивали.

Эксперименты проводились в алундовых стаканах в атмосфере воздуха, при температурах $700-900^\circ\text{C}$. Катодом служили цилиндрики или пластинки из материала подложки с площадью поверхности $\sim 10\text{см}^2$. Анодом - молибденовые, либо графитовые цилиндры, по площади в 5-6 раз превышающие площадь катода. Электроды были закреплены на токоподводах из молибденовой проволочки, изолированных алундовыми чехлами. Катод опускали в электролит под током. Катодная плотность тока менялась в интервале $0,01-0,5\text{ А/см}^2$. С целью получения покрытия электролиз при исследуемой плотности тока продолжался в течение 10-60 мин (τ -покрытия), после чего плотность тока понижали в течение 5-6-часов (τ -легирования), с таким расчетом, чтобы конечная плотность тока составляла $0,005\text{ А/см}^2$ для гальванодиффузионного насыщения поверхности подложки.

По окончании эксперимента катод извлекался из электролита и охлаждался на воздухе до комнатной температуры, остатки застывшего электролита смывались водой, сушились и взвешивались. Сравнение образцов титана, покрытых и легированных молибденом в разных режимах проводилось на основе данных микроструктурного и металлографического анализов, полученных на микроскопах "Нефтон-2" и МИМ-7. Измерения микротвердости шлифа поперечного сечения образца от поверхности к центру при нагрузке 30 г проводились с помощью прибора ПМТ-3.

Опыты подтвердили, что электролиз смеси $\text{KCl-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$ без "подкисления", т.е. без добавления акцепторов кислородных ионов, не дает на титановом катоде желаемых результатов. В этом случае главным образом получают смеси оксидов молибдена. Экспериментально были определены области концентрации молибдата и метафосфата натрия, при которых на титановом катоде получают сплошные гальванопокрытия молибдена. Установлено, что соотношения метафосфата и молибдата натрия в электролите составляет $\approx 1:10\%$ (по массе), в итоге получают сплошные прочносцепленные с катодом покрытия.

Исследовано влияние изменения концентрации Na_2MoO_4 , NaPO_3 , температуры, катодной плотности тока и продолжительности электролиза на электроосаждение молибдена.

В электролите K, Na/Cl при содержании Na_2MoO_4 1-20% (масс.) на катодах образовывались гладкие прочносцепленные осадки молибдена. При содержании молибдата в электролите выше 20% (масс.) получались рыхлые покрытия, которые легко отслаивались от подложки (табл. 1). Содержание в электролите молибдата меньше одного процента вызывает быстрый рост дендритов на покрытиях. Нужно отметить, что содержание молибдата натрия в электролите ниже 2-3% (масс.) не удобно с технической точки зрения, т.к. нуждается в частой корректировке состава электролита.

Т а б л и ц а 1

Зависимость качества электролитического молибденового покрытия от концентрации Na_2MoO_4 в расплаве $\text{K, Na/Cl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-NaPO}_3$ (0,1% масс.); анод - Mo , катод - Ti , катодная плотность тока $0,02\text{A/cm}^2$, количество пропущенного электричества $0,36\text{A.час}$, $t^0 = -750^\circ\text{C}$

№	Концент. Na_2MoO_4 , % (масс.)	Выход по току			Характеристика покрытия
		Теорет., в г	Эксп., в г	%	
1	5	0,2047	0,1637	80	осадок плотный, сплошной с блеском, прочно сцепленный с основой
2	10	0,2047	0,1842	90	
3	15	0,2047	0,1801	88	
4	20	0,2047	0,1473	72	
5	30	0,2047	0,1286	63	осадок рыхлый, плохо сцеплен с основой, осыпается при отмывке
6	35	0,2047	-	-	вместе с металлом получены и молибденовые окислы
7	40	0,2047	-	-	

Концентрацию $\text{PO}_3(\text{NaPO}_3)$ меняли в пределах 0,1-5% (масс.) При добавлении NaPO_3 к молибдату в соотношении 1:10% (по массе) получают хорошие покрытия. Увеличение доли NaPO_3 вызывает осаждение фосфоросодержащих осадков.

Исследования показали, что для осаждения молибденовых покрытий наиболее приемлемым оказался электролит, состав которого менялся в пределах % (масс.): эвтектика К, Na/Cl, 78-98, 9, Na_2MoO_4 1-20, NaPO_3 0,1-2.

Плотность тока меняли в пределах 0,01-0,5 A/cm^2 . При плотности тока 0,01-0,025 A/cm^2 получают гладкие прочносцепленные с подложкой осадки с высоким выходом по току (до 94%). Увеличение плотности тока выше 0,025 A/cm^2 влечет за собой образование рыхлых, дендритообразных покрытий и окислов (табл. 2). При плотности тока 0,01-0,025 A/cm^2 , когда толщина покрытия достигает 86-110 мкм, выход по току сравнительно высок (90-94%).

Т а б л и ц а 2

Результаты опытов по электролизу расплава Фон-эвтектика К, Na/Cl 86,8% (масс.) + Na_2MoO_4 12% (масс.) + NaPO_3 1,2% (масс.); при 750°C: t-электролиза - 6 час; анод - Mo; катод - Ti

N	Катод. плотн. тока, A/cm^2	Пропущено эл-ва, О, А.ч	Привес катода, г		Выход по току	Характеристика покрытий
			теорет.	экспер		
1	0,01	0,06	0,0358	0,0307	86	осадок светлый, однородный, прочносцеплен с основой
2	0,015	0,09	0,0537	0,0494	92	
3	0,02	0,12	0,0716	0,0673	94	
4	0,025	0,15	0,0895	0,0805	90	
5	0,03	0,18	0,1074	0,0827	77	осадок с темным оттенком, не равномерный
6	0,05	0,3	0,1790	0,1092	61	дендритообразный, цвет темный, плохо сцеплен с основой
7	0,1	0,6	0,3580	0,1038	29	осадок рыхлый, темного цвета легко осыпается с катода
8	0,2	1,2	0,7161	0,1289	18	Рыхлый легко осыпается с катода, темного цвета

С увеличением времени электролиза увеличивается толщина покрытия. Однако при длительном электролизе поверхность покрытия постепенно становится шероховатой и темнеет, затем появляются дендриты. Вначале они возникают на кромках, а потом перерастают и на всю площадь катода. В таких случаях заметно падает выход по току. Продолжительность электролиза способствует увеличению диффузионного подслоя.

В интервале температур 700-900°C получают сплошные покрытия молибдена. С ростом температуры в этом же интервале замечается укрупнение зерен в осадке. Рост температуры способствует росту диффузионного подслоя (табл. 3).

Результаты металлографического исследования титановых образцов с молибденовым покрытием. Электролит - эвтектика K_2NaCl 78% (масс.) + Na_2MoO_4 20% (масс.) + $NaPO_3$ 2% (масс.); анод - Mo; катод - Ti; Дк - 0,5 А/см²; t-электролиза 6 ч

№		Температура электролиза		
		750°C	850°C	900°C
1	Общая толщина покрытия, мкм	88	96	120
2	Толщина пленки молибдена, мкм	4	14	10
3	Толщина диффузионного подслоя, мкм	84	82	110
4	Микротвердость подложки титана, кг/мм ²	209	209	209
5	Микротвердость в зоне диффуз. подслоя, кг/мм ²	680	680	680
6	Структура I зоны	Полиэдрическая β-твердого раствора молибдена в титане		
7	Структура II зоны	Полиэдрическая α-твердого раствора молибдена в титане		
8	Скорость коррозии титана в г/м ² час, в HCl d = 1,098 г/см ² , τ кор. 44 ч	0,82	0,82	0,82
9	Скорость коррозии молибденированного титана в г/м ² час в HCl d=1,098 г/см ² , τ кор. 44 ч	0,189	0,2	0,193

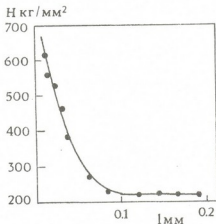


Рис. 1. Изменение микротвердости шлифа поперечного сечения образца титана ВТИ-О, покрытого молибденом

Измерение микротвердости в поперечном сечении образцов позволило определить диффузионный подслоя. Если микротвердость основы составляет 209 кг/мм², то в диффузионном подслое она увеличивается по направлению к поверхности и достигает 680 кг/мм² (рис. 1). Толщина диффузионного подслоя достигает 80 мкм в течение 6-часового электролиза.

В процессе электролиза происходит насыщение молибденом поверхности титановых изделий. Благодаря одинаковым объемноцентрированным кубическим решеткам молибдена и титана происходит интенсивная диффузия осаждаемого металла в металл подложки, что обеспечивает получение легированного поверхностного слоя.

В результате резко повышается поверхностная микротвердость изделия (для титана ВТИ-О-примерно в 3 раза) в зоне диффузионного под-

слоя, а также износостойчивость и коррозионная стойкость, которая для легированного титана в 10%-ной соляной кислоте составляет $0,2 \text{ г/м}^2\text{ч}$, тогда как коррозия незащищенного титана достигает $0,82 \text{ г/м}^2\text{ч}$. Результаты металлографического и коррозионного исследования приведены в табл. 3. На микроструктуре шлифа поперечного сечения образцов отчетливо различаются две зоны: первая из них характеризуется полиздрической структурой и величиной микротвердости, соответствующей β -твердому раствору молибдена в титане. Вторая зона представляет собой α -твердый раствор молибдена в титане.

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

Поступило 11.11.2002

N. GASVIAN¹, TS. GABISONIA, L. MASURASHVILI,
R. KOKILASHVILI, T. KIPIANI, M. KHUTSISHVILI

GALVANIC-DIFFUSED ALLOYAGE OF TITANIUM BY MOLYBDENUM IN OXYCHLORIDE MELTS

Summary

The conditions of galvanic coating and alloyage of titanium by molybdenum in K, Na/Cl, Na_2MoO_4 , NaPO_3 and K, Na, Ba(Sr)/Cl, Na_2MoO_4 melts at temperatures $700\text{-}900^\circ\text{C}$ have been studied. It is established that titanium has become coated by molybdenum, the coating thickness depends on the electrolysis conditions. Along with it the mutual diffusion of titanium and molybdenum takes place. The alloyed layer of micro thickness three times greater than that of pure titanium is formed.

ნ. გასვიანი, ტ. გაბისონია, ლ. მასურაშვილი, რ. კოკილაშვილი,
თ. ყიფიანი, მ. ხუციშვილი

მოლიბდენით ტიტანის გალვანოდიფუზური ლეგირება ოქსიკლორიდულ ლეგირებში

რეზიუმე

შესწავლილია მოლიბდენით ტიტანის გალვანური დაფარვის და ლეგირების პირობები K, Na/Cl, Na_2MoO_4 , NaPO_3 და K, Na, Ba(Sr)/Cl, Na_2MoO_4 ლეგირებში $700\text{-}900^\circ\text{C}$ ტემპერატურაზე. დადგენილია, რომ ტიტანი იფარება მოლიბდენით. დაფარვის სისქე დამოკიდებულია ელექტროლიზის პირობებზე. ამავე დროს ადგილი აქვს ტიტანის და მოლიბდენის ურთიერთდიფუზიას, წარმოიქმნება ლეგირებული შრე, რომლის მიკროსისალე 3-ჯერ აღემატება სუფთა ტიტანის მიკროსისალეს.



1. *С. Г. Глазунов, Е. Б. Моисеев.* Конструкционные титановые сплавы. М.: Металлургия, 1974, с. 3-15.
2. *Ю. К. Делимарский, В. И. Шаповал.* ТЭХ, 1972, 8, 459.
3. *В. И. Шаповал, Ю. К. Делимарский.* ТЭХ, 1973, 9, 748.
4. *Н. А. Гасвиани.* Автореф. канд. дисс. Тбилиси, ИНХЭЛ, АН ГССР. 1975.
5. *В. И. Шаповал, А. Ш. Авалиани, Н. А. Гасвиани.* Электрохимия, 1976, т. 12, с. 1097.
6. *Н. А. Гасвиани, В. И. Шаповал.* Способ электролизного легирования молибденом металлических изделий. Авт. свид. №841394, февраль 1981.

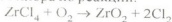
В. Н. ГАПРИНДАШВИЛИ, Л. В. БАГАТУРИА, Ц. Г. СУЛАКАДЗЕ,
Л. А. ЦКАЛОБАДЗЕ

СЖИГАНИЕ ТЕТРАХЛОРИДА ЦИРКОНИЯ В РАСПЛАВЕ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

В научной литературе имеется мало сведений по изучению окислов металлов сжиганием их хлоридов в расплаве хлоридов щелочных металлов в кислородной среде. Однако указывается, что сжигание хлоридов металлов в расплаве солей может реализовываться интенсивно и с большим выходом целевого продукта [1-8].

В предложенной работе экспериментально изучен процесс термического разложения тетрахлорида циркония - в качестве расплава применяли хлорид калия. При этом предполагалось, что в расплаве KCl образуется K_2ZrCl_6 .

В окислительной среде при высокой температуре тетрахлорид циркония освобождается от хлора по реакции:



В экспериментах в качестве расплава применялся хлорид калия (х.ч.). Плавильный образец $ZrCl_4$ (х.ч.) помещается в кварцевый реактор в токе газа (Ar) и подается кислород. После окончания опыта в остывшем плаве содержание диоксида циркония определяется весовым методом [9]. Лабораторная установка для сжигания тетрахлорида в расплаве приведена на рис. 1.

Степень дехлорирования хлористого циркония определяется выделившимся количеством хлора: выделившийся хлор поглощается 10%-ным раствором йодистого калия. Титрованием йода гипосульфитом натрия определяют количество хлора, высвободившегося при "сжигании" тетрахлорида циркония [9, 10].

Для полного улавливания хлора раствором KCl раствор перемешивается магнитной мешалкой.

Сжигание тетрахлорида циркония в присутствии хлоридов щелочных металлов в качестве расплавленной и комплексоб-

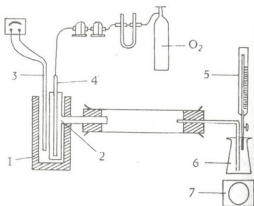


Рис. 1. Схема установки для изучения термического разложения хлоридов: 1 - электропечь; 2 - кварцевый реактор; 3 - термопара; 4 - подвод кислорода; 5, 6, 7 - система непрерывного титрования

разующей среды может служить источником ошибок - в связи с возможностью взаимодействия хлорида щелочного металла с кислородом, который выделяется вместе с хлором. Несмотря на это в последнее время появились сведения, по которым степень диссоциации хлоридов щелочных металлов при высоких температурах наблюдается в ощутимых пределах [11]. Заметное влияние при этом оказывает присутствие окислов металлов.

Нами были проведены исследования по изучению хлоридов калия и натрия в атмосфере кислорода в интервале температур 830-980⁰ (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Результаты измерений термического разложения хлорида натрия

T, °C	NaCl		NaCl-ZrO ₂	
	Cl ₂ , г	Cl ₂ , %	Cl ₂ , г	Cl ₂ , %
850	0,0062	0,05	0,0036	0,03
900	0,0068	0,006	0,0044	0,04
950	0,0065	0,05	0,0052	0,04
1000	0,0068	0,06	0,0056	0,05

Таблица 2

Результаты измерений термического разложения хлористого калия

T, °C	KCl		KCl-ZrO ₂ (1:1)	
	Cl ₂ , г	Cl ₂ , %	Cl ₂ , г	Cl ₂ , %
830	0,0010	0,01	0,0010	0,01
880	0,0023	0,02	0,0020	0,02
930	0,0033	0,03	0,0029	0,03
980	0,0032	0,03	0,0033	0,03

Из полученных результатов видно, что с повышением температуры замечается незначительный рост степени разложения хлоридов калия и натрия. При этом введение в шихту двуокиси циркония заметно не влияет на процесс. Так как растворимость двуокиси циркония в расплаве KCl незначительна, степень дехлорирования не превышает 0,005% [12].

Полученные данные свидетельствуют о том, что влияние дехлорирования хлористого натрия и калия на степень сжигания тетрахлорида циркония маловероятна.

Для определения области ведения процесса сжигания хлористого циркония реализован эксперимент типа 2⁵, результаты которого сведены в табл. 3. В качестве параметра, характеризующего процесс сжигания, был принят объем выделившегося хлора. После соответствующей обработки полученных результатов рассчитаны величины коэффициентов регрессии и выведено соответствующее уравнение:

$$V = 35,2 + 6,28x_1 + 5,6x_2 + 3,6x_3 + 6,6x_4 + 1,05x_5.$$

Исходя из полученного уравнения очевидно положительное влияние всех переменных факторов на процесс сжигания хлористого циркония. При этом лучшие результаты реализованы в условиях: температура процесса - 850⁰С, объемная скорость подачи кислорода - 10 л/ч, концентрация в расплаве - 15% и продолжительность процесса - 30 мин. Учитывая вышеприведенные данные для подбора оптимальных условий процесса,

Матрица планирования экспериментов и результаты опытов по сжиганию $ZrCl_4$ в расплаве KCl газообразным кислородом

Температура, °C (x_1)	Факторы				Выход	
	Расход O_2 , л/ч (x_2)	O_2 в смеси O_2Ar (x_3)	$ZrCl_4$, % (x_4)	Продолж. процесса (x_5), мин	V_{Cl_2} , мл/мл	Y_{ZrO_2} , %
750	5	20	5	30	11,64	14,02
750	5	20	15	10	23,77	25,22
750	5	30	5	30	21,50	21,22
750	5	30	15	1	33,60	32,42
750	5	20	5	30	26,43	26,22
750	5	20	15	10	37,18	40,36
750	5	30	15	30	33,60	33,42
750	5	30	5	10	43,01	43,62
850	5	20	5	10	30,01	24,78
850	5	20	15	30	36,28	39,98
850	5	30	5	10	33,60	31,98
850	5	30	15	30	46,59	47,18
850	10	20	5	10	33,60	35,58
850	10	20	15	30	53,80	51,18
850	10	30	5	10	38,87	43,18
850	10	30	15	30	60,03	58,38

Таблица 4

Влияние основных факторов на процесс сжигания хлористого циркония в расплаве газообразным кислородом
 Масса расплава - 20 г, продолжительность процесса - 15 мин

Температура процесса, °C	Кислород в дутье, %	Скорость подачи кислорода, л/ч	$ZrCl_4$ в расплаве, %	Объем выделившегося хлора, мл	Степень сжигания $ZrCl_4$, %
700				13,89	23,1
750				15,90	28,3
830				22,05	78,5
870	~100	5	5	23,00	89,1
910				23,15	95,3
100				23,50	96,8
830			5	22,56	78,5
			7	34,35	81,3
	~100	5	15	65,19	89,1
			19	69,24	85,3
830	~100			22,05	78,5
	70			21,48	76,3
	50	5	5	19,13	72,3
	30			19,04	70,5
830	~100	5		22,05	78,5
	10			22,55 (5 мин)	85,7
	~100	15	5	22,55 (секунды)	93,6
	25			22,55 (секунды)	94,6



раздельно изучено влияние отдельных факторов процесса сжигания $ZrCl_4$. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 4.

Из полученных результатов видно, что степень сжигания тетраоксида циркония с повышением температуры заметно растет и в интервале температур $830-1000^{\circ}C$ составляет 78,5-96,8%.

На процесс сжигания также положительно влияет объемная скорость подачи кислорода, так при подаче кислорода со скоростью от 5 до 25 л/ч степень сжигания $ZrCl_4$ возрастает от 78,5 до 94,6%.

Содержание кислорода в дутье не оказывает ощутимого влияния. Так, при 30%-ном содержании кислорода в дутье степень сжигания хлористого циркония составляет 70,5%, а при увеличении содержания кислорода в дутье до 100%, степень возросла всего на 8% и составила 78,5%.

Таким образом, в процессе сжигания тетраоксида циркония в расплаве KCl лучшие результаты наблюдаются при температуре $830-910^{\circ}C$, и объемной скорости кислорода - 15-25 л/ч.

По полученным данным на размер (дисперсность)¹ частиц двуокиси циркония концентрация тетраоксида циркония в расплаве в интервале 5-25% не оказывает заметного влияния; размеры частиц ZrO_2 составляли 0,05-0,2 мк.

Размеры частиц кристаллов в зависимости от температуры процесса увеличиваются. Так, при температуре $700^{\circ}C$ составляет 0,07-0,2 мк, при $830^{\circ}C$ - 0,05-0,7 мк, а при $900^{\circ}C$ - 0,07-1 мк.

Рентгеноструктурный анализ² образцов двуокиси циркония, полученный сжиганием тетраоксида циркония кислородом в расплаве хлористого калия, показал, что при различных условиях эксперимента каких-либо различий в кристаллической структуре двуокиси не обнаружено. Структура двуокиси циркония моноклинная.

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

Поступило 25.10.2002

3. ბავრინლაშვილი, ლ. ბალთაშკია, ც. ხულაბაძე, ლ. წყალოვაძე

ციკლონიუმის ტეტრაქლორიდის ბამოწვა კალიუმის ქლორიდის ნალღობში

რეზიუმე

შესწავლილია ციკლონიუმის დიქლორიდის გამლღვალ კალიუმის ქლორიდში დექლორირების პროცესი.

შერჩეულ პირობებში ($T - 830-910^{\circ}C$, $ZrCl_4$ -ის კონცენტრაცია ნალღობში 5-10%, ჟანგბადის სიჩქარე 5-15 ლ/სთ) ციკლონიუმის ორჯანგის გამოსავალმა

¹ Дисперсность определяли электронным микроскопом УРС-50К.

² Рентгеноструктурные исследования проводились на установке УРС-50К; излучение - Fe; напряжение - 40 кв; сила тока 7 мкА; скорость ссылки - 1 град/мин.

შეადგინა 94,6-95,3%. მიღებული ცირკონიუმის ორჟანგის სტრუქტურა მონოკლინურია და ნაწილაკების დისპერსიულობა არის 0,05-0,2 μ .

ქართული
ბიბლიოთეკა

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

BURNING OF ZIRCONIUM TETRACHLORIDE IN THE MELT OF POTASSIUM CHLORIDE

Summary

The process of dechloration in melted Kalium chloride of Circonium dichloride has been researched.

In the selected conditions ($T = 830-910^{\circ}$, $ZrCl_4$ melted masses - 5-10%, the speed of oxygen delivery 5-15 l/h) the outlet of circonium dioxide is 94,6-95,3%. The structure of the received circonium dioxide is monoclineus and the dispersity of particles is 0,05-0,2 μ .

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. Некоторые способы получения двуокиси кремния, титана и циркония. Обзор технической и патентной литературы. М., 1967, с. 17-35.
2. К. А. Бакланов. Химия и технология резких и рассеянных элементов. Выс. школа, 1, 1965, с. 203.
3. А. Н. Зеликин. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1964.
4. А. В. Зверев, В. М. Кострикин. Минеральное сырье. М.: Недра, 1961, №2.
5. Л. В. Зверев, Э. С. Бареукова. Минеральное сырье. М.: Недра, 1966, с. 42.
6. Пат. 5004710 (США), 1987.
7. Пат. №64-174437 (Япония), 1991.
8. Yarong Wang, Nobuaki Sato, Kohta Yamada Takeo Fujuno. Journal of alloys and compounds, Japan, 2000.
9. С. Е. Елисон, К. И. Петров. Цирконий, химические и физические методы анализа. Изд. Гл. упр. по использованию ат. эн. М., 1960, с. 90-93.
10. Г. Малло. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1966, с. 889.
11. М. И. Зирянов, М. И. Хлебникова, Г. Л. Малова. Журн. Цветная металлургия, 1971, 6, с. 52-53.
12. ვ. რუხაძე, ც. სულაჯაძე, საჭ. მეცნ. აკად. ქუთაისის სამეცნიერო ცენტრის შრომები. 1999, გვ. 55.



ИЗ ИСТОРИИ НАУКИ

УДК 631.8.54(09)

К. Р. КЕРЕСЕЛИДЗЕ, Ш. А. САМСОНИЯ,
Д. С. ТУГУШИ, Р. В. ЧАГУНАВА

ОБ ОДНОМ СТАРОМ ГРУЗИНСКОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ БЕРЕЗОВОГО ДЕГТЯ

В косметической и медицинской практике Грузии с древнейших времен большое внимание уделялось жевательным средствам или т. н. "Кеви". Эти вещества, согласно грузинским медицинским трактатам, способствовали приданию приятного запаха и свежести полости рта, сохранению белизны, укреплению зубов и т.д. С этой же целью использовались и некоторые ароматические бальзамы и смолы, которые, хотя и не были приспособлены для жевания, но зато обладали антисептическими, бактерицидными, ароматизирующими и другими ценными с косметическо-медицинской точки зрения свойствами.

В известном медицинском трактате XI в. "Несравненный Карабади" для предотвращения неприятного запаха изо рта проводится следующая рекомендация: "Мастики и желтый воск вместе жуй, полезно" [1, стр.244] "мастики" (тоже самое что и "данамастики") означает одно из самых распространенных в средневековии жевательных веществ Resina Mastix. Согласно другому медицинскому сочинению "Иадигар Дауди" (XVII в.), если алоэ "жевать наподобие кеви, то оно изо рта зловоние выгоняет и дыханию придает уже приятный запах" [2, стр. 209]. В другом месте этого же сочинения как бы суммированы все те благотворные проявления, которое может оказать на организм жевательное средство (в данном случае "данамастики"): "Если человек ... данамастики ... будет жевать ... то вследствие этого запах изо рта станет приятным, а крепление и белизна зубов усилится" [2, стр. 215].

Великий грузинский писатель и лексикограф Сулхан-Саба Орбелиани дает такое определение жевательным веществам: "Кеви - это вытекающее из деревьев и жевательное, наподобие смолы [густая] жидкость". Действительно, в Грузии широко было распространено кеви из хвойных деревьев и его сейчас также применяют с той же целью (в особенности в Боржомском ущельи). Вместе с тем, в определении Орбелиани заслуживает внимания фраза "жевательное, наподобие смолы", согласно которой и смола является жевательным веществом. Поскольку эта смола ("ფობო") явно разграничена от "вытекающей из деревьев" кеви или смолы, то она должна принадлежать к классу таких смол, которые получают каким-то другим путем и также используют в качестве жевательного средства.

С учетом всего этого, такой смолой может быть березовый или берестовый деготь, который, согласно этнографическим данным, действительно использовался (и сейчас используется) в грузинском быту.

Этнограф Н. Рехвиашвили записал в Раче очень интересный способ получения киви методом сухой перегонки березовой бересты.

Березовый или берестовый деготь, согласно русским литературным источникам, в прежние времена готовили также в России и лишь со второй половины XIX века его стали готовить также в Германии и Австрии (3. стр. 412). Однако данные Н. Рехвиашвили указывают на то обстоятельство, что этот вид дегтя и способ его получения в прошлых веках был известен и в Грузии независимо от России.

Согласно Н. Рехвиашвили в качестве исходного сырья в Грузии, а точнее, в Раче, как и в России, использовалась только березовая береста, представляющая собой внешний слой березовой коры. Кора снималась на том месте дерева, где не росли ветки. С внешней стороны этой коры с помощью острого ножа сперва удалялись пятна и "веснушки" дерева, а затем отделялась от основы и береста. Последнюю резали на тонкие части и в таком виде подвергали сухой перегонке.

Для осуществления процесса сухой перегонки тонко нарезанные полоски бересты помещали в длинногорлый кувшин, на дне которого концентрически были расположены маленькие отверстия. Горло кувшина в процессе перегонки, по нашему мнению, безусловно, закупоривалось какой-нибудь пробкой, которая почему-то не упоминается в этнографическом описании.

Кувшин с исходным сырьем вставлялся в глубокую чашу так, чтобы обеспечить наличие определенного пространства между днами сосудов. Места соприкосновения кувшина с чашей замазывалось глиной, тем самым предотвращая попадание в приемник инородных тел. Затем аппарат закапывался в землю так, чтобы чаша оказалась полностью зарытой. После этого вокруг кувшина раздували огонь и приступали к процессу сухой перегонки.

Протекание и окончание процесса контролировали заостренным прутиком, который через определенное время вводился в кувшин. Показателем окончания процесса служило появления на поверхности прутика тонкого слоя готового продукта, обволакивающей полоски бересты. Что касается основной части этого продукта, то она еще в процессе термической обработки постепенно просачивалась через отверстия дна кувшина и собиралась в чашке [4, стр. 119-120].

Необходимо отметить, что Н. Рехвиашвили в качестве конечного продукта упоминает только деготь, а в действительности кроме дегтя в процессе сухой перегонки бересты получаются газообразные вещества (преимущественно углеводороды) и дегтярная вода [3, стр. 389, 413].

При извлечении из чашки дегтя сразу после окончания процесса, последний еще в горячем состоянии представлял собою жидкость. Если перегонку проводили зимой, то, согласно Н. Рехвиашвили, деготь охлаждали в снегу и после этого охлажденную массу формировали в шарики

размером с грецкий орех [4, стр. 120]. В других сезонах, по-видимому, для охлаждения использовали воду, так что дегтярная вода, первоначально смешанная с дегтем и визуально незаметная, также незаметно могла перейти в охладитель (т.е. в снег или воду) в процессе охлаждения.

Местное население Рачи, как выясняется из записи Н. Рехвиашвили, рассматривало получаемый продукт не как обычное жевательное вещество, а как эффективное косметико-лечебное средство, оказывающее благотворное влияние на организм. Фактически "нестареющий" при жевании (т.е. не теряющий жевательных свойств) и обладающий приятным вкусом и запахом, этот вид кеви по их мнению способствовал укреплению зубов и придавал им белизну, обеспечивал приятный запах изо рта и здоровое состояние десен. Выделяемый при его жевании сок вместе со слюной оказывал благоприятное влияние на желудок, смягчал горло, усиливал голосовые связки и т.д. [4, стр. 120].

Благотворное влияние кеви на организм подтверждается и современными научными данными. Березовый деготь, содержащий фенол, кеиол, уксусную кислоту и др., при контакте с различными веществами придает им приятный, специфический запах. Вместе с тем он обладает ярко выраженным дезинфицирующим и инсектицидным действием [5, стр. 48].

В России его употребляли для дезинфекции, а дегтярная вода, полученная настаиванием берестового дегтя в воде, широко употреблялась в медицине [3, стр. 453].

К сожалению, нам не удалось выяснить, какие препараты подразумевались в косметико-лечебных средствах, которые, согласно заявлению Н. Рехвиашвили, кроме кеви, получали с помощью аппарата для сухой перегонки. Но, несмотря на это, сам факт многоцелевого применения аппарата еще более повышает его историко-химическое значение. Со стороны историков химии он, безусловно, заслуживает большого внимания не только как чисто химический аппарат, используемый в бытовой практике, но и как оригинальная конструкция, обеспечивающая требования для сухой перегонки. Закапыванием чаши в землю автоматически осуществляется необходимое разделение температурных зон для реакционного и приемного сосудов. Отверстия на дне кувшина также автоматически обеспечивают отделение конечного продукта от исходного сырья. Аппарат очень легко собирается из отдельных сосудов, так что его многократное применение не связано с какими-нибудь затруднениями.

В некотором роде аналоги рачинского аппарата упоминаются в известном сочинении Вахтанга VI (1675-1737) "Книга о приготовлении и химических превращениях". Конечный продукт, образовавшийся в реакционных сосудах этих аппаратов, которые со своей стороны фактически делятся на два типа, точно так же стекает вниз, и соответственно сам процесс в сочинении именуется "Внизнаправленной перегонкой" ("გადაღობა გარეშდა") [6, стр. 76, 218].

Реакционным сосудом этих аппаратов является длиннорлая колба, в перевернутом виде вставленная в специальное отверстие жаровни или в неглубокую, но широкую чашу. Места их соприкосновения вокруг отвер-

тия замазаны глиной, а для предотвращения выпадания исходного сырья из перевернутой колбы, горло последней закупорено женским волосом. Сосуд для приема конечного продукта ставится точно под колбу, а для ведения процесса "внизнаправленной перегонки" разводился огонь вокруг корпуса колбы (в чаше или на дне жаровни) [6, стр. 76-77, 101].

В аппаратах разделение температурных зон реакционного и приемного сосудов обеспечивает горизонтальная перегородка, функции которой выполняет в одном аппарате чаша, а в другом нижняя стенка жаровни.

Земля в качестве разделителя температурных зон, кроме рачинского аппарата, применялась и в европейском производстве ртути. Известный металлург и химик Г. Агрикола (1494-1555) в своем фундаментальном труде "О горном деле и металлургии" [7] довольно детально описывает этот аппарат и приводит его графическое изображение для разных стадий процесса разложения руды (сернистой ртути) и получения ртути. В качестве реакционного сосуда в аппарате используется глиняный тигель, который в перевернутом виде вставляется в чашу цилиндрической формы. Места соприкосновения обоих сосудов замазываются глиной.

Исходное сырье - руда сернистой ртути помещается в тигель и последний плотно закупоривается мхом. Нижняя часть аппарата закапывается в землю, так чтобы приемная чаша полностью оказалась под землей. Над землей, вокруг корпуса тигеля разводится огонь, и руда постепенно разлагается. Более тяжелый продукт - ртуть просачивается в мох и накапливается в приемной чаше [7, стр. 400-401].

Сведения, приводимые в сочинениях Агриколы и Вахтанга, а также этнографическая запись Н. Рехвиашвили, представляют определенный интерес для истории химической техники. Они однозначно указывают на то обстоятельство, что в средневековой химической практике применялась и такая комбинация сосудов, которая предусматривала вертикальное, сверху вниз направленное истечение жидкого конечного продукта; покрытие сосудов землей обеспечивало пониженную температуру в приемном сосуде.

Тбилисский государственный университет
им. Ив. Джавахишвили

Поступило 15.01.2003

პ. კერძაშვილი, შ. სამონია, ღ. ტულუში, რ. ჩაბუნავა

არქის კუპრის მიღების ერთი უძველესი ძაროული წმისის უმსახებ

რეზიუმე

განხილულია ძველქართული ქიმიური ტექნიკის ერთ-ერთი საინტერესო ნიმუში - შმრალი გამობდის აპარატი. ეთნოგრაფული მონაცემების თანახმად ეს აპარატი გამოიყენებოდა საქართველოს ერთ-ერთ მთიან რეგიონში (რაჭაში) არყის კუპრის დასამზადებლად. ამ აპარატში წარმოქმნილი პროდუქტის სარეაქციო ზონიდან გამოყვანა ხორციელდება სარეაქციო ქურქლის ფსკერზე გან-

K. KERESLIDZE, SH. SAMSONIA, D. TUGUSHI, R. CHAGUNAVA

ABOUT ONE OF THE OLDEST GEORGIAN METHOD OF MAKING THE BIRCH

Summary

The present studies one of the most interesting samples of the ancient Georgian techniques - The dry distillation equirement. According to the ethnographic data this equirement was used in one of the mountainous regions of Georgia, namely Racha, to produce tar from birch bark. The substance produced in this distillation equirement was brought out from the reaction zone through the holes in the bottom of the equirement to the vessel berried in the ground, which ensured the necessary temperature.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *ქანანელი*. უსწორო კარაბადინი. ტექსტი გამოსცა ლ. კოტეტიშვილმა. თბ.: საქ. მედ. გამი, 1940.
2. *იადიგარ დაული*. ტექსტი გამოსცა ლ. კოტეტიშვილმა. თბ.: საქ. მედ. გამი, 1938.
3. *Любавин Н. Н.* Техническая химия, т. VI. М.: Университ. типография, 1914.
4. *ნ. რეზვიაშვილი*. ქართული ხალხური მეტალურგია (ეთნოგრაფიული ნარკვევი). თბ.: მეცნიერება, 1964.
5. *Давидова С. Л.* Химия в косметике. М.: Знание, 1990.
6. *ვაბტანგ VI*. წიგნი ზეთების შეზაგებისა და ქიმიისა ქმნის. ტექსტი გამოსცეს თ. ენუკიძემ და ვ. კოკოჩაშვილმა. თბ.: თსუ გამომცემლობა, 1981.
7. *Агрикола Г.* О горном деле и металлургии. М.: Изд. АН СССР, 1962.

შპს 541.128

ნ. შარაშვიდი, ბ. არაშვიდი, ა. ლომიძე

სამრეწველო ორბანული კატალიზის განვითარება საპარტველოში

ცნობილია, რომ კატალიზური პროცესები ფართოდ გავრცელებულია როგორც ბუნებაში, ასევე საზოგადოებრივ წარმოებაში. რასაკვირველია, ბუნებრივი პროცესების კატალიზატორები - ფერმენტები გაცილებით უფრო რბილ პირობებში მუშაობენ, ვიდრე სამრეწველო პროცესების კატალიზატორები. თაქტიურად, ფერმენტები ოთახის ტემპერატურაზე ატარებენ ძალზე რთულ პროცესებს მაღალი ეფექტურობით წნევის გარეშე. მრეწველობაში კატალიზური პროცესები მიმდინარეობს მაღალ ტემპერატურაზე წნევის გამოყენებით. ჩვეულებრივ სამრეწველო კატალიზატორები შეიცავენ ძვირფას კომპონენტებს კეთილშობილი ლითონების სახით, თუმცა არის თანამედროვე კატალიზატორები, რომლებიც იყენებენ ბუნებრივი კატალიზატორების მოდელირების პრინციპებს [1].

საქართველოში სამრეწველო კატალიზის პროცესების გამოყენება ძირითადად უკავშირდება ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნის შექმნას, ასევე კატალიზური პროცესები გამოყენებულია რუსთავეის სააქციო საზოგადოება "აზოტში", თბილისის ცხიმკომბინატში.

ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხანა გათვალისწინებული იყო წელიწადში 4-4,5 მლნ ტონა ნედლი ნავთობის გადასამუშავებლად. აქედან 22-25% ხდებოდა ბენზინური ფრაქციის ე.წ. ნაფტას გამოხდა და შემდგომ მისი რიფორმინგით მაღალოქტანური ბენზინების მიღება. ნავთობგადამამუშავებელ ქარხნებში რიფორმინგი გამოიყენება ასევე წყალბადის წყაროდ, რომელიც თავის მხრივ მოიხმარება ბენზინების, რეაქტიული და დიზელის საწვავების ჰიდროგაწმენდისათვის. კერძოდ, 1 ტონა პირდაპირნახადი ბენზინის კატალიზური რიფორმინგის დროს მიღებული წყალბადი საკმარისია შესაბამისი რაოდენობის რიფორმინგის ნედლეულისა და 2 ტონა ნავთ-დიზელის ფრაქციების ჰიდროგაწმენდისათვის. კატალიზური რიფორმინგის თანამდე პროდუქტებია: საწვავი გაზი, რომელიც შედგება ძირითადად მეთანისა და ეთანისაგან, ასევე გათხევადებული გაზის პროპან-ბუტანის ფრაქცია. თვითონ რიფორმატი წარმოადგენს C_6-C_9 პარაფინულ-ნაფტენურ და არომატულ ნახშირწყალბადებს. უნდა აღინიშნოს, რომ პირველი სამრეწველო დანადგარი პლატინის კატალიზატორზე (პლატფორმინგი) ამუშავდა აშშ-ში 1949 წელს [2].

ყოფილ საბჭოეთა კავშირში კატალიზური რიფორმინგის პროცესის დანერგვა დაიწყო "ВНИИ НЕФТЕХИМ"-ში (პროფ. გ. მასლიანსკი). მისი შრომების საფუძველზე პლატინისა და პოლიმეტალური კატალიზატორების გამოყენებით. კატალიზური რიფორმინგის ძირითადი პროცესია პარაფინების დეჰიდროცკლოზაცია, რის შედეგადაც წარმოიქმნება არომატული ნახშირწყალბადები. მეორე მხრივ პარაფინები განიცდის კრეკინგს პროპანისა და ბუტანის წარმოქმნით, ასევე ხდება ნაწი-



ლობრივ მეთანის მიღებაც. რიფორმინგის ყველაზე მეტად მნიშვნელოვანი რეაქციები, რომლებიც განაპირობებს არომატული ნაწიარწყალბადების წარმოქმნას, ნაფტენებიდან და პარათენებიდან, მიმდინარეობს სითბოს შთანთქმის საფუძველზე. ჰიდროკრეკინგისა და ჰიდროგენოლიზის რეაქციები ენთალპიურია. რიფორმინგის ჩატარების ტემპერატურული ინტერვალია $470-500^{\circ}\text{C}$ ჩვეულებრივ თანამედროვე დანადგარებში სამუშაო წნევა არ აღემატება $1,5-2\text{ მპა}$ -ს. ფაქტიურად რიფორმინგის საფუძველზე ბენზინური ფრაქციის ოქტანური რიცხვის გაზრდა დამოკიდებულია ამ პროცესში მიღებული მაღალოქტანური არომატული ნაწიარწყალბადების (ბენზოლი, ტოლუოლი, ქსილოლები) შემცველობის მომატებაზე. ძალიან დიდი მნიშვნელობა აქვს რიფორმინგის პროცესისათვის კატალიზატორების შერჩევას. თუ თავდაპირველად გამოყენებული იყო პლატინის კატალიზატორები, შემდგომში უფრო მეტი გამოყენება ჰპოვა პოლიმეტალურმა და მათმა ქლორირებულმა კატალიზატორებმა. ბენზინის გასაკეთილშობილებლად რიფორმინგის ნედლეულად გამოიყენება უფრო ფართო ფრაქციები $60-180^{\circ}\text{C}$, მაშინ როდესაც ინდივიდუალური არომატული ნაწიარწყალბადების მისაღებად გამოიყენება უფრო ვიწრო ფრაქციები $60-85^{\circ}\text{C}$ ბენზოლის წარმოებისათვის, $85-105^{\circ}\text{C}$ - ტოლუოლის, $105-140^{\circ}\text{C}$ - ქსილოლების მისაღებად. თანამედროვე დანადგარებზე რიფორმინგის წინ ნედლეული ექვემდებარება ჰიდროგაწმენდას და გამოორთქვლას. ამ დროს ხდება ნედლეულის გასუფთავება გოგირდოვანი, აზოტოვანი ნაერთებისაგან, ასევე წყლისა და სხვა მინარეებისაგან. უნდა აღინიშნოს, რომ ქართველი მეცნიერები ამ ქარხნის მუშაობის კატალიზური პროცესების დახვეწაში თითქმის არ მონაწილეობდნენ, ვინაიდან ამის უფლება მხოლოდ დარგობრივი საკავშირო ინსტიტუტების ნებართვის შემდეგ იყო შესაძლებელი.

რასაკვირველია, აკად. ქრ. არეშიძის თაოსნობით მიმდინარეობდა სისტემატური კვლევითი სამუშაო საქართველოს ნავთობების ფრაქციების გაკეთილშობილების მიზნით, ასევე გოგირდოვანული ნაწარმების გარდაქმნების დარგში, მაგრამ მათ მსხვილტონაჟიან წარმოებაში გამოყენება ვერ ჰპოვეს [3].

ამჟამად ქვეყანაში შექმნილი ახალი ეკონომიკური ურთიერთობების გამო ფაქტიურად შეწყვეტილია ბათუმის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნის მუშაობა მთლიანი ციკლით, შესაბამისად, არც კატალიზური პროცესებია გამოყენებული.

თბილისის ცხიკომბინატში მარგარინის წარმოებისათვის გამოყენებული იყო ძვირფასი ლითონების შემცველი კატალიზატორი, რომელიც ახდენდა თხევადი (მცენარეული ზეთების) ცხიმების ჰიდრირებას მყარი პროდუქტის წარმოქმნით. პროცესი წყვეტილი იყო და გამოყენებული კატალიზატორის მოსაშორებლად აუცილებელი იყო ფილტრ-წნებების საამქროს არსებობა საბოლოო პროდუქტის გასუფთავების მიზნით. ქრ. არეშიძემ გ. ჩივაძესთან ერთად შეიმუშავა ახალი მეთოდი, რომელიც თხევადი ცხიმების ჰიდრირების წყვეტილ პროცესს უწყვეტ პროცესად ქმნის. ჰეტეროგენური კატალიზატორი შეიცავდა ნიკელს და სპილენძს და მუდმივი წყალბადის ატმოსფეროში ხანგრძლივი მოქმედებით ხასიათდებოდა, ამასთან არც ფილტრ-წნებების საამქრო იყო საჭირო. გარდა ამისა, ახალი კატალიზატორის გამოყენება იძლეოდა ძვირფასი ლითონების დიდ ეკონომიას. მეთოდი აპრობირებულია თბილისის ცხიკომბინატში [4].

რუსთავის სს "აზოტში" ცელოპექსანონის საამქროში ხდებოდა ფენოლის ჰიდრირება ძვირფასი ლითონის შემცველ კატალიზატორზე. ქრ. არეშიძემ თანამ-

შრომლებთან ერთად შეიმუშავა ახალი ცეკლოლითური კატალიზატორი ფენოლის ჰიდრირებისათვის. ამ კატალიზატორის მოშხადება არ იწვევს გარემოს გაუქუჩიანებას და არ საჭიროებს პრომოტირებას ნატრიუმის შემცველი ნაერთების გამოყენებით. საამქროში ფენოლის პირდაპირი ჰიდრირების დროს ხდება თანამდე პროდუქტის ციკლოპექსანოლის მიღებაც, რომელიც სხვა კუბურ ნაარჩენებთან ერთად არ გამოიყენება ქიმიური მოხნებისათვის.

ა. დოლიძემ თანამშრომლებთან ერთად შეიმუშავა [5] ციკლოპექსანოლის დეჰიდრატაცია-იზომერისაციის ერთსტადიანი მეთოდი, რომლის შედეგაც მიიღება ძვირფასი პროდუქტი - მეთილციკლოპენტენების ნარევი. ეს უკანასკნელი კი გამოიყენება ბიოლოგიურად აქტიური პრეპარატების, სამკურნალო საშუალებების, თანამედროვე პესტიციდების და სხვათა მისაღებად. ამ პროცესში გამოყენებულია ბუნებრივი კლინობტილოლითის კატალიზატორი, რომელიც მოდიფიცირებულია რკინის იონებით. მეთოდი აზოტის მრეწველობის საკავშირო ინსტიტუტთან ერთად აპრობირებულია რუსთავეის ქიმიკომბინატში.

ორგანული კატალიზური პროცესების გამოყენება ძალზე მრავალფეროვანია და მოიცავს ადამიანის ყოფა-ცხოვრების სხვადასხვა სფეროებს, საქართველოში ჯერაც სათანადოდ არ არის განვითარებული ქიმიური და ნავთობქიმიური მრეწველობა, რაც გარკვეულწილად ზღუდავს ქართველ მეცნიერთა კვლევითი სამუშაოების წარმოების აღნიშნულ სფეროში.

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

შემოსულია 03.11.2002

Н. Г. КАРКАШАДЗЕ, Г. Х. АРЕШИДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА В ГРУЗИИ

Резюме

Развитие промышленного органического катализа в Грузии в основном связывается с функционированием нефтеперерабатывающего завода г. Батуми, АО "АЗОТ" г. Рустави и жиркомбината г. Тбилиси. Обсуждается роль грузинских ученых в разработке каталитических технологий.

N. KARKASHADZE, G. ARESHIDZE, A. DOLIDZE

DEVELOPMENT OF INDUSTRIAL ORGANIC CATALYSIS IN GEORGIA

Summary

The development of industrial organic catalysis in Georgia is considered. The development of industrial catalysis processes is mainly based on functioning of the Batumi oil refining factory, Rustavi joint-stock company "AZO-

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Шелдон Р. А.* ЖРХО им. Менделеева, 2000 (2), т. XLIV, стр.9-19.
2. Справочник нефтехимика Л.: Химия, 1978, 592стр.
3. *Арешидзе Х. И.* Исследования в области химии нефти. Тбилиси: Мецниереба, 1980, 232стр.
4. *Чивадзе Г. О.* Природные алумосиликаты Грузии в качестве катализаторов и носителей в органических реакциях. Тбилиси: Мецниереба, 1990, 213 стр.
5. А. С. СССР, 1638976, 1990 (А. В. Долидзе, Г. В. Цицишвили, М. В. Коданашвили, Г. И. Баларждишвили, Л. Т. Татишвили, З. Я. Кервалишвили, П. И. Караулашвили). Способ получения метилциклопентенов.

აქოლოზია

თ. ტავმანიძე

სამრეწველო ნარჩენების ბაზაზე მიღებული აქტიური ნახშირების სტრუქტურული თვისებების შესწავლა

მრავალი საწარმოო ტექნოლოგიური და გარემოსდაცვითი პროცესი მოითხოვს აქტიური ნახშირის გამოყენებას (ოქროს წარმოება, ღვინისა და კონიაკის, უალკოჰოლო სასმელების წარმოება, სასმელი წყლის გაწმენდა, სამედიცინო სფერო, გამონაბოლქვებისა და ჩამდინარე წყლების გაწმენდა). აქტიური ნახშირების შემოტანა საქართველოში ხდება სხვადასხვა ქვეყნიებიდან, მაშინ როცა ქვეყანაში არსებობს იაფფასიანი თხილისა და კაკლის ნარჩენები, რომლიდანაც შეიძლება მიღებული იქნას ეკოლოგიურად სუფთა აქტიური ნახშირი განვითარებული მიკროფორებით.

დღესდღეობით საქართველოში მოქმედი სხვადასხვა ფირმების სასაწყობო მეურნეობებში დაგროვდა 150 ათას ტონაზე მეტი თხილისა და კაკლის ნაქუჭი, რომლებიც ვერაფრით გამოიყენება ვერ პოულობენ. ლაბორატორიულ-ექსპერიმენტული ცდებით დავადგინეთ, რომ 1 კგ თხილისა და კაკლის ნაქუჭისაგან მიიღება 0,2 კგ მაღალი ხარისხის ეკოლოგიურად სუფთა აქტიური ნახშირი განვითარებული მიკროფორებით. საქართველოში მოქმედი საწარმოები (ოქროს წარმოება, სამედიცინო სფერო, ღვინისა და კონიაკის ქარხნები) დღეისათვის საჭიროებენ წელიწადში სულ მცირე 40 ტონა ასეთ ნახშირს. ამასთან სასმელი წყლის, ჩამდინარე წყლისა და გამონაბოლქვების გაწმენდაში აქტიური ნახშირების გამოყენების პერსპექტივები საქართველოში უდიდესია.

ჩვენს მიერ აქტიური ნახშირის მიღება მოხდა სპეციალურ საცდელ დანადგარში, რომელიც აწყობილია გარემოს დაცვის ინსტიტუტის საწარმოო უბანზე. ამ დანადგარის სქემაში ორი ძირითადი კომპონენტია: ნახშირის გამოსაწევი მბრუნავი ღუმელი და გადახურებული წყლის ორთქლის ქვაბი, რომელიც ახდენს მიღებული ნახშირის აქტივაციას. ღუმელის შიდა არეში იტვირთება ნედლეული, ღუმელის ბრუნვა რევერსულია, ბრუნვის სიჩქარეა 1,5-2 ბრ/წუთში, გამოწვის ტემპერატურაა 900 °C, გამოწვის პროცესი მთავრდება 1 საათში, აქტივაციას სჭირდება გადახურებული წყლის ორთქლის ნაკადი 1 საათის განმავლობაში. ღუმელის წარმადობა არის 10 კგ/სთ-ში.

ნარჩენების ბაზაზე მიღებული აქტიური ნახშირების ფიზიკური მახასიათებლები შესწავლილია სახელმწიფო სტანდარტების შესაბამისად [1]. ცხრ. 1 მოცემულია სახელმწიფო სტანდარტებით განსაზღვრული აქტიური ნახშირების ზოგიერთი ფიზიკური მახასიათებლები.

როგორც ცხრ. 1-დან ჩანს, სამრეწველო ნარჩენების ბაზაზე მიღებული აქტიური ნახშირების ფიზიკური მახასიათებლები ერთმანეთთან ახლოს არის, და ისინი თითქმის ერთნაირი ფიზიკური თვისებებით ხასიათდებიან, ვინაიდან მათი მიღების ტექნოლოგია ერთნაირია.



მიღებული აქტიური ნახშირების აღსორბციული უნარის დასახასიათებლად ჩვენს მიერ ექსიკატორული მეთოდით ექსპერიმენტულად შესწავლილი იქნა ბენზოლისა და წყლის ორთქლის აღსორბცია. ცდებისათვის გამოიყენებოდა სამრეწველო ნარჩენებიდან მიღებული აქტიური ნახშირები, რომელთა მარცვლის ზომა იყო 1-2 მმ. აღსორბციის შესწავლის წინ მუდმივ წონამდე დაყვანილ ბიუქსებში მოვათავსეთ 1-1,5 გრ რაოდენობის ნიმუშები, შევდგით თერმოსტატში, ტემპერატურა მივიყვანეთ ჯერ 100°C-მდე, შემდეგ უკვე თავახდელი ბიუქსები 2500C-ზე გავაცხელეთ 3 საათის განმავლობაში. ამის შემდეგ ნიმუშები გავაციეთ და მოვათავსეთ ბენზოლიან ექსიკატორში 100 საათის განმავლობაში. შესაბამისად გავაკეთეთ წყლის ორთქლის აღსორბციაც. ჩავატარეთ ორი პარალელური ცდა. პარალელური ცდების მონაცემებს შორის დასაშვები განსხვავება არ აღემატება 2%-ს. ბენზოლისა და წყლის ორთქლის აღსორბციის მონაცემები მოყვანილია ცხრ. 2-ში.

ცხრილი 1

ნარჩენების ბაზაზე მიღებული აქტიური ნახშირების ფიზიკური მახასიათებლები

მეორადი ნედლეულის სახეობა, რომლისგანაც მიიღება აქტიური ნახშირი	სიმკვრივე, გ/სმ ³	სინესტე, %	ნაცრიანობა, %	ზედართი ზედაპირი, მ ² /გ
კაკლის ნაჭუჭი	2,1	8,5	9,5	1400
თხილის ნაჭუჭი	2,05	8,0	9,8	1000
ნუშის ნაჭუჭი	2,2	9,8	9,8	1050
ატმის კურკის ნაჭუჭი	2,2	8,2	9,2	1200

ცხრილი 2

სამრეწველო ნარჩენების ბაზაზე მიღებული აქტიური ნახშირების აღსორბცია ბენზოლისა და წყლის ორთქლის მიმართ

№	მეორადი ნედლეულის სახეობა, რომლისგანაც მიიღება აქტიური ნახშირი	ბენზოლის აღსორბცია, P/P ₀ =1		წყლის ორთქლის აღსორბცია, P/P ₀ =0,4		ბენზოლის საშუალო აღსორბცია	წყლის ორთქლის საშუალო აღსორბცია
		მმოლ/გ	სმ ³ /გ	მმოლ/გ	სმ ³ /გ		
1	კაკალი	9,51	0,171	2,70	0,049	0,173	0,048
		9,67	0,174	2,56	0,046		
2	კაკალი	21,87	0,394	3,17	0,057	0,391	0,060
		21,48	0,387	3,48	0,063		
3	თხილი	8,24	0,148	3,54	0,064	0,153	0,067
		8,76	0,158	3,83	0,069		
4	ეტალონი NaX	17,65	0,318	15,90	0,286	0,318	0,286
5	ეტალონი ქოქოსის კაკლიდან მიღებული აქტიური ნახშირი	14,2	0,256	3,2	0,057	0,256	0,057

როგორც ცხრ. 2-დან ჩანს, ექსიკატორული მეთოდით განსაზღვრული ნარჩენებიდან მიღებული აქტიური ნახშირების სორბციული თვისებები იმდევთრად არ განსხვავდება ერთმანეთისაგან, გამონაკლის წარმოადგენს კაკლის 2 ნიმუში, რომლის აქტივაცია წყლის ორთქლის არეში 900 C-ზე

მიმდინარეობდა დამატებით კიდევ 2 საათი, მაშინ როცა სხვა ნიმუშების აქტივაცია მხოლოდ 1 საათი მიმდინარეობდა. ეს გარემოება მიუთითებს იმაზე, რომ სორბციული ტევადობის გასაზრდელად აუცილებელია აქტივაციის რეჟიმის დაცვა და გამომწვარი ნაწილის აქტივაცია წყლის ორთქლით არა 1 სთ, არამედ 3 საათი. ამ პირობებში მიღებული კაკლის №2 ნიმუშის ადსორბციული უნარი ბენზოლსა და წყლის ორთქლის მიმართ ძალიან მაღალია და უტოლდება ლიტერატურიდან [2] ცნობილ საუკეთესო ფორიანობის მქონე აქტიური ნაწირების სორბციულ სიდიდეებს, კერძოდ კაკლისაგან მიღებულ აქტიურ ნაწირზე ბენზოლის ადსორბცია 21,6 მმოლ/გრ-ს შეადგენს, ხოლო წყლის ორთქლის ადსორბცია კი არის 3,3 მმოლ/გრ. მიღებული აქტიური ნაწირების დიდი სორბციული ტევადობა განაპირობებს მათ წარმატებით გამოყენებას ადსორბციულ და გამწმენდ პროცესებში.

აქტიური ნაწირების მიღების ტექნოლოგიური პროცესი პრაქტიკულად გარემოზე არ ახდენს მავნე ზემოქმედებას. ჩვენს მიერ მიღებული აქტიური ნაწირების ფიზიკური მახასიათებლები და ადსორბციული სიდიდეები საესეებით აკმაყოფილებს აქტიურ ნაწირებზე წაყენებულ მოთხოვნებს. საქართველოში მათ მიღებასა და გამოყენებას გააჩნია არა მარტო ეკონომიური, არამედ დიდი ეკოლოგიური ფუნქცია.

სამუშაო შესრულებულია გარემოს დაცვის ინსტიტუტის კომპლექსურ ბიოქიმიურ ლაბორატორიაში.

გარემოს დაცვის ინსტიტუტი

შემოსულია 10.02.2003

Т. Г. ЧАВЧАНИДЗЕ

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ НА БАЗЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Резюме

Изучены свойства активных углей, полученных на базе промышленных отходов, определены их адсорбционные свойства по отношению к бензолу и водяному пару. Установлено, что физические характеристики активных углей, полученных из вторичного сырья на пробной установке, при равных условиях их получения и активации, почти не отличаются друг от друга. Однако активный уголь, полученный при максимальной активации, характеризуется высокой адсорбционной способностью и аналогичен наилучшим по свойствам активным углям, известным из литературы.



THE STUDY OF ADSORPTION QUALITIES OF ACTIVE COALS RECEIVED ON THE BASIS OF INDUSTRIAL WASTE

Summary

We have studied properties of active coals received on the basis of industrial waste. Their adsorption properties towards benzol and water vapours were determined. It has been stated that physical properties of active coals received from secondary raw materials did not almost differ from one another under similar conditions of their production and activation. Only adsorption properties of active coals received at a maximum activation are high and equal to those reported in literature.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. ГОСТ 12596-67; ГОСТ 125997-67.
2. *Хартмут Кинле, Эрих Бадер.* Активные угли и их промышленное применение. Л.: Химия, 1984.
3. *Дубинин М. М.* Адсорбция и пористость. М., 1972.



UDC 541.183.5

V. TSITSISHVILI, N. DOLABERIDZE, M. ALELISHVILI,
M. NIJARADZE, N. MIRDZVELI

**ECOLOGICALLY ACCEPTABLE MODIFICATIONS
OF NATURAL ZEOLITES AND THEIR APPLICATION
IN PLANT GROWTH
1. ION EXCHANGE PROPERTIES**

Several investigations of the use of natural zeolites in agriculture carried out in recent years showed that the addition of zeolite-containing rocks to soil can improve plant nutrient availability [1, 2]. Zeolite may act as a soil amendment, improving the inherent soil fertility, or as an ecologically acceptable natural fertilizer, providing nutrients to the soil solution [2]. The fertility potential can be increased by combination of natural zeolites with ammonia and potassium fertilizers or by application of zeolite modifications exchanged with K^+ and NH_4^+ . In combination with the mineral fertilizers zeolites are used as a reservoir for N and K, the enriched modifications immediately act as slow-release K and N fertilizers, in both cases the application of zeolites is ecologically acceptable.

The aim of our work was to prepare modified forms of the Georgian natural zeolites, namely clinoptilolite from the Dzegvi deposit, Saskhor-Dzegvi plot (Ct-SD), phillipsite from the Shukhuti deposit (Ph-Sh), and analcime from the Gelati deposit (An-Ge), with the highest content of the said nutrients, as well as to study their several properties.

Preparation of K^+ - and NH_4^+ -enriched modifications of natural zeolites was carried out in a aqueous 2N solutions as described in our recent works [3, 4]. Total ion exchange capacity E_1 measured in static conditions as compared with sorption and structural characteristics for the aforesaid zeolites is given in the following Table 1.

Table 1

Ion exchange and water sorption capacity of zeolite modifications

Sample	E_1 , mequiv/g	Water sorption capacity, sm^3/g	Framework density, T/nm^3
Ct-SD	1.77	0.119	17.1
Ph-Sh	3.23	0.141	15.8
An-Ge	3.17	0.082	18.6

The next step of our research was to study the ion exchange capacity of aforesaid zeolites for comparatively large cations of K^+ and NH_4^+ . Penetration of K^+ and NH_4^+ into the zeolite intracrystalline structure changes the initial distribution of cations due to their different ion exchange mobility. K^+ and Na^+ cations are characterized by higher mobility in comparison with the

NH_4^+ cation carrying the same charge, as well as in comparison with Ca^{2+} and Mg^{2+} cations carrying a double charge. Penetration of K^+ and NH_4^+ into the phillipsite crystalline structure results in total displacement of the Na^+ cations, but Ca^{2+} and Mg^{2+} cations still remain in the crystalline lattice. Their exchange degree with the NH_4^+ cation is 67% and 58%, and with the K^+ cation is 58% and 50% for Ca^{2+} and Mg^{2+} , correspondingly. High selectivity of phillipsite towards the NH_4^+ cation (series I) as well as high selectivity of clinoptilolite towards the K^+ (series II) have been proved by the following selectivity series:

I (NH_4^+) Ph-Sh > Ct-SD > An-Ge;

II (K^+) Ct-SD > Ph-Sh > An-Ge.

Based on the results of the chemical analysis for the prepared samples, K^+ and NH_4^+ content and corresponding ion exchange capacities have been calculated and compared with the experimental data on water content (Table 2).

Table 2

K^+ , NH_4^+ , and water content in zeolite modifications

Sample	Cation content, g/100 g	Exchange capacity, mequiv/g	Water content, cm^3/g
KCt-SD	6.24	1.60	0.06
KPh-Sh	5.80	1.48	0.08
KAn-Ge	4.29	1.11	0.02
NH_4^+			
$\text{NH}_4\text{Ct-SD}$	2.70	1.50	0.03
$\text{NH}_4\text{Ph-Sh}$	3.96	2.20	0.07
$\text{NH}_4\text{An-Ge}$	2.16	1.20	0.01

Data given in Table 2 testify the high content of nutrient elements in zeolite modifications, so their introduction into the soil can have nearly the same effect as mineral fertilizers. It is important that the prepared modifications are characterized by water adsorption capacity at a significant level. It means that zeolite particles can act as a reservoir for moisture excluding evaporation of water and its transfer to lower strata due to filtration. Such effect is rather important for sandy soils with low water immobilization capacity usual for conditions of Eastern Georgia.

**ეკოლოგიურად მისაღები ცეოლითური მოდიფიკაციები
და მათი გამოყენება მემცენარეობაში
1. იონიშორცვლითი თვისებები**

რ ე ზ ი უ მ ე

შესწავლილია საქართველოს ბუნებრივი ცეოლითების კლინობტილოლიტის, ფილიფსიტის, ანალციმის იონშიორცვლითი თვისებები NH_4^+ და K^+ კათიონების მიმართ. მოშზადებულია კლინობტილოლიტის, ფილიფსიტის და ანალციმის ამონიუმიანი და კალიუმიანი მოდიფიკაციები. ქიმიური ანალიზის შედეგების საფუძველზე გამოთვლილია საკვლევი ნიშუშების იონშიორცვლითი ტევადობები, ნაჩვენებია მათში მცენარისათვის აუცილებელი მკვებავი ელემენტების NH_4^+ -ის, K^+ -ის და წყლის შემცველობა და მათი მემცენარეობაში გამოყენების შესაძლებლობა ეკოლოგიურად მისაღები სასუქების სახით.

**В. Г. ЦИЦИШВИЛИ, Н. М. ДОЛАБЕРИДЗЕ, М. В. АЛЕЛИШВИЛИ,
М. О. НИЖАРАДЗЕ, Н. А. МИРДЗВЕЛИ**

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ ПРИЕМЛЕМЫЕ МОДИФИКАЦИИ
ЦЕОЛИТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В РАСТЕНИЕВОДСТВЕ
1. ИОННООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА**

Р е з ю м е

По отношению к катионам NH_4^+ и K^+ изучены ионообменные свойства для природных цеолитов Грузии - клиноптилолита, филлипсита и анальцима. Приготовлены аммонийные и калиевые модификации клиноптилолита, филлипсита и анальцима. На основе данных химического анализа полученных образцов рассчитаны ионообменные емкости, установлено содержание необходимых для питания растений элементов (аммония, калия) и воды, а также возможность их применения в растениеводстве в качестве экологически приемлемых удобрений.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Ming D. W., Allen R. E.* In: Natural Zeolites for the Third Millenium (C. Collela and F. A. Mumpton, eds), Napoly: De Frede Editore, 2000, pp.417-426.
2. *Buondomno A., Colella C., Coppola M., de'Gennaro M., Langella A.* In: Natural Zeolites for the Third Millenium (C. Collela and F. A. Mumpton, eds), Napoly: De Frede Editore, 2000, pp.449-458.
3. *Долабериძე Н. М., Цицишვილი В. Г., Нижараძე М. О., Алелишვილი М. В.* Известия АН Грузии, сер. хим., 2001, Т. 27, 1-2, с. 87-92.
4. *Tsitsishvili V., Dolaberidze N., Alelishvili M., Nijaradze M., Mirdzveli N.* Ammonia-enriched form of natural analcime and its application in plant growth. Proc. Georgian Acad. Sci., 2002, v.28, pp.265-269.



Н. А. ДЖАНДЖГАВА, Г. П. ЦИЦКАЛАДЗЕ,
Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, М. А. КАРДАВА

АЗОТ - ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЙ КЛИНОПТИЛОЛИТ - НОВОЕ УДОБРЕНИЕ ПРОЛОНГИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ

Основными элементами питания растений, как известно, являются азот, калий и фосфор, которые имеются в почве или вносятся в нее в виде минеральных удобрений. В настоящее время в практике растениеводства широко используются природные цеолиты осадочного происхождения, как в качестве компонентов субстратов для тепличных хозяйств, так и основы для приготовления удобрений, используемых в полевых условиях [1].

Так как цеолиты относятся к группе катионообменников, то их насыщение катионами аммония или калия не представляет труда, однако этот процесс осложнен в отношении фосфора, который в соответствующих солях находится в составе анионного кислотного остатка. Эта задача была решена различными путями.

Нами еще в 1983 г. предложены два метода обогащения фосфором природных цеолитов, а именно клиноптилолитсодержащего туфа [2, 3]. Первый метод заключается в том, что предварительно активированный цеолит обрабатывается фосфорсодержащим раствором, полученным разложением фосфатных руд 1-6%-ным раствором азотной кислоты. Недостатком этого способа является невысокое содержание цитратнорастворимого фосфора в получаемом удобрении (до 8%). Более совершенные удобрения получены вторым способом, где в качестве исходного материала используется клиноптилолитсодержащая порода, содержащая от 8 до 60% карбоната кальция. В результате обработки цеолита фосфор-азотнокислыми растворами последние входят в реакцию с карбонатом кальция с образованием цитратнорастворимого фосфата кальция, который отлагается в порах цеолитовой фазы туфа. В этом случае имеется возможность получить материал, содержащий до 75% цитратнорастворимого фосфата кальция.

В работе [4] предложен метод получения нового анионообменника на основе синтетических цеолитов типа А, X. и Y. Метод заключается в сплавлении цеолита с дигидрофосфатом аммония при температуре 230⁰С в течение 24 часов. Полученный продукт промывался дистиллированной водой для удаления не вступивших в реакцию фосфатов. Фосфорсодержащий алюмосиликат не теряет цеолитную структуру, но приобретает анионообменную способность за счет образования новой фазы.

Нами был приготовлен клиноптилолит, обогащенный фосфором, по методике, предложенной в работе [4]. Для этого клиноптилолитсодержащий туф месторождения Дзегви (Восточная Грузия), с содержанием

основного минерала в пределах 75-85%, смешивался с дигидрофосфатом аммония в соотношении 1:1 и сплавлялся при температуре 250 °С без перемешивания, в течение 25 часов. Полученный материал имеет розовый цвет, негигроскопичен, характеризуется оптической однородностью и механической прочностью.

Полученный нами материал сохраняет структуру, характерную для цеолита, а также содержит в виде обменных ионов аммоний, калий и фосфат. Катионный состав использованного клиноптилолита, в основном, представлен катионами кальция, натрия и калия.

Ранее этот материал нами был использован с положительным эффектом в качестве удобрения при выращивании чеснока [5]. Известно, что применение минеральных удобрений в растениеводстве требует в процессе выращивания растений его ежегодного, а в некоторых случаях и два раза в год, внесения в почву, из-за больших потерь в связи с их выносом грунтовыми водами.

Цель настоящего исследования выявить эффект последствия предложенного нами удобрения в последующие, после внесения их в почву, годы - в нашем случае на второй год эксперимента. Тестовыми культурами служили представители семейства лилейных - луковые растения: лук репчатый (*Allium cepa* L) и чеснок (*Allium sativum* L). Посев обеих культур осуществлялся путем высаживания в почву севка (зубков).

Эксперимент проводился в полевых условиях, в фермерском хозяйстве села Цаиши Зугдидского района (Западная Грузия). Почва подзолистая с низким содержанием гумуса.

Опыты проводились в шести вариантах, в четырех повторностях для каждой культуры, на делянках площадью 10 м² (всего 48 делянок). Первый вариант - чистая почва (абсолютный фон), второй вариант - почва, обогащенная минеральными удобрениями из расчета N₆₀P₈₀K₅₀ кг/га для лука и N₇₀P₈₀K₆₀ кг/га - для чеснока. Оба варианта служили объектами сравнения.

Третий - шестой варианты - в почву вносились только азот-фосфоросодержащие клиноптилолиты, из расчета соответственно 10, 15, 20 и 25 т/га.

Перед посевом лука и чеснока в почву вспашкой вручную вносились минеральные удобрения (второй вариант) и мелкоизмельченный аммоний - фосфорообогащенная форма клиноптилолитсодержащего туфа (третий - шестой вариант). Эти удобрения вносились в делянки только в первый год эксперимента (2001 год). На второй год (2002) посев луковичных культур осуществлялся на тех же делянках без использования удобрений (за исключением второго варианта), т.е. опыт ставил целью выявление эффекта последствия.

В эксперименте использовались следующие сорта луковичных культур: репчатый лук, сорт "Ванский местный" - полуострый, районирован для Зугдидской зоны, вес севка 1,3-1,4 г, на каждый м² высевалось 50 севков. В двухлетнем эксперименте использовался именно этот сорт репчатого лука.

В 2001 году посев севок осуществлялся 19 марта, сбор луковиц лука - 4 июля, длительность эксперимента - 146 дней.

В 2002 году посев севок лука производился 4 февраля, сбор - 7 июля, длительность эксперимента 151 день.

В первый год эксперимента (2001) для посева использовался чеснок сорта "Имеретинский местный", нестрелкующий, озимый, с мелкими простыми зубками. Посев производился (50 зубков на m^2) 22 ноября 2000 года, сбор луковиц - 29 мая 2001 года. Продолжительность эксперимента - 189 дней.

На второй год эксперимента (2002) для посева использовался чеснок сорта "Полет" - стрелкующий, озимый, с крупными зубками (средний вес зубка 4-4,1 г). Посев зубков осуществлялся 9 декабря 2001 года, сбор луковиц чеснока - 2 июня 2002 года, продолжительность эксперимента составляла 206 дней.

Размещение посадочного материала - рядовой посев, расстояние между лунками - 10 см, между рядами - 20 см.

В нашем эксперименте мы ограничивались изучением действия и последствия азот-фосфорсодержащего клиноптилолита, внесенного в почву на урожайность луковичных культур за период 2001-2002 годов и на некоторые биометрические показатели луковиц как репчатого лука, так и чеснока.

В табл. 1 приведены усредненные результаты урожайности этих культур из четырех повторностей для каждого варианта в пересчете на ц/га, а также сравнительные индексы урожайности (СИУ) в % по отношению к урожайности, соответственно лука и чеснока, выращенного в первом и втором вариантах [5]. Все цифровые результаты были подвергнуты математико-статистической обработке с определением наименьшей существенной разницы ($НСР_{0,5}$) и относительной точности опыта ($S\bar{x}\%$) [7].

Из анализа данных, приведенных в табл. 1, следует, что урожайность обеих культур соответствует средней урожайности этих растений, выращиваемых на территории бывшего Советского Союза, а в случае чеснока даже несколько превышают ее [8, 9]. Значительная разница в урожайности чеснока по годам (2001 и 2002 гг.) вызвана тем, что в 2002 году был высеян другой сорт, для которого характерен более крупный севок (зубок), дающий больший урожай, чем мелкий [9].

Во второй год опыта, по сравнению с первым годом эксперимента, влияние обычных минеральных удобрений на урожайность чеснока ослаблено.

Однако воздействие азот-фосфорсодержащего клиноптилолита на урожайность чеснока во второй год эксперимента несколько возрастает по сравнению с первым годом. Так наивысшая урожайность чеснока в 2001 году имеет место при внесении в почву модифицированного клиноптилолита в количестве $2 \text{ кг}/m^2$ (из расчета 20 т/га) и превышает воздействие минеральных удобрений на 12%, во второй год этот эффект возрастает до 31%.

Влияние азот-фосфорсодержащего клиноптилолита (NH_4^+PK_2), внесенного в почву, на урожайность (средняя по четырем повторностям каждого варианта) репчатого лука и чеснока в ц/га за 2001-2002 годы

№	Вариант	Лук репчатый, сорт "Ванский местный"						Чеснок, сорт "Императорский местный"			Чеснок, сорт "Ванский местный"		
		2001 г.			2002 г.			2001 г.			2002 г.		
		средняя урожайность	СНУ % по отношению к первому варианту	СНУ % по отношению ко второму варианту	средняя урожайность	СНУ % по отношению к первому варианту	СНУ % по отношению ко второму варианту	средняя урожайность	СНУ % по отношению к первому варианту	СНУ % по отношению ко второму варианту	средняя урожайность	СНУ % по отношению к первому варианту	СНУ % по отношению ко второму варианту
1	Почва без удобрений (абс. фон)	205,4	-	6,5	197,9	-	-9,1	65,0	-	12,2	160,1	-	-8,0
2	Почва с минеральными удобрениями	192,8	-6,1	-	217,8	10,1	-	74,0	13,8	-	175,8	9,8	-
3	Почва + NH_4^+PK_2 10 т/га	205,5	9,3	16,9	252,8	27,7	16,1	78,0	20,0	5,4	217,9	36,1	23,9
4	Почва + NH_4^+PK_2 15 т/га	224,4	9,3	16,4	239,4	21,0	9,96	76,0	16,9	2,7	232,9	45,5	32,5
5	Почва + NH_4^+PK_2 20 т/га	229,8	11,9	19,2	248,1	25,7	14,2	83,0	27,7	12,2	229,5	43,3	30,5
6	Почва + NH_4^+PK_2 25 т/га	220,6	7,4	14,6	245,4	24,6	12,8	80,3	23,5	8,5	195,4	22,1	11,2
		НСР _{0,5} = 9,2 ц/га; SR% = 1,4			НСР _{0,5} = 10,6 ц/га; SR% = 1,6			НСР _{0,5} = 4,9 ц/га; SR% = 0,85			НСР _{0,5} = 6,3 ц/га; SR% = 1,1		

Минеральные удобрения для репчатого лука использовались из расчета $\text{N}_{60}\text{P}_{30}\text{K}_{30}$ кг/га; для чеснока - из расчета $\text{N}_{10}\text{P}_{30}\text{K}_{60}$ кг/га.

Влияние азот-фосфорсодержащего клиноптилолита (NH_4PK_2), внесенного в почву, на некоторые биометрические показатели лука-порея и чеснока, выращенных в период 2001-2002 г.



№	Вариант	Лук репчатый, сорт "Ванский местный"										Чеснок, сорт "Полюс"				
		2001 г.					2002 г.					2002 г.				
		Средний вес луковицы, г	Длина луковицы, см	Ширина луковицы, см	Объем луковицы, см ³	Индекс формы луковицы	Средний вес луковицы, г	Длина луковицы, см	Ширина луковицы, см	Объем луковицы, см ³	Индекс формы луковицы	Средний вес луковицы, г	Длина луковицы, см	Ширина луковицы, см	Объем луковицы, см ³	Индекс формы луковицы
1	Почва без удобрений (абс. фон)	41,1	2,5	3,5	8,7	1,40	39,5	2,5	3,3	8,4	1,32	32,2	1,7	3,1	5,3	1,82
2	Почва с мин. удобрениями	42,3	2,6	3,6	9,4	1,38	43,6	2,7	3,7	10,0	1,37	35,1	1,9	3,4	6,4	1,78
3	Почва + NH_4PK_2 10 г/га	47,6	3,0	4,0	12,0	1,34	50,4	3,1	4,3	13,2	1,38	43,6	2,3	4,2	9,7	1,82
4	Почва + NH_4PK_2 15 г/га	42,4	2,6	3,6	9,3	1,38	47,8	3,0	4,1	12,2	1,36	46,6	2,5	4,5	11,2	1,8
5	Почва + NH_4PK_2 20 г/га	46,4	2,9	3,9	11,4	1,34	49,7	3,1	4,2	13,1	1,35	42,3	2,2	4,1	9,0	1,86
6	Почва + NH_4PK_2 25 г/га	44,1	2,7	3,7	10,1	1,37	47,7	3,0	4,0	12,1	1,33	39,1	2,1	3,8	7,9	1,80

* Минеральные удобрения для репчатого лука использовались из расчета $\text{N}_{60}\text{P}_{30}\text{K}_{30}$ кг/га; для чеснока - из расчета $\text{N}_{10}\text{P}_{20}\text{K}_{60}$ кг/га.



При выращивании репчатого лука в первый год эксперимента наивысшая урожайность также достигнута при внесении в почву предложенного нами удобрения в количестве 2 кг/м² и превышает воздействие минеральных удобрений на 19%, а во второй год лишь на 14%.

Таким образом, внесение в почву азот-фосфорсодержащего клиноптилолита в количестве 1-2 кг/м² в значительной мере более эффективно, чем использование минеральных удобрений, и, кроме того, характеризуется хорошо выявленным эффектом последствия.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, культура чеснока более восприимчива к положительному воздействию азот-фосфорсодержащего клиноптилолита, чем лук. Это только предварительное предположение, которое требует дальнейшей проверки проведением широкомасштабных полевых испытаний. В табл. 2 приведены некоторые биометрические показатели лукович чеснока и лука (средний вес, длина, ширина, объем луковичи и индекс их формы) в зависимости от воздействия на них азот-фосфорсодержащего клиноптилолита.

Наблюдается некоторая корреляция между данными, приведенными в таблицах 1 и 2, а именно, наиболее крупные по весу и объему луковичи, как лука, так и чеснока, получены при внесении в почву 1,5-2 кг/м² азот-фосфорсодержащего клиноптилолита, т.е. такого количества удобрения, которое способствует получению наивысшей урожайности этих культур. Замечено, что это воздействие сильнее проявляется (в смысле улучшения биометрических показателей) у чеснока, чем у лука.

В этом аспекте азот-фосфорный клиноптилолит, по сравнению с минеральными удобрениями, вызывает увеличение среднего веса и объема лукович чеснока в среднем на 25-30%, а лукович лука лишь на 12-13%.

Таким образом, полученные предварительные данные свидетельствуют о целесообразности использования удобрения на основе клиноптилолита, обогащенного ионами аммония и фосфора, при выращивании таких овощных культур, как репчатый лук и чеснок.

Институт физической и органической химии
им. П. Г. Меликишвили АН Грузии
Министерство охраны окружающей среды
и природных ресурсов Грузии. Региональное
управление Самегрело-Земо Сванети

Поступило 02.06.2003

ბ. ჯანჯღავა, ბ. წინუკალაძე, თ. ანდრონიკაშვილი, მ. კარღავა

**აზოტ-ფოსფორმომცველი კლინოპტილოლიტი -
ახალი ხანგრძლივმოქმედების სასუქი**

რეზიუმე

თავიანი ხაზვისა და ნიორის მოყვანის მაგალითზე ნაჩვენებია, რომ ამონიუმის იონებითა და ფოსფორით გამდიდრებული კლინოპტილოლიტმომცველი ტუფის გავლენა ამ კულტურების ზრდა-განვითარებაზე დადებითია.



ნაჩვენებია, რომ მათი სასუქად გამოყენება უფრო მეტად ზემოქმედებს ხახვისა და ნიორის ბოლქვის მოსავლიანობაზე და ბიომეტრულ მაჩვენებლებზე. ექსპერიმენტული შედეგები მიწერა ზედაპირული მინერალური სასუქების მიხედვით.

მინერალური სასუქებისაგან განსხვავებით აზოტ-ფოსფორმემცველი კლინოპტილოლიტი ხასიათდება ხახვისა და ნიორის მოყვანის პროცესზე შემდგომ-მოქმედების დადებითი ეფექტით.

N. JANJGAVA, G. TSINTSKALADZE,
T. ANDRONIKASHVILI, M. KARDAVA

**NITROGEN-PHOSPHORUS-CONTAINING CLINOPTILOLITE -
A NEW PROLONGED-ACTION FERTILIZER**

Summary

On the example of bulb onion and garlic growing a possible effect of clinoptilolite-containing tuff enriched with ammonium and phosphorus ions on the growth and development of these cultures is shown.

It has been established that these fertilizers are superior to usual mineral fertilizers in yield and biometric indices both of onion and garlic bulbs.

Unlike mineral fertilizers, nitrogen phosphorus-containing clinoptilolite is characterized by a positive post-action effect on the process of onion and garlic growing.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, М. А. Кардава.* Природные цеолиты в земледелии, Тбилиси: Мецниереба, 1993.
2. *В. Ж. Аренис, Т. Г. Андроникашвили, Л. И. Курицина, О. Н. Гриндин, Т. Д. Лохова, А. О. Гоцридзе.* Авт. свид. СССР, № 1082532 (1983). Б. И. №2, стр. 82, 1984.
3. *Г. В. Цицишвили, Т. Г. Андроникашвили, С. Л. Уртадзе, М. Г. Толстикова, Т. С. Кахнашвили.* Авт. свид. СССР, № 1047895, Б. И. №38, стр. 85, 1983.
4. *A. Dyer, S.A. Malik, A. Araya, T.J. McConville* in Recent Developments in Ion Exchange. P.A. Williams, M.J. Hudson (eds). Elsevir London-New York (1987)
5. *Н. А. Джанджгава, Г. П. Цицкаладзе, Т. Г. Андроникашвили, В. Г. Цицишвили, М. А. Кардава.* Труды микросимпозиума "Природные цеолиты в растениеводстве", 21.06.2002, стр. 42, 2002.
6. *M. de Cennaro, A. Langella, C. Collela, E. Coppola.* A. Buondormo in Natural Zeolites. G. Kirov, L. Petrov (eds). Pensoft Sofia-Moscow, p.91 (1997).
7. *Б. А. Доспехов.* Методика полевого опыта. М.: Колос, 1973.
8. *В. К. Трулевич.* Лук и чеснок. М.: Сельхозгиз, 1958.
9. *А. В. Кузнецов.* Чеснок культурный. М.: Сельхозгиз, 1954.

№3 661.97

მ. ჩხანიძე, ბ. ჭვარცხავა, ძ. ეზრალიძე, ა. ლოლიძე

"სუპერკრიტიკული სითხის" გამოყენების შესახებ

უკანასკნელ პერიოდში წამყვანი ქვეყნების ეკონომიკური განვითარების მამოძრავებელი ფაქტორი გახდა ეკოლოგიურად ნაკლებად სახიფათო ტექნოლოგიების შემუშავება, რომელიც მინიმუმამდე ამცირებს წარმოების ნარჩენებს ან გამოირიცხავს მათი წარმოქმნის მიზეზებს. ასევე შესაძლებლობას იძლევა თავიდან ავიცილოთ ტოქსიკური ან წვადი რეაგენტების გამოყენება [1]. ამდენად, თუ ადრე პროცესის ეფექტურობა განისაზღვრებოდა მხოლოდ ქიმიური პროდუქტის გამოსავლის გაზრდით, ახალი მიდგომით განსაკუთრებული ყურადღება ენიჭება უნარჩენო ტექნოლოგიას.

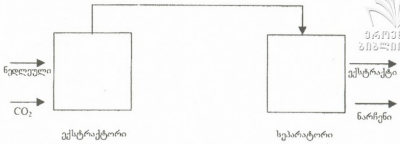
არატოქსიკური და უწვადი გამხსნელების გამოყენება სულ უფრო აუცილებელი ხდება სასურსათო პროდუქციის, ასევე ფარმაცოლოგიის, პარფიუმერიის და სხვა დარგებში. მნიშვნელოვანი დადებითი შედეგებია მიღწეული "სუპერკრიტიკული სითხის" გამოყენებით. იგი წარმოადგენს ეკოლოგიურად სუფთა გამხსნელს, რომელიც გამოირიცხავს არომატული გამხსნელების გამოყენებას და თავიდან აგვაცილებს მის მოსაშორებლად გაწეულ დანახარჯებს.

ცნობილია, რომ მრავალი ნივთიერება განსაზღვრული წნევისა და ტემპერატურის შემდეგ გადადის ე. წ. "სუპერკრიტიკულ" მდგომარეობაში. სხვადასხვა ნივთიერებებისათვის ეს მაჩვენებელი სხვადასხვაა. აღსანიშნავია ის გარემოებაც, რომ ორგანული სინთეზის და სხვა ტიპის სამუშაოების დროს "სუპერკრიტიკული" გამხსნელი ირჩევა რეაქციის პირობების გათვალისწინებით და ამ გამხსნელის უნარიანობით, გადავიდეს "სუპერკრიტიკულ" მდგომარეობაში რაც შეიძლება დაბალ ტემპერატურასა და წნევაზე. დღევანდელ მსოფლიოში ფართოდ გამოიყენება ისეთი გამხსნელები, როგორცაა CO_2 , წყალი, ფრეონი, ჰექსანი და ზოგიერთი სხვა ნაერთი. ქვემოთ მოყვანილია ზოგიერთი ნაერთის "სუპერკრიტიკული" წერტილი.

ცხრილი 1

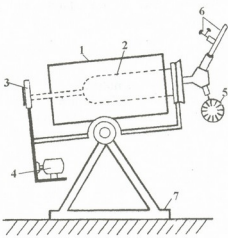
ტიპური სუპერკრიტიკული გამხსნელები

ნაერთი	$T_c, ^\circ C$	P_c, atm
CO_2	31,3	72,9
C_2H_4	9,9	50,5
N_2O	36,5	72,5
NH_3	132,5	112,5
n- C_3	196,6	33,3
n- C_4	152,0	37,5
CCl_2F_2	111,8	40,7
CHF_3	25,9	46,9
H_2O	374,1	218,3



ნახ. 1. "სუპერკრიტიკული სითხის" ექსტრაქციის აპარატურის სქემა

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ყველაზე ოპტიმალური პირობები "სუპერკრიტიკულ" მდგომარეობაში გადასასვლელად სწორედ CO_2 -ს გააჩნია და ამიტომაც მცენარეული ექსტრაქციისათვის მან ფართო გამოყენება ჰპოვა. პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, ქიმიური ეკოლოგიის პრობლემათა ლაბორატორიაში დაწყებულია სამუშაოები ადგილობრივი მცენარეული ნედლეულიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების ექსტრაქციისათვის "სუპერკრიტიკული სითხის" გამოყენებით. საწყის ეტაპზე ჩატარებულია სამუშაოები "სუპერკრიტიკული სითხის" მისაღები აპარატურის შემუშავებისათვის. შემოთავაზებულია ამ აპარატის გამართივებული ვარიანტი.



ნახ. 2. ექსტრაქტორი მბრუნავი ავტოკლავით:
1 - ლუმელი; 2 - მბრუნავი ავტოკლავი;
3 - რედუქტორი; 4 - ამძრავი; 5 - მანომეტრი; 6 - ენტილები; 7 - სადგარი

სუპერკრიტიკული CO_2 -ის მისაღებად გამოყენებულია მექანიკურად მოძრავი ავტოკლავი, რომელიც ჩადგმულია უმოძრაო ლუმელში. მაგნიტური სარეველას ნაცვლად თვითმბრუნავი ავტოკლავის გამოყენება ზრდის რეაქციის სიჩქარეს (ნახ. 2).

მოდულიური დანადგარის ამოქმედებამ შესაძლებლობა მოგვცა დაწყებულიყო სამუშაოები საქართველოში არსებული მცენარეული ნედლეულიდან: კამა, ფითრი, რეჰანი, ანწლი ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებათა მისაღებად CO_2 -ის გამოყენებით. დადგენილია ახალი ექსტრაგენტის შესაძლებლობების შედარება ცნობილ ექსტრაგენტებთან და გამოყენების ოპტიმალური პირობების შერჩევა. ასევე გათვალისწინებულია თანამედროვე კატალიზის პირობებში, მაგ. ჰიდრირებისათვის გამხსნელის სახით "სუპერკრიტიკული ნანშირბადის დიოქსიდის" გამოყენება [2].

გარდა ამისა ძალზე საინტერესოა "სუპერკრიტიკული ნანშირბადის დიოქსიდის" გამოყენება გამხსნელად ჰომოპოლარიზაციისა და ბლოკ-თანაპოლიმერიზაციის პროცესებისათვის.



ამდენად, ქიმიურ სინთეზში ადრე გამოყენებული ორგანული გამხსნელების ალტერნატივად თხევადი "სუპერკრიტიკული CO₂-ის" გამოყენება მეტად მსადასურებელია გარემოს დაცვის თვალსაზრისით და არ არის საზიანო ჯანმრთელობისათვის.

საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პ. მელიქიშვილი სახ. ფიზიკური და ორგანული ფიზიკის ინსტიტუტი

შემოსულა 22.10. 2002

М. Ш. ЧХАИДЗЕ, Г. Р. КВАРЦХАВА,
К. Г. ЭБРАЛИДЗЕ, А. В. ДОЛИДЗЕ

О ПРИМЕНЕНИИ "СУПЕРКРИТИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ"

Р е з ю м е

Разработана экологически менее опасная технология экстракции растительного сырья с использованием "суперкритической жидкости". Взамен магнитной мешалки использован самовращающийся автоклав, который увеличивает скорость реакции. Начато изучение оптимальных условий экстракции имеющегося в Грузии природного сырья.

M. CHKHAIDZE, G. KVARTSKHAVA, K. EBRALIDZE, A. DOLIDZE

ON APPLICATION OF "SUPERCRITICAL FLUID"

S u m m a r y

The ecologically pure technology of extraction of natural products by "Supercritical fluid" (CO₂) has been studied. The rate of reaction increases using revolving pressure vessel instead of magnetic mixer. A start has been made on the study of optimal conditions of extraction of natural products.

ლიტერატურა - ЛИТЕРАТУРА - REFERENCES

1. *Шелдон Р. А.* РХО им. Менделеева, 2000 (2), т. XLIV, с. 9-19.
2. *Hitzler M. G., Smit F. R., Ross S. K., Poliakoff M.* Org. Proc. Res. Dev., 1998, v. 2, p. 137.
3. *Anastas P. T., Warner J. C.* Green Chemistry Theory and Practice. Oxford Univ. Press, 1998.



КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 547.9 + 54: 530.145

З. В. ПАЧУЛИЯ, ДЖ. А. КЕРЕСЕЛИДZE

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ БАЛАНС ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ
ТРИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Одним из жизненно важных процессов, происходящих в организмах растений и животных, является превращение ди- и трикарбонových кислот. С целью количественного описания энергетических изменений в этом процессе квантово-химическим полуэмпирическим методом PM3 [1] были рассчитаны значения энтальпии образования (ΔH) отдельных ди- и трикарбонových кислот, а также кофермента А(Н-S-CoA) и ацетил-CoA ($\text{CH}_3\text{-CO-S-CoA}$), участвующих в цикле Кребса. Вычислены также тепловые эффекты ($\Delta\Delta H$) каждой стадии (таблица).

Для утилизации трех молей водорода, образующихся на трех стадиях дегидрогенизации [2], используются 1,5 моля кислорода. В противоположность существующему представлению [3], эти 1,5 моля кислорода участвуют в IV, VII и IX стадиях в количестве по 0,5 – 0,5 моля.

Т а б л и ц а

Тепловые эффекты процессов превращения трикарбонových кислот

№	Стадии превращения трикарбонových кислот	$\Delta\Delta H$, кДж
I	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3 + \text{CH}_3\text{-CO-S-CoA} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H-S-CoA}$ Щавелевоуксусная Лимонная	-61.36
II	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ Лимонная Цис-аконитовая	43.27
III	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ Цис-аконитовая Изолимонная	-49.9
IV	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ Изолимонная Щавелевоянтарная	-188.9
V	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5 + \text{CO}_2$ Щавелевоянтарная α -Кетоглутаровая	-15.28
VI	$\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \text{CO}_2$ α -Кетоглутаровая Янтарная	-262.84
VII	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ Янтарная Фумаровая	-152.89
VIII	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$ Фумаровая Яблочная	-51.01
IX	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ Яблочная Щавелевоуксусная	-197.42

Как видно из рисунка, все стадии с участием кислорода являются экзотермическими, что подтверждает правильность вовлечения нами

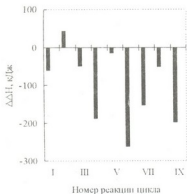


Рис. Зависимость тепловых эффектов реакций от стадий цикла Кребса – превращения трикарбоновых кислот

Сухумский филиал Тбилисского государственного университета им. Ив.Джавахишвили

Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили

Поступило 27.04.2003

ზ. ფაჩულია, ჯ. კერესელიძე

ტრიკარბონმჟავების გარდაქმნის პროცესის ენერგეტიკული ბალანსი

რ ე ზ ი უ მ ე

ქვანტურ-ქიმიური მეთოდით PM3 გამოთვლილია კრებსის ციკლში მონაწილე ტრიკარბონმჟავების წარმოქმნის ენთალპიების (ΔH) და გარდაქმნის სითბური ეფექტების ($\Delta\Delta H$) მნიშვნელობები. აგებულია ენერგეტიკული ბალანსი, რომელიც შეიძლება შეფასებულ იქნას კრებსის ციკლის ალტერნატიული გზების კრიტიკიუმად.

Z. PACHULIA, J. KERESLIDZE

ENERGY BALANCE OF CONVERSION OF THE TRICARBOXYLIC ACIDS

S u m m a r y

The enthalpy (ΔH) of the tricarboxylic acids and heat of their conversion ($\Delta\Delta H$) was calculated by the quantum-chemical semiempirical method PM3. The energy balance of this process was constructed. Based on the obtained results one can check alternative pathways of Krebs's cycle.

ლიტერატურა Л И Т Е Р А Т У Р А - R E F E R E N C E S

1. Stewart J.J.P. J.Comp.Chem., 1989, 209, 10.
2. Несмеянов А.И., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, Кн.1, 1974, с.436, Кн.2, 1974, с.706.
3. Фишер Л., Фишер М. Органическая химия. М.: Химия, Т.2, 1966, с.714.
4. Green L.S., Li Y., Emerich D.W., Bergersen F.J., Day D.A. J.Bacteriol., 2000, 182, 2838.
5. Alberty R.A. J.Phys.Chem., B, 2000, 104, 4807.
6. Мецлер Д. Биохимия. М.: Мир, т.2, 1980, с.318.


Ф.И. БРОУЧЕК

Редколлегия журнала "Известия АН Грузии, серия химическая" с прискорбием сообщает о тяжелой утрате химической науки. 3 июля 2003 года после тяжелой болезни ушел от нас один из известных ученых-химиков, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой и руководитель научно-исследовательской лаборатории аналитической химии Грузинского технического университета, академик Академии экологических наук Грузии Франц Иосифович Броучек.

Ф.И. Броучек родился в 1931 году в г. Тбилиси в семье чехо-иммигранта по специальности художника-декоратора. Еще в студенческие годы он проявил склонность к научно-исследовательской работе и после окончания института в 1954 г был оставлен на кафедре аналитической химии, где прошел все ступени от лаборанта до заведующего этой кафедры, проработав по совместительству несколько лет заместителем декана факультета и в течение 18 лет ученым секретарем ГПИ, курируя и координируя работу многочисленных советов по присуждению ученых степеней.

С 1966 г Броучек был долгие годы первым ученым секретарем Совета по присуждению ученых степеней факультета химической технологии, был членом советов по хроматографии, членом Республиканского научного совета хроматографического центра, членом научно-методического совета по химии при республиканском министерстве образования.

Ф.И. Броучек был крупным ученым в области хроматографии. По инициативе чл.-корр. АН Грузии, профессора Д. И. Эристави он начал изучение нового научного и прикладного направления в аналитической колонной хроматографии - комплексообразовательно-сорбционной хроматографии ионов металлов, что позволило создать в Грузии научную школу. Под руководством и соуправлением Броучека были защищены две докторские и 16 кандидатских диссертаций, был оппонентом и рецензентом многочисленных кандидатских и докторских работ.

Ф.И. Броучек является автором около 200 научных работ, в том числе 3 монографии и 7 учебных пособий на грузинском языке, в которых отражаются основные направления его многогранной научной деятельности: аналитическая химия — хроматография редких и переходных металлов, экоаналитика, физико-химическое исследование природных ресурсов Грузии. Им разработаны физико-химические основы и развита феноменологическая теория комплексообразовательно-сорбционной хроматографии ионов металлов на модифицированных лигандами анионитах.

Научные работы Ф.И. Броучека получили широкое признание и печатались не только в Грузии, но и в зарубежных журналах США, Англии, Болгарии, Венгрии, России, Чехословакии и др. и цитировались многими учеными в специальных монографиях.

Ф.И. Броучек пользовался большим авторитетом, уважением и любовью среди сотрудников кафедры, института, ученых химического общества и студентов. В нем счастливо сочетались ученый, высококвалифицированный доброжелательный педагог, оптимист с истинно чешским юмором.

Наряду с плодотворной педагогической и научной деятельностью Броучек уделял большое внимание и общественной работе. Его разносторонняя эрудиция, высокий профессионализм ученого-химика, прекрасное знание грузинского языка позволили ему последние 28 лет быть бессменным членом секретариата нашей редакционной коллегии со дня основания журнала.

Ф.И. Броучек был одним из учредителей и почетным президентом Чешского землячества в Грузии “Злата Прага” и вице-президентом Ассоциации Грузино-Чешских отношений, способствуя развитию дружбы между Грузией и Чешской Республикой.

Живя далеко от Родины своих предков, Франц Иосифович является примером добросовестного гражданина и большого патриота Грузии, которая стала его Родиной, которую он любил, и весь свой талант и энергию отдал служению Грузинской науке и воспитанию инженерных кадров и научных сотрудников, за что был награжден высокими правительственными наградами — Медалью и Орденом Чести.

Уход из жизни профессора Ф.И. Броучека большая потеря для химического общества и химической науки. Светлая память о нем навечно останется в наших сердцах.

Редколлегия журнала



- 3611035720
547820110333
- A**
- Abesadze I. №29, 3-4, p. 238,
№29, 3-4, p. 241
- Akhobadze R. №29, 1-2, p. 110
- Akhvlediani R. №29, 3-4, p. 238
- Alclishvili M. №29, 3-4, p. 276,
№29, 3-4, p. 277,
№29, 3-4, p. 348
- Amirkhanashvili K. №29, 3-4, p. 312
- Andronikashvili T. №29, 1-2, p. 94,
№29, 1-2, p. 139,
№29, 3-4, p. 291,
№29, 3-4, p. 357
- Aptsiauri L. №29, 1-2, p. 94
- Areshidze M. №29, 1-2, p. 129
- Areshidze G. №29, 1-2, p. 155,
№29, 3-4, p. 342
- Asatiani E. №29, 1-2, p. 83
- B**
- Bagaturia L. №29, 1-2, p. 114,
№29, 3-4, p. 334
- Bagdavadze J. №29, 3-4, p. 269
- Bagaturia N. №29, 1-2, p. 150
- Bakhtadze I. №29, 1-2, p. 83
- Bakradze O. №29, 1-2, p. 46
- Bardavelidze N. №29, 1-2, p. 121
- Basiladze Ts. №29, 1-2, p. 87
- Belokobilsky A. №29, 1-2, p. 61
- Benashvili E. №29, 1-2, p. 129
- Beshkenadze I. №29, 1-2, p. 18,
№29, 3-4, p. 183,
№29, 3-4, p. 185
- Bokuchava N. №29, 3-4, p. 195,
№29, 3-4, p. 200
- Bokuchava L. №29, 3-4, p. 195,
№29, 3-4, p. 200
- Bregadze V. №29, 3-4, p. 300
- Brouchek F. №29, 1-2, p. 77
- Brouchek I. №29, 1-2, p. 77
- Brouchek J. №29, 1-2, p. 77
- Burjanadze M. №29, 1-2, p. 90
- Butkhuzi T. №29, 1-2, p. 94
- Buzarishvili M. №29, 3-4, p. 244
- C**
- Chagunava R. №29, 1-2, p. 150,
№29, 3-4, p. 339
- Chavchanidze T. №29, 3-4, p. 347
- Chedia R. №29, 1-2, p. 28,
№29, 3-4, p. 232,
№29, 3-4, p. 245
- Chkheidze K. №29, 1-2, p. 129
- Chikvaidze I. №29, 3-4, p. 222
- Chipashvili D. №29, 1-2, p. 138,
№29, 3-4, p. 276
- Chirakadze G. №29, 1-2, p. 38,
№29, 1-2, p. 162,
№29, 3-4, p. 221
- Chkhaberidze J. №29, 3-4, p. 300
- Chkhaidze M. №29, 3-4, p. 360
- Chogovadze T. №29, 1-2, p. 14,
№29, 1-2, p. 22,
№29, 3-4, p. 216
- Churadze M. №29, 1-2, p. 18
- D**
- Devdariani R. №29, 3-4, p. 241
- Dgebuadze M. №29, 1-2, p. 134
- Dolaberidze N. №29, 3-4, p. 276,
№29, 3-4, p. 277,
№29, 3-4, p. 348
- Dolidze A. №29, 1-2, p. 28,
№29, 1-2, p. 41,
№29, 1-2, p. 122,
№29, 1-2, p. 154,
№29, 1-2, p. 155,
№29, 3-4, p. 232,

	№29, 3-4, p. 241,	Goderdzishvili K.	№29, 1-2, p. 110
	№29, 3-4, p. 244,	Gogodze N.	№29, 3-4, p. 276
	№29, 3-4, p. 245,	Gogolin O.	№29, 3-4, p. 461
	№29, 3-4, p. 252,	Gogua L.	№29, 3-4, p. 183
	№29, 3-4, p. 342,	Grigalashvili K.	№29, 3-4, p. 204
	№29, 3-4, p. 360,	Gvelesiani G.	№29, 3-4, p. 269
	№29, 1-2, p. 150	Gventsadze D.	№29, 1-2, p. 22
Dolidze L.	№29, 3-4, p. 232,		
	№29, 3-4, p. 245		
Dzhorbenadze G.	№29, 1-2, p. 129		

E

Ebralidze K.	№29, 3-4, p. 360
Edilashvili I.	№29, 1-2, p. 110
Edilashvili V.	№29, 1-2, p. 46
Elizbarashvili E.	№29, 1-2, p. 38,
	№29, 1-2, p. 162,
	№29, 3-4, p. 221
Eprikashvili Z.	№29, 3-4, p. 291

F

Frolova E.	№29, 3-4, p. 238
------------	------------------

G

Gabisonia L.	№29, 3-4, p. 322
Gabisonia Ts.	№29, 3-4, p. 328
Gackhutishvili M.	№29, 3-4, p. 208
Gaprindashvili V.	№29, 1-2, p. 114,
	№29, 3-4, p. 334
Gasanov Z.	№29, 3-4, p. 287
Gasviani N.	№29, 3-4, p. 328
Gegenava T.	№29, 1-2, p. 134
Gelagutashvili E.	№29, 1-2, p. 57,
	№29, 1-2, p. 61
Gelashvili N.	№29, 1-2, p. 90,
	№29, 3-4, p. 317
Gigauri R.	№29, 3-4, p. 208
Gigolashvili N.	№29, 3-4, p. 276,
	№29, 3-4, p. 277
Giorgishvili E.	№29, 1-2, p. 162

I

Ignatashvili N.	№29, 1-2, p. 25
-----------------	-----------------

J

Jaiani I.	№29, 3-4, p. 317
Jalabadze N.	№29, 1-2, p. 28
Janelidze R.	№29, 1-2, p. 46
Janjgava N.	№29, 3-4, p. 357
Jaoshvili Ts.	№29, 1-2, p. 121
Japaridze G.	№29, 1-2, p. 134
Japaridze M.	№29, 3-4, p. 244
Jijeishvili N.	№29, 1-2, p. 134
Jinikashvili I.	№29, 3-4, p. 238

K

Kakabadze E.	№29, 3-4, p. 204
Kakulia Ts.	№29, 3-4, p. 216,
	№29, 1-2, p. 14
Kandelaki A.	№29, 1-2, p. 129,
	№29, 3-4, p. 245
Kardava M.	№29, 3-4, p. 357
Karkashadze N.	№29, 1-2, p. 154,
	№29, 1-2, p. 155,
	№29, 3-4, p. 342
Kartsivadze I.	№29, 1-2, p. 25
Kartvelishvili D.	№29, 1-2, p. 121
Katsiashvili M.	№29, 1-2, p. 46,
	№29, 1-2, p. 22
Kavtaradze N.	№29, 3-4, p. 232,
	№29, 3-4, p. 245
Kekelia D.	№29, 1-2, p. 90
Kereselidze J.	№29, 3-4, p. 363

- Kereselidze K. №29, 3-4, p. 339
 Kerkadze D. №29, 1-2, p. 134
 Khachidze M. №29, 3-4, p. 238
 Khetsuriani N. №29, 1-2, p. 110
 Khitiri G. №29, 1-2, p. 110
 Khutsishvili I. №29, 3-4, p. 300
 Khutsishvili M. №29, 3-4, p. 328
 Kikalishvili V. №29, 3-4, p. 208
 Kipiani T. №29, 3-4, p. 328
 Kiriakidi A. №29, 3-4, p. 232,
 №29, 3-4, p. 238,
 №29, 3-4, p. 241
 Kokilashvili R. №29, 3-4, p. 328
 Kordzakhia T. №29, 3-4, p. 291
 Kotrikadze E. №29, 1-2, p. 14,
 №29, 3-4, p. 216
 Kublashvili R. №29, 3-4, p. 225
 Kurtskhalia K. №29, 1-2, p. 28
 Kvantaliani L. №29, 3-4, p. 276
 Kvariani K. №29, 3-4, p. 291
 Kvartskhava G. №29, 3-4, p. 360
 Kvernadze T. №29, 1-2, p. 138,
 №29, 1-2, p. 139
- I.**
- Labartkava M. №29, 3-4, p. 225
 Lagvilava I. №29, 1-2, p. 38,
 №29, 3-4, p. 221
 Lezhava L. №29, 1-2, p. 14,
 №29, 3-4, p. 216
 Lomtadze O. №29, 1-2, p. 122,
 №29, 3-4, p. 252
 Lursmanashvili M. №29, 3-4, p. 241
- M**
- Machaladze T. №29, 1-2, p. 99
 Macharadze G. №29, 1-2, p. 87
 Maisuradze G. №29, 1-2, p. 90,
 №29, 3-4, p. 317
 Mamardashvili M. №29, 1-2, p. 83
- Mamulia S. №29, 3-4, p. 204
 Masurashvili L. №29, 3-4, p. 328
 Mchedlishvili E. №29, 3-4, p. 309
 Mestiashvili N. №29, 1-2, p. 18,
 №29, 3-4, p. 183
 Mikadze I. №29, 1-2, p. 122,
 №29, 3-4, p. 244
 Mikanadze N. №29, 1-2, p. 121
 Mikeladze A. №29, 1-2, p. 28
 Miminoshvili E. №29, 1-2, p. 56,
 №29, 3-4, p. 305
 Mirdzveli N. №29, 3-4, p. 276,
 №29, 3-4, p. 277,
 №29, 3-4, p. 348
 Mosidze V. №29, 1-2, p. 121
 Mosulishvili L. №29, 1-2, p. 57,
 №29, 1-2, p. 61
 Mtskhvetadze L. №29, 3-4, p. 232
- N**
- Nakaidze L. №29, 1-2, p. 22
 Nakhutsrishvili I. №29, 1-2, p. 56,
 №29, 3-4, p. 305
 Narimanidze N. №29, 3-4, p. 222
 Nijaradze M. №29, 3-4, p. 276,
 №29, 3-4, p. 277,
 №29, 3-4, p. 348
 Nogaideli G. №29, 3-4, p. 216
- O**
- Orlova O. №29, 1-2, p. 77
 Ościk-Mendyk B. №29, 1-2, p. 65
 Osipova N. №29, 1-2, p. 138,
 №29, 1-2, p. 139
- P**
- Pachulia Z. №29, 3-4, p. 363
 Panchvidze M. №29, 1-2, p. 87
 Panov A. №29, 3-4, p. 221
 Partsvania D. №29, 3-4, p. 238

Pavlenishvili T. №29, 1-2, p. 99
Pirtskhalaishvili V. №29, 1-2, p. 104
Purtskhvanidze T. №29, 1-2, p. 104

R

Razmadze N. №29, 1-2, p. 83
Rcheulishvili A. №29, 1-2, p. 57
Robakidze Z. №29, 1-2, p. 34
Robakidze N. №29, 3-4, p. 208
Rózylo J. K. №29, 1-2, p. 65
Rukhaia K. №29, 3-4, p. 208

S

Samadashvili I. №29, 1-2, p. 99
Samsonia Sh. №29, 3-4, p. 339,
№29, 3-4, p. 222
Shanidze G. №29, 1-2, p. 25
Sharashenidze T. №29, 1-2, p. 90
Sharvashidze M. №29, 1-2, p. 94
Shaverdova V. №29, 1-2, p. 50
Shengelia T. №29, 1-2, p. 46
Sologashvili K. №29, 3-4, p. 300
Stepanishvili M. №29, 1-2, p. 41
Stradomskaya A. №29, 3-4, p. 195,
№29, 3-4, p. 200
Sulakadze Ts. №29, 1-2, p. 114,
№29, 3-4, p. 334
Supatashvili G. №29, 3-4, p. 204

T

Tatiashvili L. №29, 1-2, p. 41,
№29, 3-4, p. 252
Tavamaishvili K. №29, 3-4, p. 312
Tavberidze M. №29, 3-4, p. 183
Topuria E. №29, 1-2, p. 110
Topuridze L. №29, 1-2, p. 110
Tsarakhov M. №29, 1-2, p. 99
Tserodze N. №29, 3-4, p. 252
Tsetsadze N. №29, 3-4, p. 222
Tsintsadze G. №29, 1-2, p. 18,

№29, 3-4, p. 183,
№29, 3-4, p. 185
№29, 3-4, p. 187

Tsintskaladze G. №29, 3-4, p. 187
Tsitsagi M. №29, 3-4, p. 244
Tsitsishvili G. №29, 1-2, p. 138,
№29, 1-2, p. 139
Tsitsishvili V. №29, 3-4, p. 276,
№29, 3-4, p. 277,
№29, 3-4, p. 348
Tskalobadze L. №29, 1-2, p. 114,
№29, 3-4, p. 334
Tskitishvili M. №29, 1-2, p. 18,
№29, 3-4, p. 183,
№29, 3-4, p. 185
Tsomaia N. №29, 1-2, p. 14,
№29, 1-2, p. 87,
№29, 3-4, p. 216
Tugushi D. №29, 3-4, p. 339
Tushurashvili R. №29, 1-2, p. 25,
№29, 1-2, p. 83,
№29, 1-2, p. 87,
№29, 3-4, p. 322

U

Uchaneishvili T. №29, 1-2, p. 129,
№29, 3-4, p. 232,
№29, 3-4, p. 245
Urotadze S. №29, 1-2, p. 138,
№29, 1-2, p. 139
Usharauli E. №29, 1-2, p. 110

V

Varazishvili V. №29, 1-2, p. 99

Z

Zhgenti M. №29, 1-2, p. 122
Zhorzholiani N. №29, 1-2, p. 18,
№29, 3-4, p. 183,
№29, 3-4, p. 185

№ 90/7 3 —

