

784-დ.
2008



სამართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მეცნი
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN – 0132 – 6074

2008 № 3

ტომი
Volume 34

Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

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

ქიმიის სერია
CHEMICAL SERIES
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

ISSN – 0132 – 6074

ტომი

Volume 34 № 3

Том

80

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

წელიწადში 4 ნომერი
4 numbers annually
4 номера в год

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

2008

სარედაქციო კოლეგია

თანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თაგლაძე, იბარათაშვილი, გგველესიანი[†], ირუქილო (პოლონეთი), ექემერტელიძე, შსამსონია, გცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გციციშვილი, ვციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კჯაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე)

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, ჯიქიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-68; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge
ჟურნალის "საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია"
ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1-დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე: www.ipoc.org.ge

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, G.Gvelesiani[†], K.Japaridze (Associate Editor), E.Kemertelidze, Jan K.Rózylo (Poland), Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze (Associate Editor), G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Associate Editor)

Executive Secretary R.Tsiskarishvili
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 Jikia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-68; e-mail: chematsne@posta.ge
Digital version of the Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences
(from volume 33, No 1) see at web-site www.ipoc.org.ge

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, И.Б.Бараташвили, Г.Г.Гвелесиани[†], К.Г.Джапаридзе (заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружи́ло (Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе (заместитель редактора), Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (заместитель редактора)

Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. Джикия 5; тел. 54-15-68; эл.почта: chematsne@posta.ge
Электронную версию Известий Национальной Академии Наук Грузии
(начиная с тома 33, № 1) смотрите на веб-сайте www.ipoc.org.ge



შინაარსი

ატრობანული ძიება

- ნკლარჯეიშვილი, ივარალაშვილი, იძნელაძე, თკვერნაძე, ნოსიპოვა.* კალციუმის პიროფოსფატების სინთეზი და კვლევა 261
- ლარაბული, მრუსია, ნლეკიშვილი, ზლომთათძე, იკარტოზია, ბფიჩხაია.* არსონიუმის ტრიოლიდის რენტგენოსტრუქტურული კვლევა და ბიოაქტივობა* 270

ანალიზური ძიება

- ნკიკნაძე, მკიკნაძე.* შავი ზღვის წყლის ფიზიკურ-ქიმიური მაკვენებლების სეზონური დინამიკა აჭარის სანაპირო ზონაში 271

ორბანული ძიება

- მჩხაძე, მხაჩიძე, ივინიყაშვილი, აკირიაკიძე, მციცავი.* ანტიოქსიდანტური პოლიფენოლების მიღება ყურძნის წიპწიდან ეთანოლი/წყლით მოდიფიცირებული სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით 275

ფიზიკური ძიება

- თ.მაჩაღაძე, ნლეყვა, თფაგლენიშვილი.* თუთიის ფერიტის თერმოდინამიკური ფუნქციები 10-1300 K ინტრვალში 279
- ცრამიშვილი, ეციციშვილი.* პესტიციდშემცველი ნარჩენების ფოტოკატალიზური მეთოდით გაუკენებლყოფის შესაძლებლობა* 288
- კამირხანაშვილი, ნნადირაძე, ქგამყრელიძე.* PE-WAX უძრავი თხევადი ფაზით დაფარული კაპილარული სვეტების ეფექტურობის გაზრდის შესაძლებლობები* 292
- თკორძაზია, თანდრონიკაშვილი, ლგბრიცაშვილი, ნფთიცხალავა, მზაუტაშვილი, ნკახიძე.* ბუნებრივი ცელოლითების გამოყენება მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის პრაქტიკაში გამოყენებული ზოგიერთი გამხსნელის გასაშრობად* 304
- ჯ.ბაღდავაძე, გვველეხიანი, იჯანელიძე, ქუკლევა.* MnO – SiO₂ – Cr₂O₃ ოქსიდების ნარევის კარბოთერმული აღდგენის თერმოდინამიკური ანალიზი* 308
- თ.ზარქუა, ჯკერესელიძე, ზფაჩულია.* ანილინის ნაწარმების ფუძიანობის კვანტურ-ქიმიური აღწერა* 311
- რთუშურაშვილი, მფანჩიძე, ნჩიკვაძე, გ.მჭარაძე.* ახალი დოზიმეტრული სისტემები ორვალენტიანი სპილენძის მარილების წყალხსნარების საფუძველზე 312

მათემატიკური ძიება

- ნკუპატაძე, ნოვსინიკოვა, მგვერდწითელი, ემარქარაშვილი.* ტრიგლიცერიდების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა კვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში* 316

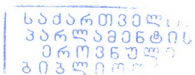
მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ძიება

- ნგელაშვილი, ზმოლოდინაშვილი, გაპაპვა, ნმაისურაძე, ნდობტურიშვილი, ეგავაშვილიძე, მგურგენიშვილი, რციხკარიშვილი.* 1-ოქსი-2-მთილ-ბენზოლისა და 1-ოქსი-3-მთილ-ბენზოლის ურთიერთმოქმედება ფორმალდეჰიდთან ნალღობში 317

ნავთობძიება

- ეთოფურია, ნხეკურიანი, ელეკვიშვილი, ადიდიძე, თგაბუნია.* რელიქტური ნახშირწყალბადები ქართულ ნავთობებში* 329

* რეზიუმე



კომპლექსანართა ძიება

ს.სურთაძე, იბეშენაძე, ნ.ფორჯოლიანი, თ.საყვარელიძე, ღ.გოგუა, მ.გოვალაძე, ლ.კაშია. შარდოვანას 332
და თიოზარდოვანას შემცველი გლუტამინატების სინთეზი და კვლევა*

ბუნებრივ ნაერთთა ძიება

ლ.ტატაშვილი, მ.ბუზარაშვილი, ნ.ზარქუა, ა.დოლიძე. მაგნოლიის ყვავილის სურნელოვანი 333
ნივთიერებები

ბარემოს ძიება

ა.დოლიძე, ი.ბიჭაძე, ა.გოლეუთიანი, მ.ელენტი, მ.ჯაფარიძე. საქართველოში სახიფათო სამხედრო 339
ნარჩენების ნეიტრალიზაციის შესახებ*

ი.ქარცივაძე, ვ.შანიძე, ნ.კვიციანი, მ.ფანჩიძე. ორგანული საღებრების შემცველი საწარმოო 340
ჩამდინარე წყლების გაწმენდის კომბინირებული მეთოდი

მ.მამარადაშვილი, რ.თუშურაშვილი, მ.ფანჩიძე. სპილენძ (II) იონების შემცველი ჩამდინარე წყლების 343
იონნიმოცვლითი მეთოდით გაწმენდის ოპტიმალური პირობების დადგენა

ატომობიბა

ს.სურთაძე, თ.კვერნაძე, ნ.ოსიპოვა, ღ.ჯაფარიძე, ე.საღულაძე, ც.გაბელა, ლ.კაშია. ლომონტიტის 348
გაგლეხა ტოქსიკური ელემენტების (Cs, Sr) სორბციაზე აღმოსავლეთ საქართველოს
ზოგიერთ ნიადაგებში ოზონის გამოყენება მანგანუმის დიოქსიდის მისაღებად*

ტიმნოლობიბა

მ.ჯაფარიძე, ზ.კურატაშვილი, ი.აბდუშელიშვილი, ბ.წურუთელი. ბენზიმიდაზოლური ფუნგიციდური 352
პრეპარატების ტრანსფორმაციის გზების შესწავლა*

ლ.ახვლედიანი, დ.რამაზაშვილი, ი.ლორთქიფანიძე, ე.გოზალიშვილი, მ.ბიჭაძე. ატმოსფეროს 353
მეტეოროლოგიური მახასიათებლების გაგლეხა საკონსტრუქციო მასალების კოროზიაზე

რ.ჩაველიშვილი, ვ.ვაფინიაშვილი, ვ.გველეხიანი, მ.აკალიანი, ლ.წყალობაძე. მადნეულის სპილენძ- 358
თუთიის კონცენტრატის პირო-ჰიდრომეტალურული გადამამუშავების ნარჩენებიდან
ოქროსა და ვერცხლის ამოღება თიოკარბამიდული მეთოდით

ი.ლორთქიფანიძე, დ.რამაზაშვილი, ლ.ახვლედიანი, მ.ბიჭაძე, ე.გოზალიშვილი, ლ.თავაძე. 362
ნახშირბადიანი ფოლალების კოროზიისაგან დაცვა გეოთერმალურ წყლებში

მ.შალაბერიძე, ზ.კობაძე, ნ.ლომაძე. ლატენტური გამამყარებლის გაგლეხა ბუტადიენ-სტიროლის 367
კაუჩუკების რეოლოგიურ თვისებებზე*

ნ.კიკნაძე, ზ.კონცელიძე, რ.დავითაძე. ხილ-ბოსტნეულის კონსერვების სტერილიზაციის 368
ინტენსიფიცირება ორთქლკონტაქტური გაცხელების მეთოდით

ე.ბუაძე, მ.შარბიძე, რ.ბოჭორაშვილი, ნ.ფაილოძე. სამედიცინო საფენების ფორიანობის შესწავლა 371

გამოსათხროვარი 375

ინფორმაცია ავტორებისათვის 379

* რეზიუმე



CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

N.Klarjeishvili, I.Karalashvili, I.Dzneladze, T.Kvernadze, N.Osipova. Synthesis and Investigation of Calcium Pyrophosphates* 262

L.Arabuli, M.Rusia, N.Lekishvili, Z.Lomtadize, I.Kartozia, B.Pichkhaia. Synthesis and Characterization of Crystal Structures and Bioactivity of Quaternary Arsonium Triiodides 263

ANALYTIC CHEMISTRY

N.Kiknadze, M.Kiknadze. Seasonal Dynamics of the Black Sea Water Physical and Chemical Indices in Ajarian Coastal Strip* 274

ORGANIC CHEMISTRY

M.Chkhaidze, M.Khachidze, I.Jinikashvili, A.Kiriakidi, M.Tsitsagi. Recovery of Antioxidant Phenolics From Grape Seeds by Using Supercritical CO₂ Modified with Ethanol/Water* 278

PHYSICAL CHEMISTRY

T.Machaladze, N.Lezhava, T.Pavlenishvili. Thermodynamic Functions of Zinc Ferrite in 10 – 1300 K Range* 284

Ts.Ramishili, V.Tsitsishvili. Photocatalytic Decontamination of Pesticide-Containing Wastes 285

K.Amirkhanashvili, N.Nadiradze, Q.Gamkrelidze. Possibility to Increase Resolution Properties of PE-WAX Capillary Column* 292

T.Kordzakhia, T.Andronikashvili, L.Eprikashvili, N.Pirtskhalava, M.Zautashvili, N.Kachidze. Application of Natural Zeolites for Desiccation of Some Solvents Used in HPLC* 304

J.Bagdadadze, G.Gvelesiani, I.Janelidze, K.Ukleba. Thermodynamic Analysis of Carbothermal Reduction of Mixture of MnO – SiO₂ – Cr₂O₃ Oxides* 308

T.Zarqua, J.Kereselidze, Z.Pachulia. Quantum-Chemical Description of Basicity of Derivatives of Aniline* 312

R.Tushurashvili, M.Panchvidze, N.Chikvaidze, G.Macharadze. New Dosimetric Systems on the Basis of Aqueous Solutions of Salts of Bivalent Copper* 314

MATHEMATICAL CHEMISTRY

N.Kupatadze, N.Ovsianikova, M.Gverdsiteli, E.Markarashvili. Algebraic-Chemical Investigation of Triglycerides within the Scope of Quasi-ANB-Matrices Method* 316

CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS

N.Gelashvili, Z.Molodinashvili, G.Papava, N.Maisuradze, N.Dochturishvili, E.Gavashelidze, M.Gurgenishvili, R.Tsiskarishvili. Interaction of 1-Oxy-2-methyl-benzol and 1-Oxy-3-methyl-benzol with Formaldehyde in the Melt* 320

OIL CHEMISTRY

E.Topuria, N.Khetsuriani, E.Lekveishvili, A.Dididze, T.Gabunia. Relic Hydrocarbons in Georgian Crude Oils* 329

* Summary



CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

- S.Urotadze, I.Beshkenadze, N.Zhorzholiani, T.Sakvarelidze, L.Gogua, M.Gogaladze, L.Kashia.* Synthesis and Investigation of Glutaminates Containing Urea and Thiourea 330

CHEMISTRY OF NATURAL COMPOUNDS

- L.Tatiashvili, M.Buzariashvili, N.Zarqua, A.Dolidze.* Fragrant Substances of Magnolia Flowers* 335

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

- A.V.Dolidze, I.I.Mikadze, A.R.Goletiani, M.S.Zghenti, M.Z.Japaridze.* About Neutralization of Dangerous Military Residues in Georgia 336

- I.Kartsivadze, G.Shanidze, N.Kvirkvelia, M.Panchvidze.* Combined Method for Purification of Industrial Sewage Containing Organic Dyes* 342

- M.Mamaradashvili, R.Tushurashvili, M.Panchvidze.* Determination of Optimal Conditions for Ion Exchange Purification of Sewage Containing Copper (II) Ions* 346

AGRICULTURAL CHEMISTRY

- S.Urotadze, T.Kvernadze, N.Osipova, L.Japaridze, E.Salukvadze, T.Gabelia, L.Kashia.* Influence of Laumontite on Sorption of Toxic Elements (Cs, Sr) by Soils of Eastern Georgia* 348

TECHNOLOGY

- M.Japaridze, Z.Kurataashvili, I.Abdushelishvili, B.Tsereteli.* Research of Transformation Ways of Benzimidazole Fungicide Preparations* 352

- L.A.Akhvlediani, D.R.Ramazashvili, I.N.Lordkipanidze, E.I.Gozalishvili, M.P.Mikaberidze.* Influence of Atmosphere Meteorological Factors on Corrosion of Construction Materials* 357

- R.Chagelishvili, V.Gaprindashvili, G.Gvelesiani, M.Avaliani, L.Tskhalobadze.* Extraction of Gold and Silver by Thiocarbamide Method from Residues of Pyro-Hydrometallurgical Treatment of Cooper-Zinc Concentrate of Madneuli* 361

- I.Lordkipanidze, D.Ramazashvili, L.Akhvlediani, M.Mikaberidze, E.Gozalishvili, L.Tavadze.* Protection of Carbon Steels from Corrosion in Geothermal Waters* 364

- M.Shalamberidze, Z.Kopadze, N.Lomtadze.* Influence of Latent Solidifier on Reological Properties of Butadiene-Styrene Rubbers* 367

- N.Kiknadze, Z.Kontselidze, R.Davitadze.* Botfted Fruit and Vegetable Sterilisation Intensification by Steamcontactive Warm Up Method* 370

- E.Buadze, M.Sharabidze, R.Bochorishvili, N.Pailodze.* Study Of Medical Cloth's Porosity* 374

CONDOLENCE

INFORMATION for AUTHORS

375
379

* Summary



СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н.А.Клардҭсеишвили, И.А.Каралаишвили, И.Д.Дзnelадзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова. 262
Синтез и исследование пирофосфатов кальция

А.Арабули, М.Русия, Н.Лекишвили, З.Ломтатидзе, И.Картозия, Б.Пичхашия. 270
Рентгеноструктурное исследование триоидидо-арсония и его биоактивность*

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н.О.Кикнадзе, М.О.Кикнадзе. 274
Сезонная динамика физико-химических показателей воды Чёрного моря в прибрежной зоне Аджарии*

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М.Ш.Чхаидзе, М.М.Хачидзе, И.В.Джиникашвили, А.В.Кириакиди, М.В.Цицаги. 278
Получение фенольных антиоксидантов из виноградных семян при использовании модифицированного (этанол/вода) суперкритического CO₂*

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Т.С.Мачаладзе, Н.Г.Лежсая, Т.А.Павленишвили. 284
Термодинамические функции феррита цинка в интервале 10 – 1300 К*

Ц.М.Раишвили, В.Г.Цицишвили. 288
О фотокаталитическом обезвреживании пестицид-содержащих отходов*

К.Д.Амирханашвили, Н.А.Надирадзе, К.М.Гамкрелидзе. 289
О возможности повышения эффективности капиллярной колонки с неподвижной фазой PE-WAX

Т.Н.Кордзашия, Т.Г.Андроникашвили, Л.Г.Эприкашвили, Н.В.Пирцхалава, М.Г.Зауташвили, Н.А.Кахидзе. 293
Применение природных цеолитов для осушки некоторых растворителей, используемых в практике ВЭЖХ

Д.И.Багдавадзе, Г.Г.Гвелесиани, И.С.Джанелидзе, К.З.Уклеба. 305
Термодинамический анализ карботермического восстановления смеси оксидов MnO – SiO₂ – Cr₂O₃

Т.Ш.Заркуа, Дж.А.Кереселидзе, З.В.Пачулия. 309
Квантово-химическое описание основности производных анилина

Р.Г.Туиурашвили, М.В.Панчвидзе, Н.М.Чикваидзе, Г.П.Мачарадзе. 314
Новые дозиметрические системы на основе водных растворов солей двухвалентной меди*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н.О.Купатадзе, Н.Н.Овсяникова, М.И.Гвердцители, Е.Г.Маркарашвили. 315
Алгебра-химическое исследование триглицеридов в рамках метода квази-ПНС-матриц

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.С.Гелашвили, З.П.Молодинашвили, Г.Ш.Папая, Н.А.Майсурадзе, Н.С.Дохтуришвили, Э.Ш.Гавашелидзе, М.Б.Гургенишвили, Р.П.Цискаришвили. 320
Взаимодействие 1-окси-2-метил- и 1-окси-3-метил-бензола с формальдегидом в расплаве*



НЕФТЕХИМИЯ

Э.Н.Топурия., Н.Т.Хецириани, Э.Г.Леквейшвили, А.В.Дидидзе, Т.Г.Габуния. Реликтовые углеводороды в грузинских нефтях 321

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Л.Уротадзе, И.А.Беикенадзе, И.Б.Жоржолшани, Т.Н.Сакварелидзе, Л.Д.Гогоа, М.А.Гоголадзе, Л.Д.Кашия. Синтез и исследование глутаминатов, содержащих мочевины и тиомочевину 332

ХИМИЯ ПРИРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л.Т.Татиашвили, М. С.Бузариашвили, Н.К.Заркуа, А.В.Долидзе. Душистые вещества цветка магнолии* 335

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.В.Долидзе, И.И.Микадзе, А.Р.Голетиани, М.С.Жгенти, М.З.Джапаридзе. О нейтрализации опасных военных отходов в Грузии* 339

И.Н.Карцивадзе, Г.В.Шанидзе, Н.М.Квирквелия, М.В.Панчвидзе. Комбинированная очистка производственных сточных вод, содержащих органические красители* 342

М.И.Мамардашвили, Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе. Установление оптимальных условий ионнообменной очистки сточных вод, содержащих ионы меди (II)* 346

АГРОХИМИЯ

С.Л.Уротадзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, Л.К.Джапаридзе, Е.Ш.Салуквадзе, Ц.С.Габелия, Л.Д.Кашия. Влияние ломонтита на сорбцию токсических элементов (Cs, Sr) в некоторых почвах Восточной Грузии 347

ТЕХНОЛОГИЯ

М.Ш.Джапаридзе, З.А.Курашвили, И.Г.Абдушелишвили, Б.С.Церетели. Исследование путей трансформации бензимидазольных фунгицидных препаратов 349

Л.А.Ахведиани, Д.Р.Рамазашвили, И.Н.Лордкипанидзе, Э.И.Гозалишвили, М.П.Микаберидзе. Влияние метеорологических факторов атмосферы на коррозию конструкционных материалов* 357

Р.Д.Чагелишвили, В.Н.Гаприндашвили, Г.Г.Гвелесиани, М.А.Авалиани, Л.А.Цкалобадзе. Извлечение золота и серебра тиокарбамидным методом из остатков пиро-гидрометаллургической переработки Маднеульского медно-цинкового концентрата* 361

И.Н.Лордкипанидзе, Д.Р.Рамазашвили, Л.А.Ахведиани, М.П.Микаберидзе, Э.И.Гозалишвили, Л.Ф.Тавадзе. Защита углеродистых сталей от коррозии в геотермальных водах* 364

М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе. Влияние латентного отвердителя на реологические свойства бутадиен-стирольных каучуков 365

Н.О.Кикнадзе, З.И.Концелидзе, Р.Н.Давитадзе. Интенсификация процесса стерилизации плодоовощных консервов методом пароконтактного нагрева* 370

Е.Буадзе, М.Шарабидзе, Р.Бочоришвили, Н.Паилodge. Изучение пористости медицинских салфеток* 374

СОБОЛЕЗНОВАНИЕ

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ 375

* Резюме

არაროგანული ქიმიის

კალციუმის პიროფოსფატების სინთეზი და კვლევა

ნაზიბროლა კლარჯეიშვილი, ირმა ყარალაშვილი, ინგა ძნელაძე, თამარ კვერნაძე, ნანა ოსიპოვა
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

უკანასკნელ წლებში მეცნიერებაში განვითარება დაიწყო ახალმა მიმართულებამ ფოსფატური კომპოზიციური მასალების სახეწოდებით. ეს არის ფოსფატური ნაერთების საფუძველზე მიღებული სპეციალური დანიშნულების მასალები [1], რომელთა გამოყენების სპექტრი საკმაოდ ფართოა: ფარმაცია, სოფლის მეურნეობა და მრეწველობის სხვა დარგები. მეცნიერული და პრაქტიკული თვალსაზრისით მეტად საინტერესოა ორ- და სამეალენტური მეტალების მქონე ფოსფატური ნაერთების მიღების კანონზომიერების დადგენა და მიღებული ნაერთების თვისებების შესწავლა. ამ მიზნით, ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა სისტემა $\text{CaO-H}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ სკრინინგაკრისის ხსნადობის მეთოდით [2]. როგორც ცნობილია, პიროფოსფორმჟავა ოთახის ტემპერატურაზე იშლება, აქედან გამომდინარე, კვლევა წარმოებდა 0°C -ზე. საწყის ნივთიერებებდ გამოყენებულ იქნა CaCO_3 (ქს.) და კრისტალური პიროფოსფორმჟავა.

მოცემულ სისტემაში წონასწორობა მყარ და თხევად ფაზებს შორის მყარდებოდა 60 დღის განმავლობაში. ხსნარებში წონასწორობის დამყარება კონტროლდებოდა თხევად ფაზაში კალციუმის განსაზღვრებით. წონასწორობის მდგომარეობა მიღწეულად ითვლებოდა მას შემდეგ, როცა კალციუმის კონცენტრაცია აღარ იცვლებოდა. წონასწორობის ხსნარები იფილტრებოდა, მყარი ფაზის ჩარეცხვა წარმოებდა ჯერ პიროფოსფორმჟავას მინიმალური მოცულობით (რომლის კონცენტრაცია ახლოს იყო წონასწორობის ხსნარის კონცენტრაციასთან), შემდეგ სპირტით. თხევადი და მყარი ფაზის ნიმუშებში ისაზღვრებოდა Ca^{2+} და $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ -ის იონების შემცველობა ანალიზის ქიმიური მეთოდებით. ანალიზის შედეგები გამოითვლებოდა უწყველ შედგენილობაზე და მიღებული შედეგების საფუძველზე იქნა აგებული ჯიბს-როზემონის სამკუთხედი, ხოლო მყარი ფაზის შედგენილობა გრაფიკულად ჯიბსის სამკუთხედის მეშვეობით დადგინდა.

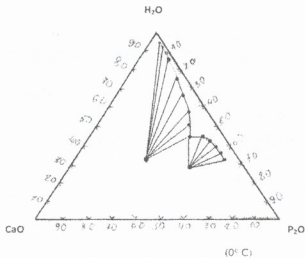
სისტემის იზოთერმული ხსნადობის კვლევის შედეგები მოცემულია ცხრილში 1 და ჯიბს-როზემონის სამკუთხედზე. მოცემული სისტემის ხსნადობის იზოთერმა (ნახაზი 1) შედგება ორი განშტოებისაგან, რომელთაც შეესაბამება გამოყოფილი მყარი ფაზები შემდეგი შედგენილობით: $\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ და $\text{Ca}(\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ხოლო კალციუმის საშუალო პიროფოსფატი, ძლიერ განაპირობებული პიროფოსფორმჟავის შემთხვევაშიც კი არ გამოიყოფა.

ცხრილი 1. $\text{CaO-H}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ სისტემის ხსნადობა (0°C -ზე)

თხევადი ფაზის შედგენილობა			მყარი ფაზის შედგენილობა		ამოყოფილი ნაერთები
CaO %	P ₂ O ₅ %	H ₄ P ₂ O ₇ %	CaO %	P ₂ O ₅ %	
0.5	3.1	3.9	19.28	39.00	CaO·P ₂ O ₅ ·6H ₂ O
1.0	4.8	6.0	20.50	40.15	
2.5	12.1	15.1	17.45	41.05	
4.6	21.0	26.3	17.28	42.70	
6.8	29.3	36.7	15.89	42.85	
7.5	35.4	44.4	15.80	43.05	
11.2	39.0	48.8	15.85	45.15	
14.9	40.5	50.7	18.05	45.60	
14.5	42.0	53.4	16.75	45.50	
11.0	46.2	57.9	15.90	58.30	
8.7	50.5	63.3	14.78	51.70	
8.1	55.0	68.9	13.45	54.40	
6.9	59.2	74.2	13.00	56.80	
6.1	62.2	77.9	11.00	57.50	

ცხრილის მონაცემების საფუძველზე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ $\text{CaO-H}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ სისტემაში პიროფოსფორმჟავის კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად კალციუმის უანგის ხსნადობა თანდათან

იზრდება და მაქსიმალური მნიშვნელობა (14,9% CaO) მიიღწევა 51%-იან პიროფოსფორმჟავაში, შემდეგ ხსნადობა მცირდება და მინიმუმს (6,1% CaO) აღწევს 78%-იან პიროფოსფორმჟავაში.



ნახ. 1. $\text{CaO-H}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ სისტემის ხსნადობის იზოთერმა

აღნიშნულ სისტემაში გამოყოფილი კალციუმის მჟავა პიროფოსფატების ქიმიური ანალიზის შედეგები:

$\text{CaH}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —სთვის: გამოთვლილია, %:	$\text{Ca}^{2+} - 13,08$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 56,84$; $\text{H}_2\text{O} - 29,43$; $\text{H}^+ - 0,65$;
ნაპოვნია, %:	$\text{Ca}^{2+} - 12,92$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 56,72$; $\text{H}_2\text{O} - 29,40$; $\text{H}^+ - 0,63$;
$\text{Ca}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ —სთვის: გამოთვლილია, %:	$\text{Ca}^{2+} - 8,26$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 71,90$; $\text{H}_2\text{O} - 18,62$; $\text{H}^+ - 1,23$;
ნაპოვნია, %:	$\text{Ca}^{2+} - 8,24$; $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} - 71,75$; $\text{H}_2\text{O} - 18,50$; $\text{H}^+ - 1,08$.

კალციუმის მჟავა პიროფოსფატები ჩვეულებრივ პირობებში საკმაოდ მდგრადებია და მათი შენახვა შეიძლება ზანგრძლივი დროის განმავლობაში. ანიონის დაშლას იწვევს გაუწყლობა, განსაკუთრებით მაღალ ტემპერატურებზე [3]. მიღებული ნაერთები ხასიათდებიან ორი ენდოთერმული პიკით 130°C და 300°C-ზე, რომლებიც შეესაბამება საკრისტალიზაციო წყლის სუფურებრივ მოცილებას. ქიმიურად ბმული წყალი თანდათანობით სცილდება 600°C-მდე. ეგზოთერმული პიკები 680°C და 840°C-ზე შეესაბამება გამოშვარით პროდუქტების კრისტალიზაციას.

შესწავლილია კალციუმის ოქსიდის ხსნადობა სხვადასხვა კონცენტრაციის პიროფოსფორმჟავაში 0°C-ზე სკრეინმაკერის ხსნადობის მეთოდით. გამოყოფილია კალციუმის მჟავა პიროფოსფატები, დადგენილია მიღებული ნაერთების სინთეზის პირობები.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Van Wazer J.R. Practical and Theoretical Phosphorus Chemistry. In: 1st International Cong. Phosphor. Compounds, Rabat, 1977, p. 95-106.
2. Танаиав И.В., Джабишвили Н.А. Ж. неорг. материалы, 1969, т. 5, с. 1402.
3. Umedaki T., Yamada S., Hisano Y. XI International Conference of Phosphor Chemistry, Tallinn, 1990, p. 5-12.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CALCIUM PYROPHOSPHATES

Nazibrola Klarjeshvili, Irma Karalashvili, Inga Dzeladze, Tamar Kvernadze, Nana Osipova
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Solubility of calcium oxide in pyrophosphorous acid was studied at 0°C. The Skreinemakers graphic method was used to determine the composition of the formed compounds. Optimal conditions for formation of the compounds $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ have been established. The optimal conditions of synthesis was developed at 0°C.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Н.А.Кларджейшвили, И.А.Каралашвили, И.Д.Дзnelадзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Изучена растворимость CaO в пирофосфорной кислоте при 0°C, методом растворимости Скрейнмакера. Определены условия выделения соединений: $\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Установлены условия синтеза при 0°C.



SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CRYSTAL STRUCTURES AND BIOACTIVITY OF QUATERNARY ARSONIUM TRIIODIDES

Lili Arabuli, Maia Rusia, Nodar Lekishvili, Zurab Lomtadze, Irma Kartoziya, Bachana Pichkhaia

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University**

Quaternary arsonium triiodides $[(\text{Ph}_3\text{AsCH}_2)_3\text{I}]_3$ and $[(i\text{-Bu})_3\text{AsCH}_2\text{I}]_3$ have been synthesized and studied. The X-ray structures of $[(\text{Ph}_3\text{AsCH}_2)_3\text{I}]_3$ and $[(i\text{-Bu})_3\text{AsCH}_2\text{I}]_3$ have been determined. Crystals belong to the monoclinic (comp.1) system, space group P 2₁/n (No. 14) with $a=10.97$ (1)Å, $b=13.152$ (1)Å, $c=16.882$ (1)Å, $\beta=93.01$ (1)° and to the triclinic system (comp.2), space group P-1 (No. 2) with $a=8.413$ (1)Å, $b=9.109$ (1)Å, $c=15.876$ (1)Å, $\alpha=76.24$ (1)°, $\beta=75.60$ (1)°, $\gamma=75.26$ (1)°. The structures were refined to an R value of 0.063 from 4082 (comp. 1) and 0.091 from 4475 (comp.2) observed reflections. The as atom is coordinated tetrahedral to the substituents and the anion has a linear structure. The synthesis of $[\text{R}_2(\text{R}')\text{AsCH}_2\text{I}]_3$ (where $\text{R}=\text{R}'$ or $\text{R}\neq\text{R}'$) are described. The possibility of the perspective application of synthesized compounds has been shown.

INTRODUCTION

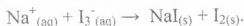
Inter-halogen compounds reacts with metal halides to form the XX_n^{1-} ions, as well as "mixed" anions such as I_2Cl^- , I_4Cl^- , ICl_3F^- etc. [1]. The Lewis acidity is expressed for di-iodine and the heavy di-halogens toward electron pair donor molecules. The Lewis acidity is also evident in the interaction of halogen molecules with ion donors to give the range of ions known as polyhalides. I_3^- and I_5^- polyiodides are Lewis acid-base complexes, in which I^- and I_3^- act as the bases and I_2 acts as the acid.

The Lewis structure of I_3^- has three equatorial lone pairs on the central I atom and two axial bonding pairs in a trigonal bipyramidal arrangement.

As I_3^- ion can interact with an additional I_2 molecule to yield larger mononegative polyiodides of composition $[(\text{I}_2)_n(\text{I})^-]$. In combination with a large cation, such as $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ [2] and $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ [3], it is symmetrical and linear with a longer I-I bond than in I_2 . However, the structure of the triiodide ion is highly sensitive to the identity of the counter ion. For example, Cs^+ , which is smaller than the tetra-methylammonium ion, distorts the I_3^- ion and produces one long and one short I-I bond [4, p. 556]:



A more exam example of sensitivity to the cation is provided by NaI_3 , which can be formed in aqueous solution but decomposes when the water is evaporated:



This behavior is another example of the instability of large anions in combination cations. Thus, the large cations are necessary to stabilize them in the solid state.

Structures of arsenic-organic compounds are studied less, though about 6000 arsenic inorganic and organic compounds have been synthesized to present [4]. Thus, the identification and characterization of arsenic-containing compounds is actual and interesting in terms of theoretical and practical meaning, because arsenic compounds are important as anticancer drugs [5], biological active substances [6], in protective covers and polymers with specific properties [7], as auxiliaries in asymmetric synthesis [8,9], as catalysts [10], etc.

* 3, I. Chavchavadze Ave., 0128, Tbilisi, Georgia; e-mail: lili.arabuli@gmail.com, lekino@gmail.com



Recently [11,12] quaternary arsonium iodides have been synthesized by us; similar to KI with their structure, - they also have a counter anion - I. Because of this, we have attempted to obtain and study analogical type polyiodides.

The Lewis basicity arises from the lone pair on the central atom of tertiary arsine (:AsR₃), moreover, the central atom may exist in oxidation states +3 or +5 in AsR₃ and AsR₄⁺, respectively. Compounds containing lone pairs can be considered rich with electron and trialkyl(aryl)arsines (:AsR₃) act as nucleophilic toward haloid-alkanes to produce tetra-alkyl(aryl)arsonium salts (AsR₄⁺), which contain As(V) [2, p.448].

Chemically active (with high toxicity) 3- coordinated organic-arsenic compounds (here: arsines) can be stabilized by forming a fourth bond with electrophilic substituents and 4-coordinated arsenic compounds are chemically stable and less toxic. After stabilizing of highly active arsines, there are produced arsonium salts (with 4-coordinated arsenic atom), which are successfully used in synthetic inorganic chemistry as bulky cations to stabilize bulky anions [13].

Thus, tertiary arsines have been alkylated with methyl iodide [11] to obtain stable quaternary iodides:



where R = R' = Pr, i-Pr, Bu, i-Bu, Am and Ph; R' ≠ R = Bu and Ph.

EXPERIMENTAL

Crystals of compounds [(Ph₃AsCH₂I)I₃ and [(i-Bu)₃AsCH₂I]I₃] were prepared by treatment of the arsonium iodides alcohol solutions with an excess (about 5%) of I₂ alcohol solution. Dark-red solution was stayed during 5-7 days, after filtration the product was washed with deionizer water, alcohol and dried in vacuum (with CaCl₂). The crystals were characterized by x-ray analysis, IR spectroscopy and chemical (elemental) analysis.

Arsenic was amalgamated by Evins' method [16], iodine - by mercurimetric analysis method [17].

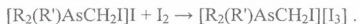
Materials. Crystallographic data for the structures reported in this paper have been deposited on Data Centre as supplementary publication No. CCDC-661921 and CCDC-661922. Copies of the data can be obtained free of charge on application to CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK*.

IR spectra were obtained from KBr pellets, using UR-20 (Karl Zeiss®) spectrophotometers and a Nicollet Nexus 470 machine with MCTB detector.

GENERAL RESULTS

Synthesis:

To create arsonium polyiodides there has been ascertained that complex cation [R₂(R')AsCH₂I]⁺ doesn't impede combination of additive iodine atoms with the anion, after reaction two iodine atoms combine into anion iodine:



The [R₂(R')AsCH₂I][I₃] formulas for synthesized compounds were determined by means of the analytical procedures described in experimental section. Results of chemical analyses and Loading of starting materials and yields of reaction products are given in tables 1 and 2.

* Fax: int. code +44(1223)336-033; e-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk

Table 1. Results of chemical analyses

No	Formula	Analyses: calcul.%/found%	
		As	I
1.	Pr ₃ AsCH ₂ I ₄	10.34/10.02	69.96/70.32
2.	(i-Pr) ₃ AsCH ₂ I ₄	10.34/10.57	69.96/69.54
3.	Bu ₃ AsCH ₂ I ₄	9.77/10.11	66.13/66.39
4.	(i-Bu) ₃ AsCH ₂ I ₄	9.77/9.45	64.13/65.82
5.	Bu ₂ Ph ₂ AsCH ₂ I ₄	9.52/9.27	64.45/64.03
6.	Am ₂ Ph ₂ AsCH ₂ I ₄	9.26/9.69	62.70/62.36
7.	Am ₃ AsCH ₂ I ₄	9.20/8.77	62.24/62.49
8.	Ph ₃ AsCH ₂ I ₄	9.06/9.48	61.33/61.03

Table 2. Loading of starting materials and yields of reaction products

No	arsonium iodide		iodine		yield		
	g	mole	g	mole	G	mole	%
1.	1.17	0.0025	0.66	0.0026	1.64	0.0023	91.3
2.	1.20	0.0025	0.68	0.0027	1.73	0.0023	93.4
3.	1.80	0.0035	0.93	0.0037	2.37	0.0031	88.3
4.	1.65	0.0032	0.86	0.0034	2.12	0.0028	86.2
5.	1.50	0.0028	0.75	0.0029	1.85	0.0023	83.5
6.	1.44	0.0026	0.69	0.0027	1.72	0.0021	82.1
7.	1.3	0.0024	0.64	0.0025	1.62	0.0020	82.7
8.	1.86	0.0032	0.86	0.0034	2.33	0.0028	86.9

IR spectroscopic study: The IR spectrum of [(Ph₃AsCH₂)I]₃ is shown in Fig.1. The aromatic C-H stretching bands appear in the 3047 cm⁻¹ and the aliphatic C-H - in the 2877 (asymm.) and 2946 (symm.) cm⁻¹ regions. Skeletal vibrations, representing aromatic C=C absorb in the 1581-1434cm⁻¹ range. The C-H_{ar} bending bands appear in the regions 1241-1025 cm⁻¹ (in plane bending) and 833-686 cm⁻¹ (out-of plane bending) [15]. The As-C stretching bands appear at the 462 cm⁻¹ (As-C_{ar}) and 655 cm⁻¹ (As-C_{aliph.}), characterized for As-C₄ bonds in tetrahedral position.

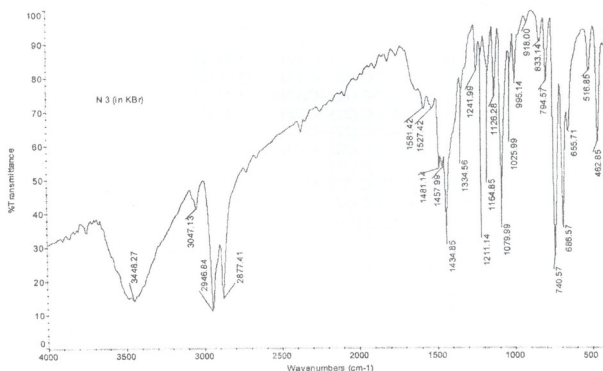


Figure 1. IR spectrum of Iodmethylenetriphenylarsonium triiodide

Structural Analysis:

The crystallographic data and structure refinement are given in table 3, bond lengths [Å] and angles [°] – in table 4.

Table 3. Crystal data and structure refinement for the compound 1 – [(C₆H₅)₃AsCH₂]I₃ and the compound 2 – [(i-C₄H₉)₃AsCH₂]I₃

Bruto formula	C ₁₉ H ₁₇ AsI ₄	C ₁₃ H ₂₉ AsI ₄
Molecular mass	827.87	867.89
Temperature	198 (2) K	198 (2) K
Wavelength	0.71073 Å	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 ₁ /n (No. 14)	triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 10.197 (1) Å b = 13.152 (1) Å β = 93.01 (1)° c = 16.882 (1) Å	a = 8.413 (1) Å α = 76.24 (1)° b = 9.109 (1) Å β = 75.60 (1)° c = 15.876 (1) Å γ = 75.26 (1)°
Volume	2260.9 (3) Å ³	1119.67 (19) Å ³
Z, Calculated density	4, 2.529 Mg/m ³	2, 2.375 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.353 mm ⁻¹	6.403 mm ⁻¹
F (000)	1560	732
Crystal size	0.25 × 0.15 × 0.03 mm	0.60 × 0.30 × 0.05 mm
Theta range for data collection	1.96 to 27.88°	1.35 to 27.47°
Limiting indices	-13 < h <= 13, -17 <= k <= 16, -22 <= l <= 22	-9 <= h <= 10, -11 <= k <= 11, -20 <= l <= 20
Reflections collected / unique	9871 / 5377 [R (int) = 0.0333]	7329 / 4943 [R (int) = 0.0341]
Completeness to theta – 27.47	96.6 %	96.5%
Max. and min. transmission	0.8323 and 0.2996	0.7402 and 0.1139
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5377 / 0 / 217	4943 / 0 / 172
Goodness-of-fit on F ²	1.064	1.034
Final R indices [I > 2 (I)]	R1 = 0.0626, wR2 = 0.1978	R1 = 0.0910, wR2 = 0.2718
R indices (all data)	R1 = 0.0835, wR2 = 0.2175	R1 = 0.0964, wR2 = 0.2764
Largest diff. peak and hole	2.743 and -5.698 eÅ ⁻³	3.082 and -5.433 eÅ ⁻³

Table 4. Bond lengths [Å] and angles [°] for C₁₉H₁₇AsI₄ and C₁₃H₂₉AsI₄

As (1)–C (31)	1.906 (9)	As (1)–C (11)	1.921 (13)
As (1)–C (1)	1.912 (9)	As (1)–C (1)	1.925 (15)
As (1)–C (21)	1.922 (9)	As (1)–C (31)	1.949 (13)
As (1)–C (11)	1.924 (9)	As (1)–C (21)	1.953 (13)
C (1)–I (1)	2.154 (10)	C (1)–I (1)	2.132 (17)
C (11)–C (16)	1.370 (14)	C (11)–C (12)	1.53 (2)
C (11)–C (12)	1.384 (13)	C (12)–C (14)	1.51 (2)
C (12)–C (13)	1.405 (15)	C (12)–C (13)	1.55 (3)
C (13)–C (14)	1.373 (17)	C (21)–C (22)	1.53 (2)
C (14)–C (15)	1.384 (17)	C (22)–C (23)	1.51 (3)
C (15)–C (16)	1.392 (15)	C (22)–C (24)	1.53 (3)
C (21)–C (26)	1.366 (13)	C (31)–C (32)	1.50 (2)
C (21)–C (22)	1.442 (13)	C (32)–C (33)	1.50 (3)
C (22)–C (23)	1.355 (15)	C (32)–C (34)	1.58 (3)
C (23)–C (24)	1.382 (16)	I (11)–I (12)	2.9243 (12)
C (24)–C (25)	1.406 (16)	I (11)–I (12) # 1	2.9243 (12)
C (25)–C (26)	1.402 (14)	I (21)–I (22) # 2	2.9131 (11)
C (31)–C (36)	1.370 (13)	I (21)–I (22)	2.9131 (11)
C (31)–C (32)	1.409 (14)		
C (32)–C (33)	1.352 (15)		
C (33)–C (34)	1.354 (17)		
C (34)–C (35)	1.421 (17)		
C (35)–C (36)	1.389 (14)		
I (20)–I (21)	2.8622 (12)		
I (20)–I (22)	3.0011 (11)		

C (31)–As (1)–C (1)	114.0 (4)	C (11)–As (1)–C (1)	107.5 (7)
C (31)–As (1)–C (21)	109.8 (4)	C (11)–As (1)–C (31)	114.7 (6)
C (1)–As (1)–C (21)	105.3 (4)	C (1)–As (1)–C (31)	106.8 (7)
C (31)–As (1)–C (11)	109.3 (4)	C (11)–As (1)–C (21)	110.3 (7)
C (1)–As (1)–C (11)	111.4 (4)	C (1)–As (1)–C (21)	109.8 (7)
C (21)–As (1)–C (11)	106.7 (4)	C (31)–As (1)–C (21)	107.5 (7)
As (1)–C (1)–I (1)	114.1 (5)	As (1)–C (1)–I (1)	112.9 (8)
C (16)–C (11)–C (12)	122.2 (9)	C (12)–C (11)–As (1)	118.3 (11)
C (16)–C (11)–As (1)	117.1 (7)	C (14)–C (12)–C (11)	108.2 (15)
C (12)–C (11)–As (1)	120.5 (8)	C (14)–C (12)–C (13)	110.7 (16)
C (11)–C (12)–C (13)	117.7 (10)	C (11)–C (12)–C (13)	112.5 (15)
C (14)–C (13)–C (12)	120.5 (10)	C (22)–C (21)–As (1)	116.8 (12)
C (13)–C (14)–C (15)	120.5 (10)	C (23)–C (22)–C (24)	110 (2)
C (14)–C (15)–C (16)	119.6 (10)	C (23)–C (22)–C (21)	113.5 (18)
C (11)–C (16)–C (15)	119.3 (10)	C (24)–C (22)–C (21)	107.2 (17)
C (26)–C (21)–C (22)	121.0 (9)	C (32)–C (31)–As (1)	115.5 (11)
C (26)–C (21)–As (1)	120.7 (7)	C (33)–C (32)–C (31)	114.8 (14)
C (22)–C (21)–As (1)	118.0 (7)	C (33)–C (32)–C (34)	108.8 (17)
C (23)–C (22)–C (21)	117.8 (9)	C (31)–C (32)–C (34)	105.4 (15)
C (22)–C (23)–C (24)	122.3 (10)	I (12)–I (11)–I (12) # 1	180.00 (4)
C (23)–C (24)–C (25)	119.9 (9)	I (22) # 2–I (21)–I (22)	180.0
C (26)–C (25)–C (24)	119.1 (10)		
C (21)–C (26)–C (25)	119.9 (9)		
C (36)–C (31)–C (32)	119.7 (9)		
C (36)–C (31)–As (1)	120.3 (7)		
C (32)–C (31)–As (1)	120.0 (7)		
C (33)–C (32)–C (31)	120.7 (10)		
C (32)–C (33)–C (34)	119.8 (10)		
C (33)–C (34)–C (35)	121.5 (10)		
C (36)–C (35)–C (34)	117.9 (9)		
C (31)–C (36)–C (35)	120.3 (10)		
I (21)–I (20)–I (22)	179.38 (4)		

By x-ray analysis, verifying results and conclusions of the work [10,], we have concluded that in the interaction of tertiary arsines R_3As or $R_2(R')As$ with methylene iodide (CH_2I_2), $-CH_2I^+$ group takes place in internal sphere of complexes and only one atom I is in external sphere. Thus, by this analysis it is clear that by alkylation of tertiary arsines with organodihalide quaternary arsonium salts – iodmethylenetrialkyl(aryl)arsonium iodides are obtained.

Crystal structure of $[Ph_3AsCH_2I]^+I_3^-$:

$[Ph_3AsCH_2I]^+I_3^-$ crystallises in the monoclinic, space group P 2₁/n (No. 14) with $a=10.197$ (1)Å, $b=13.152$ (1)Å, $c=16.882$ (1)Å, $\beta=93.01$ (1)° and four formula units per unit cell. The crystal structure was solved via the Patterson method. For refinement full-matrix least-squares methods were applied.

The cation has a tetrahedral shape and the anion has a linear structure. The structures of iodmethylenetriphenylarsonium cation and triiodide anion are shown in Fig. 2.

In the cation three carbon atoms of phenyl groups are similar and directly bonded to the arsenic atom and one is different- carbon atom of alkyl group – methyl iodide (CH_2I) is fourth bond. The shortest As–C bond is $As(1)–C(31)=1.906$ Å, lengths of As–C bonds to tetrahedral endings are almost equal – $As(1)–C(21) = 1.922$ Å and $As(1)–C(11) = 1.924$ Å. The two angles of the cation $C(31)–As(1)–C(21) = 109.8^\circ$ and $C(31)–As(1)–C(11) = 109.3^\circ$ which is characterized for tetrahedral [14], bond angles of phenyl groups are in sp^2 hybridization position and the meanings of bond angles range $117-120^\circ$. The fourth carbon atom (of CH_2I^- group) is also in tetrahedral position like (central) atom. Angles C–As–C (in the cation) are 105.3, 109.8, 109.3 and 114.0° ,

which are nearer at 109° , thus we may say that the cation of this quaternary salt has distorted tetrahedral shape according to [14].

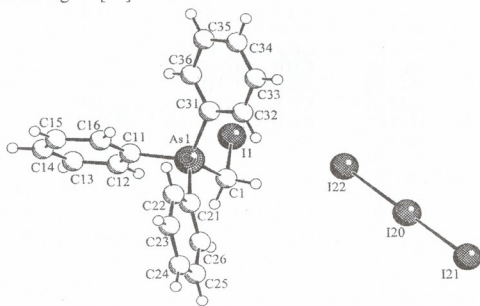


Figure 2. Structure of iodmethylenetriphenylarsonium triiodide $[\text{Ph}_3\text{AsCH}_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$

The anion I_3^- has asymmetric linear structure $[\text{I}-2.86-\text{I}-3.00-\text{I}]^-$ (the bond length of the anion of $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^+$ is $[\text{I}-2.90-\text{I}-2.90-\text{I}]^-$ and this may be caused by asymmetric structure of the comp.1 (CH_2I group is as the fourth substituent in it) and the angle of $\text{I}(21)-\text{I}(20)-\text{I}(22)$ is 179.38° .

Crystal structure of $[(i\text{-Bu})_3\text{AsCH}_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$:

$[(i\text{-Bu})_3\text{AsCH}_2\text{I}]^+\text{I}_3^-$ crystallizes in the triclinic, space group space group P-1 (No. 2) with $a = 8.413(1)\text{\AA}$, $b = 9.109(1)\text{\AA}$, $c = 15.876(1)\text{\AA}$, $\alpha = 76.24(1)^\circ$, $\beta = 75.60(1)^\circ$ and $\gamma = 75.26(1)^\circ$ and four formula units per unit cell. The crystal structure was solved via the Patterson method.

The cation has the shape of a tetrahedron and the anion has a symmetric linear structure. The structures of iodmethylenetri-*iso*-buthylarsonium cation and triiodide anion are shown in Figure 3.

In the cation three carbon atoms of *isobutyl* groups are similar and directly bonded to the arsenic atom and one is different- the carbon atom of alkyl group – methyliodide (CH_2I) is the fourth bond. The bond length of Ph-substitued compound is shorter than *i*-Bu-substitued compound 2. The shortest As-C bond is $\text{As}(1) - \text{C}(11) = 1.921\text{\AA}$ and their meaning range $1.921-1.953\text{\AA}$. As-C bonds to tetrahedral endings are almost equal – $\text{As}(1)-\text{C}(31) = 1.949\text{\AA}$ and $\text{As}(1)-\text{C}(21) = 1.953$.

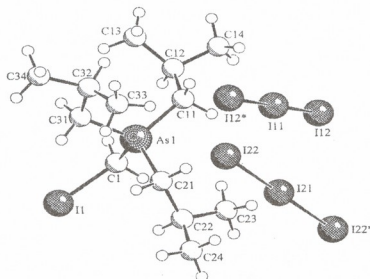


Figure 3. Structure of iodmethylenetri-*iso*-buthylarsonium triiodide

The anion of comp.2 is characterized with symmetric linear structure and both bond lengths between I-atoms are equal: $[I-2.91-I-2.91-I]^-$, as it is in of $[As(C_6H_5)_4]^+ [I-2.90-I-2.90-I]^-$ [3]. Angles in comp. 2 are $C(11)-As(1)-C(1)=107.5^\circ$, $C(11)-As(1)-C(31)=114.7^\circ$, $C(1)-As(1)-C(31)=106.8^\circ$ and $C(11)-As(1)-C(21)=110.3^\circ$; C(2) group of i-Bu has the following data: $110^\circ(2)$, $113.5^\circ(18)$, $107.2^\circ(17)$; for C(3) iso-Butyl-radical group are: $114.8^\circ(14)$, $108.8^\circ(17)$, $105.4^\circ(15)$, it may be concluded that izobutyl substituent groups have also distorted shape structure.

C(1)-I(1) bond length is 2.132 Å and As(1)-C(1)=1.925 Å in CH_2 substituent group.

The bond length of the anion I_3 is almost equal 2.9131-2.9243 Å and bond angles I-I = 180.0° . This is completely symmetric linear structure.

BIOACTIVITY OF SYNTHESIZED COMPOUNDS

The aim of this work has been to study biocide properties of the aforementioned arsenic-containing compounds. Toxicity of several homologs of arsonium salts has been investigated. We have approved various inorganic, natural and synthetic compounds, with bacterial and fungicide properties which are successfully applied to many pathogenic microorganisms, participant in biodegradation. Some of them that succeeded may be applied for obtaining of biostable polymers, paints and also against of phitogenic bacteria [16-18].

For this purpose we have studied antibacterial properties of iodmethylenetriphenyl-arsonium triiodide (Table 5, comp. 1), iodmethylenetri-izo-butylarsonium triiodide (comp. 2) and iodmethylenediamylphenylarsonium triiodide (comp. 3).

We have applied test-microorganisms obtained from collections of cultures of Micro-biology Institute (Georgia), namely, from phitogenic gram-positive - *Staphylococcus aureus*, from gut's group bacteria conditional phitogenic gram-negative - *Esherichia coli*, spore-formatting bacteria - gram-positive *Bacillus subtilis* and gram-positive (from radiate mushrooms) *Autinomyces griseus*. In the experiment we have applied the following concentrations of substances: (g/l) 1.0; 0.1; 0.01. Biocide properties have been determined by method described in ref. [19], for cultivation of microorganisms there have been used food areas - Krasilnikov' synthetic area for *actinomicet* and dry TPA - for bacteria.

Results of the tests are presented in Table 5. The results of the analysis show that researched substances with specific activities towards obtained microorganisms. Relatively high toxicity is characterized iodmethylenediamylphenylarsonium triiodide (comp. 3) which declines growing of *Esherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus subtilis* with minimal concentrations. Increasing of concentrations arise inhybrability of research substances, though only iodmethylenediamylphenylarsonium triiodide reacts with these concentrations on *Autinomyces griseus* as decliner. 1 g/l concentration of research substances has been toxic for all testmicroorganisms. Thus, according to the test results the analysis have proved that from research compounds iodmethylenediamylphenylarsonium triiodide is characterized with high toxicity, which contains phenyl (C_6H_5), methylene (CH_2) and diamyl (C_5H_{11})₂ radicals and declines both - gram-positive and gram-negative bacteria. Iodmethylenetriizobutylarsonium triiodide is less toxic (comp. 2).

Table 5. Antibacterial spectrum of Arsonium triiodides

Test-culture	Compound								
	1			2			3		
	Concentration of substance (g/l)								
	1.0	0.1	0.01	1.0	0.1	0.01	1.0	0.1	0.01
A zone of decling of test-culture (mm)									
<i>Esherichia coli</i>	4.0	2.0	0	2.5	1.5	1.0	6.0	3.0	1.0
<i>Staphylococcus auveus</i>	3.0	1.0	0	2.0	1.0	0	5.0	2.0	1.0
<i>Bacillus subtilis</i>	2.0	1.0	0	2.0	2.0	0	5.0	3.0	1.0
<i>Actinomyces griseus</i>	1.0	0	0	1.0	1.0	0	1.0	1.0	0

Preliminary researches showed that on the basis of the synthetic compounds, one can elaborate new biologically active materials with manageable terms of actions for applications, such as:

1. Polyfunctional covers stable to bio-corrosion induced by microorganisms;
2. Materials with antimycotic properties - appetitive and adhesive compositions as aqueous dispersions for manufacturing of skins, shoes and textiles;
3. Biologically active polymeric materials for covering agriculture plants from illness, caused by incomplete mushrooms and some microorganisms, also, in the time of contact of people with them.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Duglas B., McDaniel D., Alexander J.* Concepts and Models of Inorganic Chemistry, 2nd Edition, New York: John Wiley and Sons, Inc., 1983, p. 589.
2. *Shriver D., Atkins P., Langford C.* Inorganic Chemistry. Second Edition. New York: W.H. Freeman and Company, 1994, p. 555.
3. *Drozdo A., Zlomanov V.* Chemistry of Main Group Elements of Periodic System. Halogens. Moscow: MGU, 1998, p. 563.
4. *Evstaphev N., Arephev C., Pronin M.* Self-Occuring Arsenic. Chemistry and Life. 1991, No.5, p. 27-30.
5. *Salem G. et al.* J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2000, p. 3603.
6. *Valiulina V.A., Gavrilov V.I.* Vestnik of Kazan Technology University. 1988, No 1, p. 28-38.
7. *Caeter M., Baker N., Bunford R. J.* Appl. Polymer Sci., 2003, v. 58, No 11, p. 2039-2046.
8. <http://www.rsc.anu.edu.au/Annual/Report/Report2002/AH-report.html>
9. *Kojina A., Boden Ch.D., Shibasaki M.* Tetrahedron Letters. 1997, v. 38, No 19, p. 3459-3460.
10. *Aggarwal V.K., Patel M., Studly J.* Chem. Comm., 2002, p. 1514-1515.
11. *Gigauri R., Arabuli L., Mazhaide Z., Rusia M.* Russ. J. Gen. Chem., 2005, v. 10, No. 2, p. 268-271.
12. *Gigauri R., Arabuli L. et al.* Russ. J. Gen. Chem., 2006, v. 75, No.10, p. 1076-1079.
13. *Butler I.S., Harrod J.F.* Inorganic Chemistry. Principles and Applications. The Benhamin/Cummings Publishing Company, Inc., California, 1989, p. 650
14. *Peter K., Villhardt C.* Organic Chemistry, New York: W.H. Freeman and Company, 1987, p. 58.
15. *Stuart B.H.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. Sydney: John Wiley and Sons, 2004, p. 74.
16. *Evins E. J.* Chem. Soc., 1916, v. 109, p. 1355.
17. *Gigauri R., Arabuli L., Rusia M., Kikalishvili M.* Georgian Chem. J., 2002, v. 29, No 3, p. 195.
18. *Lekishvili N., Arabuli L., Beruashvili T., Lobzhnidze T., Barbakadze Kh., Kezherashvili M.* 1st International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials. 11-14 September, 2007. Tbilisi, Georgia.

არსონიუმის ტრიოდიდის რენტგენოსტრუქტურული კვლევა და ბიოაქტივობა
ლოლი არაბული, მათა რუსია, ნოდარ ლეკიშვილი, ზურაბ ლომთათიძე, ირმა კარტოზია, ბაჩანა ფინჩაია
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია ჩვენს მიერ სინთეზირებული მეოთხეული არსონიუმის მარილების ტრიოდიდები: $[(Ph_3AsCH_2)_3]_3$ და $[(i-Bu)_3AsCH_2]_3$. მიღებული ნივთიერებების აღნაგობა დადაკენილი იქნა რენტგენოსტრუქტურული და სხვა ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით. დადგენილია მიღებული ნაერთების ბაზაზე ანტიბიოკოროზიული საფრების დამზადების შესაძლებლობა.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИОДИДО-АРСОНИЯ И ЕГО БИОАКТИВНОСТЬ

Л. Арабули, М.Ш.Русия, Н.Г.Лекишвили, З.Ш.Ломтатидзе, И.З.Картония, Б.И.Пичхая
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавახишвили*

SUMMARY

Синтезированы триоидиды четвертичного арсония $[(Ph_3AsCH_2)_3]_3$ и $[(i-Bu)_3AsCH_2]_3$; состав полученных веществ установлен рентгеноструктурными и физико-химическими методами. Установлено, что на базе полученных веществ возможно приготовление антибиокоррозионного покрытия.

* 3, ი. ჯავახიშვილის გამზ., 0128, თბილისი, საქართველო; Грузия, 0128, Тбилиси, проспект И.Чавчавадзе №3;
e-mail: lili.arabuli@gmail.com, lekino@gmail.com

შავი ზღვის წყლის ზოიზიპურ-ძიძიშური მარჩვენაბლავის სეზონური
დინამიკა აჯარის სანაპირო ზონაში

ნინო კიკნაძე, მარინე კიკნაძე

შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი (ბათუმი)

შესწავლილა შავი ზღვის წყლის ზოიეროთი ფიზიკურ-ქიძიური პარამეტრის სეზონური დინამიკა აჯარის სანაპირო ზონის 4 უბანში: კვარიათი, ადღია, ბათუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტის სანაპირო და ბათუმის პორტი. დღღვენილა, რომ ზღვის წყლის ტემპერატურა, მარიღიანობა, არორგანული ნაერთების აზოტისა და სულფატების კონცენტრაცია დღღვენილი ნორმების ფარგლებში კვარიათის აკვატორიაში. დანარჩენ ადღილებში მნიშვნელოვნად შეცვლილა წყლის ქიძიური შედგენიღობა. ეს გამოწვეულია ზღვაში სხვადასხვა სახის ანტროპოგენური წარმოშობის გამაბინძურებლების მოხვედრით. აღნიშნული სიტუაციის სიძწვევის და აქტუალობის ვათავღისწინებით, აუცილებელია შავი ზღვის წყლის (განსაკუთრებით მისი სანაპირო ზონის) სისტემური ქიძიურ-ეკოლოგიური მონიტორინგის წარმოება, რომელიც ხელშეძწვობი ფაქტორი იქნება მის გამბინძურებაზე კონტროლის განზორციელებაში.

ბაპრო(-) 1982 წღღის კონვენციამი ზღვის უფლებების შესახებ არსებობს ცნება – „ზღვის გამბინძურება“, რაც გუღღისხმობს ადამიანის მიერ პირდაპირ ან ირიბად მასში ისეთი ნივთიერებების და ენერგის შეტანას, რომლებიც აზიანებენ ცოცხალ რესურსებს, ზიფათს უქმნიან ადამიანის სიცოცხლეს, იწვევენ სარეკრაციო და დასასვენებელი პირობების გაუარესებას [1]. გამონაკღღის არ წარმოადგენს შავი ზღვა, რომელიც დაცვის თვალსაზრისით საჭიროებს საერთო ძღღღისხმევას. ეს საკითხი განსაკუთრებულ აქტუალობას იძენს მის სამხრეთ-აღმოსავლეთ 30 კმ-იან სანაპირო ზონაში – მღ. ჭოროღის შესართავიდან მღ. რიონამღღე, საღაც განღღაგებულია ორი უნიშვნეღღვენესი პორტი – ბათუმი და ფოთი, საღაც არის ნავთობის მღღღავრი ტერმინაღღები და სხვადასხვა ანტროპოგენური წარმოშობის გამაჭუჭყიანებლები. ისინი პირველ რიღღში აბინძურებენ ზღვის სანაპიროს აკვატორიებს, რომლებიც ამის გამო წარმოადგენენ ეკოლოგიურად მღღღალი რისკის ობექტებს აქ მოღღაწწე ადამიანებისათვის.

ზღვის წყღღის ნებისმიერი სახის გამბინძურება იწვევს მისი ქიძიური შედგენიღობის ცვღღილებას. აქღღან გამომღღინარე, ჩვენი კვღღევის მიზანს წარმოადგენღღა შეღღვესწავღღა შავი ზღვის წყღღის ზოიეროთი ფიზიკურ-ქიძიური მარჩვენებღღის სეზონური ცვღღილება აჯარის რეგიონის რამღღენიმე აკვატორიაში (კვარიათი, ადღია, ბათუმის უნივერსიტეტის მიმღღებარე სანაპირო, ბათუმის პორტი), რათა შეღღვეფასებინა მისი თანამღღროვე ქიძიურ-ეკოლოგიური მღღღომარეობა. ფონის როღღში გამოღღიღღა კვარიათის აკვატორია, რომელიც ყვეღღაზე კარგადღღა დაცული გამაბინძურებელი ანტროპოგენური ფაქტორების ზემოქმედებისაგან აჯარის მთელს სანაპირო ზოღღში [2]. ზღვის წყღღის ნიმუშები აღებული იქნა 1მ-მღღე სისქის ზეღღაპირული ფენებიდან, კვღღევის შედგეღღები წარმოღღგენიღღა ცხრიღღში 1.

შავი ზღვის ყვეღღაზე თბიღღ რეგიონს წარმოადგენს მისი სამხრეთ-აღმოსავლეთ ნაწიღღი (საქართველოს შავიზღვისპირა სანაპირო), საღაც წყღღის საშუალო წღღღიური ტემპერატურა +11-ღღან +20⁰C-იღღ. იღღი დამოკიღღებულია დაკვირვების პუნქტის გეოგრაფიულ მღღებარეობაზე და ზღვის დინებებზე, ნაპირიდან დაშორება კი მღღირედ მოქმედებს მის ცვღღილებაზე [3]. ჩვენი სეზონური დაკვირვების პერიოდში, ბათუმის სანაპიროს სხვადასხვა აკვატორიებში მაქსიმაღღური ტემპერატურა დაფიქსირღღა შემოღღღოზე (+17⁰C), მინიმაღღური კი გაზაფხულზე – მარტის დასაწყისში (+11⁰C). მაშასადამე, სანაპირო ზოღღში ადღღიღმღებარეობა არ იწვევღღა ზეღღაპირულ ფენებში ტემპერატურულ ცვღღილებას.

ზღვის მარილწარმოქმნელი კომპონენტების პროცენტული თანაფარდობა მუდმივი სიდიდეა, ამიტომ მარილიანობაზე მსჯელობა შესაძლებელია ერთ-ერთი მათგანის მიხედვით. ასეთ კომპონენტად მიჩნეულია Cl^- -იონი. შავი ზღვის მარილიანობა 16-18.5⁰/₀₀-ს ფარგლებშია [4.5]. ჩვენი მონაცემებით, კვარიათის აკვატორიაში ზღვის ზედაპირული წყლის მარილიანობა დადგენილი ნორმების ფარგლებშია 17.11-18.40⁰/₀₀. დანარჩენ აკვატორიებში მარილიანობის კლების საერთო ტენდენციაა და იგი გამოწვეულია: ადლიაში – ზღვაში მდ. ჭოროხის მტკნარი წყლების მაქსიმალური ჩადინებით; ბათუმის პორტში – ნავთობისა და ხსნადი ნავთობპროდუქტების ჩაღვრით. მარილიანობის მინიმალური მნიშვნელობა აღინიშნა გაზაფხულზე, რაც დაკავშირებულია სეზონის ამ დროს ზღვის წყალში ვერტიკალური ცირკულაციის მინიმალურად შემცირებასთან და ატმოსფერული ნალექებით და წყალდიდობებით გამოწვეული მდინარის მტკნარი წყლების მაქსიმალურ ჩადინებასთან.

ცხრილი 1. შავი ზღვის წყლის ზოგიერთი პარამეტრის სეზონური დინამიკა აჭარის სანაპირო ზოლში

სანაპირო ზოლში აღვლემდებარეობა	T, °C			მარილიანობა, S ⁰ / ₀₀			NO ₃ ⁻ , მკგ/ლ			NO ₂ ⁻ , მკგ/ლ			SO ₄ ²⁻ , მკგ/ლ		
	სეზონი (ნოემბერი)	ზამთარი (დეკემბერი)	გაზაფხული (მარტი)	სეზონი	ზამთარი	გაზაფხული	სეზონი	ზამთარი	გაზაფხული	სეზონი	ზამთარი	გაზაფხული	სეზონი	ზამთარი	გაზაფხული
კვარიათი (ფონი)	17	12	11	18.40	17.11	17.11	7.8	8.0	7.80	-	4.0	4.2	950	960	960
ადლია (მდ.ჭოროხის შესართავი)	17	12	11	9.50	8.00	4.23	14.0	32.0	35.0	11.0	13.0	17.0	520	400	340
ბათუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტის მიმდებარე სანაპირო	17	12	11	11.68	11.13	10.00	8.0	14.0	18.0	5.0	11.0	12.0	865	846	846
ბათუმის პორტი	17	12	11	13.89	12.33	10.86	12.0	18.0	20.0	8.0	12.0	15.0	910	880	880

აზოტის არაორგანული ნაერთები ზღვის წყალში წარმოდგენილია ორგანული ნაერთების მინერალიზაციის პროდუქტებით – ნიტრატებით და ნიტრიტებით. ამდენად, მათი მაღალი კონცენტრაცია ზღვის წყლის ამა თუ იმ ანთროპოგენური სახის დაბინძურების ირიბი ინდიკატორია. ნიტრატების საშუალო შემცველობა ზღვის ზედაპირულ ფენებში შეადგენს 25 მკგ/ლ. ნიტრატების მაქსიმალური კონცენტრაცია აღინიშნა ზამთარში – 600 მკგ/ლ, ხოლო მინიმალური – გაზაფხულში, რადგანაც თბილ პერიოდში ისინი გამოიყენებან საკვებად ფიტოპლანქტონის მიერ ფოტოსინთეზის პროცესში. ნიტრიტების შემცველობა ზედაპირულ წყლებში არ აღემატება 10 მკგ/ლ [6]. საკვლევ წყლებში ნიტრატების და ნიტრიტების შემადგენლობაში შემავალი აზოტის კონცენტრაცია დაკავშირებულია 3 ფაქტორთან: ტემპერატურასთან, მარილიანობასთან და ორგანული ნივთიერებების რაოდენობასთან. კვარიათის სანაპიროზე NO₃⁻-ის რაოდენობა არ აღემატება 8 მკგ/ლ, ხოლო NO₂⁻-ის –4,2 მკგ/ლ, რაც



დადგენილ ნორმებზე 2-3 –ჯერ მცირეა. ეს ფაქტორი აღნიშნულ ვარიანტზე ზღვის წყლის კარგი ქიმიურ-ეკოლოგიური მდგომარეობის მაჩვენებელია. დანარჩენ ვარიანტებზე აღინიშნება აზოტის ორივე ფორმის მატება ფონთან შედარებით. ამ მხრივ განსაკუთრებით გამოირჩევა ადლიის სანაპირო, სადაც NO_3^- -ის შემცველობა ფონთან შედარებით 2-4–ჯერ მეტია, ხოლო NO_2^- -ისა–3-11-ჯერ მეტი. ეს გამოწვეულია მდ. ჭოროხის წყლების მიერ დიდი რაოდენობით ორგანული ნაერთების ჩადინებით ზღვაში. გამოიკვეთა მკვეთრი უკუპროპორციული დამოკიდებულება ნიტრატების კონცენტრაციასა და მარილიანობას შორის. ასევე მაღალია NO_3^- -ის და NO_2^- -ის შემცველობა ბათუმის პორტის აკვატორიაში, რაც გამოწვეულია ზღვის წყლის ნავთობით გაჭუჭყიანებით. შემოდგომაზე, როცა საკვლევ წყლებში დაფიქსირდა ტემპერატურული მაქსიმუმი (+17⁰C), ნიტრატების და ნიტრიტების აზოტის კონცენტრაცია შემცირდა. შესაბამისად გაზაფხულზე, როცა ზღვის ზედაპირულ ფენებში წყლის ტემპერატურა მინიმალური იყო (+11⁰C), დაფიქსირდა, ნიტრატების და ნიტრიტების მატება.

Cl-ის შემდეგ, SO_4^{2-} წარმოადგენს შავი ზღვის ძირითად მარილწარმოქმნელ იონს, რომელიც უპირატესად წარმოდგენილია $MgSO_4$ -ის სახით. შავი ზღვის ღრმა ფენებში სულფატები განიცდიან ადგენას ანაერობული ბაქტერიების მეშვეობით, რის შედეგადაც 150-200მ-დან იწყება H_2S -ის წარმოქმნა. შავი ზღვის ზედაპირულ წყლებში SO_4^{2-} -ის კონცენტრაცია არ აღემატება 1000-1042 მგ/ლ [3]. ჩვენი კვლევის შედეგებით დადგინდა, რომ სულფატების შემცველობა პირდაპირპროპორციულადაა დაკავშირებული შავი ზღვის ზედაპირული წყლების მარილიანობასთან. კვრიათის ფონის ვარიანტზე SO_4^{2-} -ის კონცენტრაცია დადგენილი ნორმების ფარგლებშია– 950-996 მგ/ლ. დანარჩენ ვარიანტზე გამოიკვეთა SO_4^{2-} -ის რაოდენობის შემცირება ფონთან შედარებით. ამ მაჩვენებლის კლების მაქსიმალური ტენდენცია შეიმჩნევა ადლიაში გაზაფხულის სეზონზე – 348 მგ/ლ, რაც გამოწვეულია შავ ზღვაში მდ. ჭოროხის მტკნარი წყლის ჩადინებით, რომელიც ფართო მასშტაბს ღებულობს გაზაფხულის წყალდიდობის დროს.

ამრიგად, შავი ზღვის ზედაპირულ წყლების სეზონური კვლევების შედეგად დადგინდა, რომ აჭარის სანაპიროზე ყველაზე სუფთა უბანს წარმოადგენს კვრიათის აკვატორია, სადაც დადგენილი ნორმების ფარგლებშია ისეთი ფიზიკურ-ქიმიური პარამეტრები, როგორცაა: ტემპერატურა, მარილიანობა, NO_3^- -ის, NO_2^- -ის, SO_4^{2-} -ის კონცენტრაცია. ზღვის წყლის მნიშვნელოვან გამტკნარებას და გაბინძურებას იწვევს მასში მდინარის წყლების ჩადინება და სხვადასხვა ანთროპოგენური წარმოშობის ნარჩენების (საყოფაცხოვრებო, საკანალიზაციო ჩამდინარე წყლები, ნავთობი და ხსნადი ნავთობპროდუქტები) მოხვედრა. ამ მხრივ გამოირჩევა ადლიის და ბათუმის პორტის აკვატორიები, სადაც მნიშვნელოვანადაა შეცვლილი ზღვის წყლის ქიმიური შედგენილობა, ფონთან შედარებით. აღნიშნულიდან გამომდინარე, ჩვენი აზრით, შავ ზღვაზე და განსაკუთრებით მის სანაპირო ზონაში, აუცილებელია სისტემატური მონიტორინგის განხორციელება წყლის ქიმიურ-ეკოლოგიური პარამეტრების „ბანკის“ შესაქმნელად, რაც ხელს შეუწყობს ამ სასიცოცხლო ეკოსისტემის თანამედროვე მდგომარეობაზე მეცნიერულად დასაბუთებული დიაგნოსტიკის წარმოებას.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. საქართველოს ბუნება. ყოველთვიური სამეცნიერო-საწარმოო პოპულარული ჟურნალი. თბილისი, 1990 (6 ივნისი).
2. შავი ზღვის სანაპირო ზოლის ჰიდრობიოლოგიური და ეკოლოგიურ-ტოქსიკოლოგიური მონიტორინგი. ზღვის ეკოლოგიისა და თევზის მეურნეობის სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტის ანგარიში. ბათუმი, 1998, 58 გვ.



3. *Вылканов З., Данов Х., Маринов Х., Владев П.* Чёрное море. Ленинград: Гидрометеоздат, 1983, с. 36-40.
4. *Скопинцев Б.А.* Формирование современного химического состава вод Чёрного моря. Ленинград: Гидрометеоздат, 1975, с. 84-90.
5. *Коренман Я.И.* Практикум по аналитической химии. Титриметрические методы. Москва: «Колос», 2005, 239 с.
6. *Шульгина Е.Ф.* Изменение физико-химических свойств морских вод под влиянием загрязнения. Ленинград: Гидрометеоздат, 1987, с. 93-100.

SEASONAL DYNAMICS OF THE BLACK SEA WATER PHYSICAL AND CHEMICAL INDICES IN AJARIAN COASTAL STRIP

Nino O. Kiknadze, Marine O. Kiknadze
Shota Rustaveli State University (Batumi)

SUMMARY

Some parametres of physical and chemical dynamics of the Black Sea water have been studied in four districts: Kvartiati, Adlia, Batumi University coastal strip and Batumi Port. It is established that the Black Sea water temperature, salt, the concentration of inorganic units nitrogen and sulphates are normal in Kvartiati aquatory. In other places an important change has been caused by the pollutions of the sea water by the different types of anthropogenic origin. Having foreseen such actuality and bitterness, it's necessary to conduct systematic chemical and ecological monitoring (especially its coastal strip), that will be helpful factor to carry out control on its pollution.

СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВОДЫ ЧЁРНОГО МОРЯ В ПРИБРЕЖНОЙ ЗОНЕ АДЖАРИИ

Н.О.Кикнадзе, М.О.Кикнадзе
Государственный университет Шота Руставели (Батуми)

РЕЗЮМЕ

Изучена сезонная динамика некоторых физико-химических параметров воды Чёрного моря в 4-х участках прибрежной зоны Аджарии: Квариати, Адлия, прилегающее к Батумскому Государственному университету побережье и Батумский порт. Установлено, что температура, солёность, концентрация неорганических соединений азота и сульфатов морской воды находятся в пределах установленных норм в акватории Квариати. В остальных местах значительно изменён химический состав воды. Это вызвано попаданием в море различных загрязнителей антропогенного происхождения. Учитывая остроту и актуальность отмеченной ситуации, необходимо вести систематический химико-экологический мониторинг воды Чёрного моря (особенно его прибрежной зоны), который послужит вспомогательным фактором в осуществлении контроля над ее загрязнением.



ანტიოქსიდანტური პოლიფენოლების მიღება ყურძნის წიკვიდან ეთანოლი/წყლით მოღივინებისას სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით

მარიამ ჩხაიძე, მირანდა ხაჩიძე, ირმა ჯინიყაშვილი, ანტიგონე კირიაკიდი, მზია ციციავა

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ყურძნის წიკვა ღვინის წარმოების ნარჩენია, რომლის უტილიზაცია მნიშვნელოვანი პრობლემაა. გარდა ყურძნის ზეთისა, შესაძლებელია მისგან ანტიოქსიდანტების მიღებაც.

კომერციულად ვარგისი ყურძნის წიკვის ექსტრაქტის წარმოებაში გამოყენებული ყურძნის წიკვა ჩვეულებრივად მიიღება სხვადასხვა ჯიშის საღვინე ყურძნიდან (*Vitis vinifera*). ბუნებაში არსებული საღვინე ყურძნის წიკვა შეიცავს 50-1000 მგ/კგ მონომერს, 120-1400 მგ/კგ ოლიგომერს და 1250-1700 მგ/კგ მაღალი მოლეკულური მასის პოლიმერს ან ტანინებს. ყურძნის კანი კი შეიცავს 14-46 მგ/კგ მონომერს, 35-200 მგ/კგ ოლიგომერს და 20-70 მგ/კგ პოლიმერს.

საღვინე ყურძნის განამენიანების ეკოლოგიურმა პრობლემა და ჯიშმა შეიძლება გავლენა მოახდინოს წიკვის ექსტრაქტის შემადგენლობაზე. ბორზექსმა და სხვებმა შეადარეს სხვადასხვა ჯიშის ყურძნის წიკვაში პროანტოციანიდინების შემცველობა და აღმოაჩინეს, რომ კატეხინებისა და ეპიკატეხინების მონომერთა რაოდენობა მერყეობს 41 მგ/კგ-დან (კარინიანოს ყურძნის წიკვაში) 1100 მგ/კგ-მდე (პინო ნორის ყურძნის წიკვაში), ხოლო კარბონე სოვინონის წიკვა შეიცავდა 285 მგ/კგ კატეხინებსა და ეპიკატეხინებს. ზემოთ აღნიშნულ საღვინე ყურძნის ჯიშებში ოლიგომერული პროანტოციანიდინების რაოდენობა მერყეობდა 114 მგ/კგ-დან 1275 მგ/კგ-მდე, პოლიმერების რაოდენობა კი 6 – 73 %-ის ფარგლებში.

“ფრანგულ პარადოქსად” ცნობილი ფენომენი – საფრანგეთში გულის დაავადებათა იშვიათობა, მიეწერება წითელი ღვინის ფართოდ მოხმარებას, მიუხედავად ცხიმების ჭარბად მიღებისა. წითელი ღვინის კარდიოლამცველი ეფექტი გამოვლინარეობს ნაერთების ჯგუფიდან, როგორცაა ფლავანოიდები, კატეხინები, ტანინები, პროანტოციანიდინები, რომლებიც დიდი კონცენტრაციით არიან წითელ ღვინოში. ეს ნივთიერებები განსაკუთრებით დიდი რაოდენობითაა ყურძნის წიკვაში, საიდანაც შესაძლებელია მათი ექსტრაგირება და კონცენტრაცია დიეტური მოხმარებისთვის. ყურძნის წიკვის ექსტრაქტების ქიმიური თვისებების შესწავლამ აჩვენა, რომ ისინი არიან უფრო ძლიერი ანტიოქსიდანტები ან თავისუფალი რადიკალების შემოჭრავები, ვიდრე ჩვეულებრივად ხმარებული ანტიოქსიდანტები, როგორცაა ვიტამინი C. ყურძნის წიკვის ექსტრაქტები და ოლიგომერული პროანტოციანიდინები გამოკვეთილად ფლობენ მნიშვნელოვან ანტიოქსიდანტურ თვისებებს. მათი უნარი, შეამცირონ თავისუფალი რადიკალებით გამოწვეული ზიანი და ოქსიდატური სტრესი (დამყანგველი ზემოქმედება), მიუთითებს იმაზე, რომ მათ ძალუბთ შეამცირონ სიმსივნის, სისხლძარღვთა დაავადებებისა და ასაკთან დაკავშირებული ქრონიკული დაავადებების რისკი. იმის მიუხედავად, რომ ყურძნის წიკვის ექსტრაქტებთან დაკავშირებული ძირითადი კვლევები ჩატარებულია ცხოველებზე, შედეგები მაინც იმედის მომცემია.

თავისუფალი რადიკალების დაშლით და უჯრედის დაზიანების შემცირებით ანტიოქსიდანტურ ჯგუფებს შეუძლიათ:

- ხელი შეუწყონ თვალის სიჯანსაღეს, შეაჩერონ თვალის მაკულას დეგენერაცია, კატარაქტა და სხვა დეგენერაციული დაავადებები;
- შეინარჩუნონ იმუნური სისტემის ქმედითუნარაინობა ან აამაღლონ, თუ ის დაქვეითებულია;

- შეაჩერონ ასაკთან დაკავშირებული ნერვული სისტემის დეგენერაცია, როგორცაა თავის ტვინის მოქმედებისა და ნერვული სისტემის დაქვეითება;
- შეაჩერონ ღძმ-ს დაზიანება და იქონიონ ანტიკანცეროგენული მოქმედება;
- აქვთ ანტიათეროგენული ეფექტი, რაც გამოიხატება იმაში, რომ ინარჩუნებენ ჯანმრთელ სისხლის მიმოქცევის სისტემას, ხელს უშლიან ათეროსკლეროზის, გულის შეტევების, დამბლის და სისხლძარღვთა სხვა დაავადებების განვითარებას;
- ანტიოქსიდანტებს შეუძლიათ დსლ-ს და ქოლესტერინის დონის შემცირება, მსლ-ს დონის ზრდა და სისხლის წნევის შემცირება [1-6].

სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს, ღვინის წარმოების ნარჩენის (წიპწა) უტილიზაციის შედეგად კომერციული ექსტრაქტების მიღების შესაძლებლობა სუპერკრიტიკული ფლუიდების გამოყენებით.

საკვლევ ნედლეულად შერჩეული იქნა “საქციო საზოგადოება მანავის“ მიერ მოწოდებული 2007 წლის მოსავლის ღვინის წარმოების ნარჩენი (წიპწა და კანი) 5 დღიანი დაყოვნების შემდეგ.

ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა საქარველოში ყველაზე მეტად გავრცელებული ორი ჯიშის ყურძნიდან (საფერავი და რქაწითელი) ზეთის გამოყოფა სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით, რაც ექსტრაქციის პირველ ეტაპს წარმოადგენს [7]. მეორე ეტაპი მოიცავს ეთანოლ/წყლით მოდიფიცირებულ CO₂-ით მონომერული პოლიფენოლებისა და ზოგიერთი დიმერის ექსტრაქციას. როგორც ლიტერატურული მონაცემებიდან არის ცნობილი, საჭიროა მოდიფიკატორების გამოყენება. მეთანოლი, როგორც მოდიფიკატორი, უკეთეს შედეგს იძლევა, ვიდრე ეთანოლი, თუმცა ჩვენი არჩევანი ჯანმრთელობისათვის უსაფრთხო ეთანოლზე შევარჩიეთ. მოდიფიკატორის პოლარობის გაზრდის მიზნით ეთანოლს დავუმატეთ წყალი 5–დან 10%-ის ფარგლებში.

შესწავლილი იქნა მონომერული პოლიფენოლების გამოსავლის დამოკიდებულება მოდიფიკატორის კონცენტრაციაზე. კვლევის მიზანს წარმოადგენდა მონომერული პოლიფენოლების მაქსიმალური გამოსავლის მიღება შედარებით იაფი, მოსახერხებელი და ეკოლოგიურად უსაფრთხო მეთოდის შემუშავებით..

შეირჩა ექსტრაქციისათვის საჭირო ოპტიმალური პირობები: წნევა, ტემპერატურა, სამუშაო დრო, მოდიფიკატორის კონცენტრაცია. ცნობილია, რომ სუპერკრიტიკულ მდგომარეობამდე წყლით ექსტრაქციის დროს იცვლება როგორც პოლიფენოლების საერთო რაოდენობა, ასევე მასში დიმერებისა და ტრიმერების წილი. ამიტომ შეირჩა პირობები, რომლის დროსაც CO₂ არის სუპერკრიტიკულ მდგომარეობაში, ხოლო ეთანოლი და წყალი სუპერკრიტიკულამდე (თხევადი). სამუშაო წნევად შერჩეული იქნა 150 ატმ. CO₂-ის მოდიფიკაცია მოხდა ეთანოლი/წყლით თანაფარდობით 4:1, 2:1. საექსტრაქციო ტემპერატურებია 50°C, 100°C 150°C.

პოლიფენოლების ყველაზე დიდი შემცველობა 270–286 მგ/გ დაფიქსირდა შემდეგ პირობებში: 100 ატმ, 150°C, მოდიფიკატორის საერთო შემცველობა 40%, ეთანოლ/წყალი 2:1.

ქრომატომასსპექტრომეტრულმა ანალიზმა აჩვენა 26-ზე მეტი ნივთიერება, მათ შორის ყველაზე დიდი პროცენტული შემცველობით არის გალის მჟავა, შემდეგ მონომერები, დიმერები და ტრიმერები.

საინტერესოა ექსტრაქტები, რომლებიც ხასიათდება მონომერებისა და ოლიგომერების დიდი შემცველობით, რადგან ორგანიზმის მიერ ხდება მათი, და არა პოლიმერების შეთვისება. სუპერკრიტიკული CO₂-ის გამოყენებით თანმიმდევრული ექსტრაქცია საშუალებას იძლევა გადაამუშავდეს ღვინის წარმოების ნარჩენი ერთი ხელსაწყოთა გამოყენებით. ამ მეთოდით მიღებული ზეთი არ საჭიროებს რაფინირებას, ხოლო ანტიოქსიდანტებით მდიდარი ექსტრაქტის გამოყენება შეიძლება საკვებ დანამატად.

ექსპერიმენტული ნაწილი

“საქციო საზოგადოება მანავის“ 2007 წლის მოსავლის ღვინის წარმოების ნარჩენი (წიპწა და კანი) გაშრა 40-50°C-ზე. გამშრალი წიპწა მექანიკურად მოსცილდა კანს. საექსტრაქციოდ აღებული წიპწა დაიფქვა საფეკავში 2 წთ-ის განმავლობაში, 15 წმ-ის ინტერვალებით, გადაზურების თავიდან აცილების მიზნით:

I ეტაპზე მოხდა ზეთის გამოყოფა (სუფთა CO₂) [8];

II ეტაპზე ზეთგამოცლილი ნედლეულიდან პოლიფენოლების მიღების მიზნით სუფთა CO₂ მოდიფიცირდა ეთანოლ/წყლით.

ჯამური პოლიფენოლების გამოსავლის დამოკიდებულება ექსტრაქციის პირობებთან ნაჩვენებია ცხრილში I.

ცხრილი I. ექსპერიმენტის პირობები და შედეგები

მოდულიკატორი ეთანოლი/წყალი	ტემპერატურა თ°ჩ	ექსტრაქციის დრო წთ	გამოსავალი მგ/გ
4:1	50	30	121 - 125
	100	30	127 - 130
	150	30	132 - 141
2:1	50	30	155 - 159
	100	30	161 - 165
	150	30	166 - 171
4:1	50	60	175 - 177
	100	60	181 - 187
	150	60	201 - 107
2:1	50	60	277 - 279
	100	60	281 - 283
	150	60	284 - 286

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Santos-Buelga C., Francia-Aricha E.M., Escribano-Bailon M.T. Comparative flavan-3-ol composition of seeds from different grape varieties. Food chem. 1995, 53, p. 197-201.
2. Fuleki T., da Silva J.M.R. Catechin and Procyanidin Composition of Seeds from Grape Cultivars Grown in Ontario. J. Agric. Food Chem. 1997, 45, p. 1156-1160.
3. Ricardo da Silva J.M., Rigaud J., Chegnier V., Chiminat A., Moutoumet M. Procianidin dimmers and trimers from grape seeds. Phytochem., 1991, v. 30, No 4, p. 1259-1264.
4. Saito M., Hosoyama H., Ariga T., Kataoka S., Yamaji N. Antitumor Activity of grape seedextract and procyanidins. J. Agric. Food Chem., 1998, v. 46, p. 1460-1464.
5. Liu L., Castonguay A. Inhibition of the metabolism and genotoxicity of 4-(methyl-nitrosamino)-1-(3-pyridyl)-1-butanone (NNK) in rat hepatocytes by (+)-catechin. Carcinogenesis, 1991, v. 12, p. 12043-12048
6. Taketi M., Tanaka Y., Novaka G.I., Nishioka I. I. Structure and antiherpetic activity among the tannins. Phytochemistry, 1985, v. 24, p. 2245-2250.
7. Ashraf-Khorassani M., Taylor T. Sequential Fractionation of Grape Seeds into oils. Polyphenols, and Procuanidins via a single system employing CO₂-based fluids. J. Agric. Food Chem., 2004, v. 52, p. 2440-2444.



8. *Makris D.P., Boskou G., Andrikopoloulos N.K.* Recovery of antioxidant phenolics from white vinification solid by- products employing water/ ethanol mixtures. *Biosource technology*, 2007, v. 98, p. 2963-2967.

RECOVERY OF ANTIOXIDANT PHENOLICS FROM GRAPE SEEDS BY USING SUPERCRITICAL CO₂ MODIFIED WITH ETHANOL/WATER

Mariam Chkhaidze, Miranda Khachidze, Irma Jinikashvili, Antigone Kiriakidi, Mzia Tsitsagi

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Solid waste from vinification, including grape peels, seeds and stems are potential source of antioxidant polyphenols. It's known that extracts from grape seeds contain exceptionally highest amount of total polyphenols. The aim of this work was to study the recovery of polyphenols from "Saperavi" grape seeds by using supercritical CO₂ modified with ethanol/water. At optimum conditions, 40% ethanol/ water (2:1) modified CO₂ gave highest yeild of polyphenols.

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ ИЗ ВИНОГРАДНЫХ СЕМЯН ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО (ЭТАНОЛ/ВОДА) СУПЕРКРИТИЧЕСКОГО CO₂

М.Ш.Чхайдзе, М.М.Хачидзе, И.В.Джиникашвили, А.В.Кириакиди, М.В.Цицаги

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

РЕЗЮМЕ

Твердые отходы виноделия, содержащие кожицу, семена и стебли винограда, являются потенциальными источниками полифенольных антиоксидантов. Известно, что экстракты виноградных семян содержат предположительно большое количество суммарных полифенолов. Целью данной работы было изучение экстракции полифенолов из виноградных семян «Саперави» при использовании модифицированного суперкритического CO₂, модификатор – этанол/вода (2:1). Установлено, что в оптимальных условиях 40%-ое модифицирование CO₂ дает наибольший выход полифенолов.

თუთიის ფერიტის თერმოლინამიკური ფუნქციონი 10-1300 K ინტრვალში

თენგიზ მაჩალაძე, ნანა ლეჟავა, თეიმურაზ ფაველნიშვილი

რეფილ აგლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ფერიტები თავისი განსაკუთრებული ფიზიკური თვისებების გამო ფართო გამოყენებას პოულობენ მეცნიერებასა და ტექნიკაში. ფერიტების პრაქტიკული გამოყენება საჭიროებს მათი ფიზიკურ-ქიმიური ბუნების გაგებას. თუთიის ფერიტი $ZnFe_2O_4$ პარამაგნიტურია და მყარი ხსნარების ძირითადი არაფერომაგნიტური კომპონენტია. ამიტომ, თუთიის ფერიტის თერმული თვისებების შესწავლა აქტუალურია.

თბოტევადობის, როგორც სტრუქტურა-მგრძობიარე თვისების ტემპერატურული დამოკიდებულების შესწავლა, საშუალებას გვაძლევს გავეცკეთ თერმომაგნიტური დამუშავების შედეგად გამოწვეული ცვლილებების ხასიათში, რაც კალორიმეტრული კვლევებით მიიღწევა [1].

კალორიმეტრული კვლევისათვის ვარგისი ერთფაზიანი ნიმუშების მიღების აუცილებელ პირობას წარმოადგენს სტეკიომეტრიის ზუსტი დაცვა, ნიმუშების სინთეზისას კრისტალური მესერის ქვევისოსებში იონების თანაბარი გადანაწილება.

ფერიტების მიღების სხვადასხვა ხერხებიდან ყველაზე ტრადიციულია მათი მიღება კერამიკული ტექნოლოგიით [2], რომლის დროსაც გამოსავალ ნივთიერებებად შესაბამისი მეტალების ოქსიდები გამოიყენება.

საკვლევი თუთიის ფერიტი დავამზადეთ კერამიკული მეთოდით შესაბამისი მარკის (ყაა) ოქსიდებიდან Fe_2O_3 , ZnO [3].

ფერიტების წინასწარი შეცხობისა და საბოლოო გამოწვის პირობების შერჩევა ამოსავალი პუნქტია სასურველი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლების მქონე ნიმუშების მისაღებად. ამ თვალსაზრისით, თუთიის ფერიტი საინტერესო ობიექტია. მასში იონების განაწილება კრისტალური მესერის ტეტრაედრულ და ოქტაედრულ კვანძებში (ქვევისოსებში) მნიშვნელოვნადაა განპირობებული სინთეზის რეაქციის ტემპერატურით. გასათვალისწინებელია ის ფაქტი, რომ ფერიტის მიღებისას მაღალ ტემპერატურაზე იონების ურთიერთგაანაწილება ძალიან სწრაფად ხდება და მკვეთრად ეცემა ტემპერატურის შემცირებასთან ერთად, ხოლო 500-600°C-ის ქვემოთ ქვევისოსებს შორის ადგილის ცვლის სიჩქარე ნულს უახლოვდება. ამიტომ, გაცივების ნებისმიერ პირობებში იონების საბოლოო განაწილება განპირობებულია იმ ტემპერატურული ინტერვალის სიფართოვით, რომელიც მდებარეობს სინთეზის პროცესის მაქსიმალურ ტემპერატურასა და 500-600°C-ს შორის. ტემპერატურულ ინტერვალს, რომლის ფარგლებშიც მიიღწევა ნიმუშში იონების ფაქტიური განაწილება სინთეზის „ეფექტურ“ ტემპერატურას უწოდებენ. ცხადია, რომ იგი დამოკიდებულია სინთეზის მაქსიმალურ ტემპერატურასა და გაცივების სიჩქარეზე [4].

გამოწვის საბოლოო ტემპერატურისა და ღუმელში სათანადო ატმოსფერული გარემოს შერჩევისას გავითვალისწინეთ აგრეთვე ორვალენტიანი რკინის (რომელიც შესაძლებელია წარმოქმნილიყო რეაქციის დროს) თანაობისას თუთიის შესაძლო აორთქლება, რადგან ორვალენტიანი რკინა თუთიის კათიონს ალადგენს მეტალურ თუთიამდე, რომელიც 970°C-ზე აორთქლდება [5]. დამყნაველი გარემო ხელს უშლის ორვალენტიანი რკინის წარმოქმნას. აქედან გამომდინარე, ფერიტი მივიღეთ 1150°C-ზე ჟანგბადის გარემოში. თუთიის ფერიტი გამოვაწრთეთ 1150°C-დან ყინულიან წყალში ჩაგდებით. მიღებული ფერიტების სისუფთავე და



ფერიტიზაციის პროცესის სისრულე შევამოწმეთ ქიმიური და რენტგენოგრაფული ანალიზით. ფერიტის ანალიზის შედეგი მოტანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. ფერიტის ქიმიური ანალიზის შედეგები

№	ფერიტი	Fe წონ. %		Zn წონ. %	
		ანალ.	თეორ.	ანალ.	თეორ.
1	ZnFe ₂ O ₄	46,2	46,33	27,2	27,12

რენტგენოგრაფიაზე აღინიშნება მხოლოდ შპინელის ფაზისათვის დამახასიათებელი ზაზები და არ ჩანს გამოსავალი ოქსიდების კვალიც კი, რაც ნიშნავს, რომ ფერიტიზაციის პროცესი დამაკმაყოფილებელია [3].

ენთალპია შევისწავლეთ შერევის მეთოდით, მასური ადიაბატური კალორიმეტრით 298,15 – 1300 K ინტერვალში. კალორიმეტრის აღწერილობა და მუშაობის პრინციპი მოცემულია [6]. შერევის ტიპის კალორიმეტრში საკვლევ სიდიდეებზე წროთობის შესაძლო გავლენის თავიდან ასაცილებლად ცდებს ვატარებდით ისე, რომ ყოველი მომდევნო ცდის ტემპერატურა უფრო მეტი იყო წინასთან შედარებით. 298-1300 K ინტერვალში ცდების სერიის დამთავრების შემდეგ, \bar{C}_p -ის შესაძლო მინიმალურ ტემპერატურაზე ხელმეორედ გაზომვით დავადგინეთ, რომ განსხვავება ამ სიდიდეებს შორის ცდის ცდომილების ფარგლებშია. აქედან გამომდინარე, წროთობის გავლენა ამ შემთხვევაში უმნიშვნელოა.

ენთალპიის ექსპერიმენტული მონაცემები სტანდარტულ ტემპერატურაზე გადავითვალეთ ფორმულით:

$$\Delta H_{298,15}^T = \Delta H_{\text{ექსპ}} + C_p 298,15 (T_{\text{საბ}}^{\text{ბლ}} - 298,15).$$

ამ მონაცემების საფუძველზე გამოვთვალეთ საშუალო თბოტევადობის მნიშვნელობები:

$$\bar{C}_p = (H_T - H_{298}) / (T - 298,15).$$

ავაგეთ $\bar{C}_p(T)$ დამოკიდებულების გრაფიკი და დავამუშავეთ უმცირეს კვადრატთა მეთოდით. მონაცემთა დამუშავება გულისხმობს მაპროქსიმებული განტოლების ოპტიმალური კოეფიციენტების შერჩევას. მყარი ნივთიერებების მაღალტემპერატურული ენთალპიის ექსპერიმენტულ მონაცემებს ჩვეულებრივ ამუშავებენ მაიერისა და კელის განტოლებით [7]

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + cT^{-1} + d,$$

რომლის კოეფიციენტები შეირჩევა უმცირეს კვადრატთა მეთოდით. ენთალპიის განტოლების დიფერენცირებით ვღებულობთ:

$$C_p = a + 2bT - cT^{-2},$$

რასაც შეესაბამება საშუალო თბოტევადობის განტოლება

$$\bar{C}_p = a_1 + bT + c_1 T^{-1}.$$

მთელი რიგი შრომებისა და დიდძალი ექსპერიმენტული მასალის განხილვის საფუძველზე ნ. ლანდიამ დაადგინა, რომ რთული კრისტალური აგებულებისა და სხვადასხვაგვარი გარდაქმნების მქონე ნივთიერებებისათვის მაიერისა და კელის განტოლებები თბოტევადობის ტემპერატურულ დამოკიდებულებას ადექვატურად არ ასახავენ. შრომებში [8,9] ნ. ლანდიამ დაასაბუთა საშუალო თბოტევადობის დამუშავების მიზანშეწონილობა ცალკეული გაზომვების სტატისტიკური წონების გათვალისწინებით. [8]-ში მოტანილია საშუალო თბოტევადობის განტოლება:

$$\bar{C}_p = a_1 + bT + c_1(T + e)^{-1},$$



სადაც, კონსტანტა e ყოველი ნივთიერებისათვის შეიძლება განისაზღვროს საშუალო თბოტევადობის გათვლილი მონაცემების ექსპერიმენტული სიდიდეებიდან გადახრის კვადრატების მინიმუზაციით. თერმოდინამიკური ფუნქციების (ენთალპია, თბოტევადობა, ენტროპია, ჯიბსის ენერგია) სრული დახასიათებისათვის გამოვიყენეთ განტოლებები, რომლებიც მიღებული ცდომილების ფარგლებში საკმაოდ კარგად ასახავენ ჭეშმარიტი თბოტევადობის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულებას:

$$C_p = a + 2bT - c(T+e)^{-2} \text{ (ჯ/მოლი)}$$

$$H_T - H_{298} = aT + bT^2 + c(T+e)^{-1} + d \text{ (ჯ/მოლი)} \quad (1)$$

$$S_T - S_{298} = a \ln T + 2bT - (c/e^2) \ln T + (c/e^2) \ln(T+e)^{-1} - (c/e)(T+e)^{-1} + f \text{ (ჯ/მოლი)}$$

იზობარულ-იზოთერმული პოტენციალი (ჯიბსის ფუნქცია) გამოვთვალეთ ცნობილი თერმოდინამიკური ფარდობით:

$$G_T - G_{298} = (H_T - H_{298}) - T(S_T - S_{298}) \text{ ჯ/მოლი}$$

თუთიის ფერიტის გამოწვარი და გამოწრთობილი ნიმუშის დაბალტემპერატურული და მაღალტემპერატურული თბოტევადობა გამოკვლეულია [6,10,11]. უნდა აღვნიშნოთ, რომ ოთახის ტემპერატურაზე გამოწრთობილი ნიმუშის თბოტევადობა მეტია გამოწვართან შედარებით. ტემპერატურის მატებით ეს განსხვავება მცირდება. გამოწრთობილი ნიმუშის მაღალტემპერატურული თბოტევადობის მრუდზე ~333 K-ზე შეიმჩნევა ექსპერიმენტული მონაცემების განზნევა, რაც ახსნილია ფერომაგნიტური გარდაქმნით. 298,15K-ზე დაბალტემპერატურული გაზომვებით მიღებული შედეგები კარგად ემთხვევა მაღალტემპერატურული გაზომვების ექსტრაპოლაციით მიღებულ შედეგებს. უნდა აღვნიშნოთ, რომ დაბალტემპერატურული გაზომვებისას ფერომაგნიტური გარდაქმნა არ დაფიქსირებულა.

ამ მონაცემთა ბაზაზე განტოლებების (1) დახმარებით გამოვთვალეთ ძირითადი თერმოდინამიკური ფუნქციები. ცხრილში 2 მოცემულია თუთიის ფერიტის თერმოდინამიკური ფუნქციების განტოლების კოეფიციენტები. მაღალტემპერატურული და დაბალტემპერატურული გაზომვების კარგი თანხვედრა საშუალებას გვაძლევს თერმოდინამიკური ფუნქციები წარმოვადგინოთ 10-1300 K ტემპერატურულ ინტერვალში (ცხრილები 3 და 4).

ენთალპიის განტოლების საშუალო კვადრატული გადახრა გამოვთვალეთ ფორმულით:

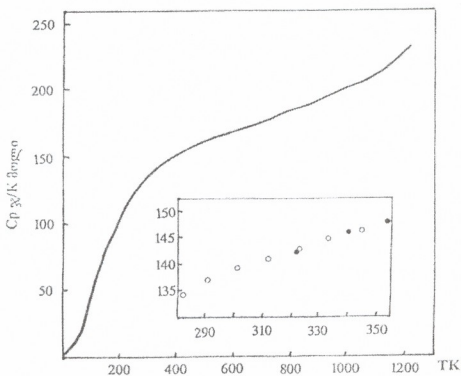
$$S = \pm t_{0.05} [\sum \Delta_i^2 / n(n-4)]^{1/2}$$

ცდომილება არ აღემატება 0,2%.

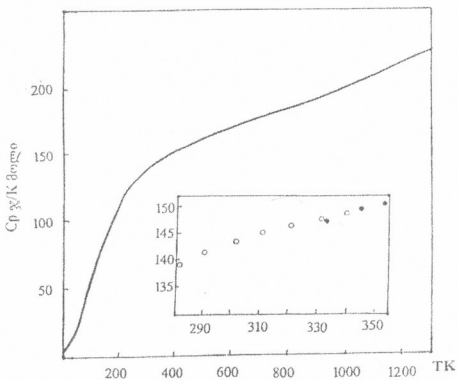
ცხრილი 2. თუთიის ფერიტის თერმოდინამიკური ფუნქციების განტოლების (1) კოეფიციენტები

ZnFe ₂ O ₄	a	b 10 ⁻²	C	d	F	E
გამოწვარი	125.533	4.0388	255675.8	- 42748	- 807.96	- 149.73
გამოწრთობილი	125.507	3.9526	80144.5	- 41633.7	- 740.2	- 187.67

ნახაზებზე 1 და 2 გამოსახულია გამოწვარი და გამოწრთობილი თუთიის ფერიტის ჭეშმარიტი თბოტევადობის მრუდები 10-1300 K ტემპერატურულ ინტერვალში. შავი წერტილებით აღნიშნულია მაღალტემპერატურული ენთალპიის გაზომვებიდან გამოთვლილი ჭეშმარიტი თბოტევადობის მნიშვნელობები, ზოლო თეთრი რგოლებით - დაბალტემპერატურული თბოტევადობის სიდიდეები.



ნახ. 1. გამოიწვევარი თუთიის ფერიტის ჭეშმარიტი თბოტევალობა



ნახ. 2. გამოწორობილი თუთიის ფერიტის ჭეშმარიტი თბოტევალობა

ცხრილი 3. გამომწვარი თუთიის ფერიტის თერმოდინამიკური ფუნქციების ტაბულირებული მნიშვნელობები

T,K	Cp ჯ/კ მოლი	H _T -H ₀ ჯ/მოლი	S _T -S ₀ ჯ/კ მოლი	-(G _T -G ₀) ჯ/ მოლი	$-\frac{(G_T - G_0)}{T}$ ჯ/კ მოლი
10	19.58	74.02	9.2575	18.555	1.86
20	7.7697	180.37	17.372	167.079	8.35
30	7.8576	254.47	19.958	344.27	11.48
40	11.5396	349.49	22.666	557.15	13.93
60	23.2296	691.57	29.443	1075.0	17.92
80	36.4887	1287	37.923	1746.5	21.83
100	50.2247	2155	47.54	2599.5	25.99
120	63.58	3293	57.886	3653.1	30.44
140	76.299	4693	68.6511	4918.0	35.13
160	84.906	6337	79.609	6400.8	40.00
180	89.240	8201	90.575	8102.9	45.02
200	107.407	10260	101.416	10024	50.12
220	115.311	12488	112.031	12158	55.26
240	121.382	14867	122.369	14502	60.43
260	128.45	1737	132.411	17050	65.58
273.15	131.96	19090	138.84	18834	68.95
280	133.72	19999	142.131	19797	70.70
298.15	138.03	22467	150.67	22454	75.31
300	138.41	22721	151.520	22735	75.78
350	147.90	29890	173.61	30873	88.21
400	159.76	36404	193.71	41080	102.7
500	163.84	53324	229.15	61251	122.5
600	172.76	70160	259.82	85732	142.9
700	181.25	87863	287.09	113100	161.6
800	187.58	106403	311.85	143077	178.8
900	197.78	125437	334.65	175748	195.3
1000	205.98	145961	355.91	209948	209.9
1100	214.14	166965	375.92	246547	224.1
1200	222.25	188785	394.90	285-95	237.6
1300	230.56	211417	413.01	325496	250.4

ცხრილი 4. გამოსწორებული თუთიის ფერიტის თერმოდინამიკური ფუნქციების ტაბულირებული მნიშვნელობები

T,K	Cp ჯ/კ მოლი	H _T -H ₀ ჯ/მოლი	S _T -S ₀ ჯ/კ მოლი	-(G _T -G ₀) ჯ/ მოლი	$-\frac{(G_T - G_0)}{T}$ ჯ/კ მოლი
10	5.552	16.69	2.2259	5.565	0.557
20	6.657	76.36	6.3178	50.00	2.500
30	9.728	156.3	9.5186	129.3	4.310
40	14.878	277.9	12.983	241.4	6.035
60	28.004	703.3	21.426	582.3	9.705
80	42.032	1403	31.400	1109	13.86
100	56.103	2387	42.321	1845	18.45
120	69.592	3645	53.752	2805	23.38
140	82.199	5165	65.422	3997	28.55
160	93.763	6927	77.180	5423	33.89
180	104.06	8907	88.839	7084	39.36
200	112.07	11080	100.28	8976	44.88
220	120.92	13420	111.42	11093	50.42
240	127.78	15909	122.25	13430	55.96
260	133.72	18525	132.71	15980	61.46
273.15	137.19	20307	139.40	17770	65.06
280	138.87	21252	142.82	18737	66.92
298.15	142.97	23811	151.67	21410	71.81
300	143.39	24076	152.55	21690	72.3
350	152.34	31479	175.36	29896	85.42
400	155.35	39082	195.56	39142	97.86
500	166.58	55069	231.23	60546	121.1
600	172.47	71906	261.88	85222	142.0
700	180.84	89557	286.55	111028	158.6
800	188.75	108011	313.70	142949	178.7
900	196.65	127263	336.36	175461	194.9
1000	204.44	147310	357.49	210180	210.2
1100	212.46	168150	377.34	246924	224.5
1200	220.37	189783	396.15	285597	238.0
1300	228.21	212208	414.10	326122	250.9

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков Ю.Д. Термодинамика ферритов. Москва: «Химия», 1967.
2. Журавлёв Г.И. Химия и технология ферритов. Ленинград: «Химия», 1970.
3. Ландия Н.А., Лежава Л.Г., Чачანიдзе Г.Д., Мачаладзе Т.Е. Энтальпия и теплоёмкость закалённого и отожжённого ферритов цинка. Сообщения АН ГССР, 1970, т. 58, № 2, с. 349-352.
4. Рабкин Л.И., Соскин С.А., Эштмейн Б.Ш. Ферриты. Ленинград: «Энергия», 1968.
5. Eissa N.A., Bahgat A.A., Mohamed A.H., Seleh S.A. Calculation of the Activation Energy of Solid-state Reaction Using Moessbauer Effect. J. Am. Ceram. Soc., 1976, v. 59, № 5-7, p. 327-329.
6. Чачანიдзе Г.Д. Прецизионная калориметрия и прогнозирование свойств оксидов. Тбилиси: «Мецниერება», 1990.
7. Kelley K.K. High-Temperature Heat-Contents, Heat Capacity and Entropy Data for Element and Inorganic Compounds. Bureau of Mines Bulletin, 1960, 584.
8. Ландия Н.А. Новый вид уравнения средней теплоемкости твёрдых веществ. Сообщения АН ГССР, 1970, т. 60, № 3, с. 593-596.
9. Ландия Н.А. Обработка результатов измерений высокотемпературной энтальпии твердых веществ по величинам средней теплоемкости. В сб. V Всесоюзная конференция по калориметрии МГУ, Москва, 1971, с. 327-331.
10. Westrum E.F., Grimes D.M. Low Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Zinc Ferrite. J. Phys. Chem. Solids, 1957, v. 3, p. 44-49.
11. Westrum E.F., Grimes D.M. Low Temperature Heat Capacity and Thermodynamic Properties of Zinc and Lithium-Zinc Ferrites. J. Phys. Chem. Solids, 1958, v. 6, p. 280-286.

THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF ZINC FERRITE IN 10-1300 K RANGE

Tengiz Machaladze, Nana Lezhava, Teimuraz Pavlenishvili
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

The enthalpy of the zinc ferrite, $ZnFe_2O_4$, has been studied in the temperature range of 300-1300 K employing a mass adiabatic drop calorimeter. Low-temperature (10 – 298 K) published data have been used for calculation of main thermodynamic functions – heat capacity, enthalpy, entropy and Gibbs energy for wide temperature range of 10-1300 K, results calculations are tabulated. A good combination of low-temperature and high-temperature data testify the high accuracy of enthalpy measurement and the adequate methods of data treatment.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ФЕРРИТА ЦИНКА В ИНТЕРВАЛЕ 10 – 1300 К

Т.С.Мачаладзе, Н.Г.Лежава, Т.А.Павленишвили
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе

РЕЗЮМЕ

Энтальпия феррита цинка измерена на массовом адиабатическом калориметре методом смешения в интервале температур 300 – 1300 К. Используя литературные данные по низкотемпературным измерениям (10 – 298 К), рассчитаны основные термодинамические функции – теплоёмкость, энтальпия, энтропия и энергия Гиббса, которые представлены в табличном виде в температурном интервале 10 – 1300 К. Хорошее совмещение низко- и высокотемпературных данных указывает на высокую точность измерения энтальпии и корректность обработки данных.



PHOTOCATALYTIC DECONTAMINATION OF PESTICIDE-CONTAINING WASTES

Tsiuri Ramishvili, Vladimer Tsitsishvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Nowadays, pesticides remain as the effective and available option for intensifying the agriculture. However the violations of sanitary norms during transportation, storage and usage of these substances resulted in their accumulation in the nature. Besides, the warehouses and illegal dumpsites of the prohibited and non-conditioned pesticides constitute the danger to the environment.

In 2001 Georgia signed the Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs) [1]. Its aim is the liquidation of the POPs wastes and POPs final withdrawal from the usage.

In regard to the preparation of the Action Plan in the framework of the implementation of the Stockholm Convention there has been carried out the inventarisation of the POPs-containing wastes on the territory of Georgia. This project has been implemented by the Department of Chemical wastes and Substances of the Ministry of Environment Protection and Natural Resources of Georgia with the involvement of the foreign experts, in collaboration with the United Nations Development Programme (UNDP) and with the financial support of the Global Environmental Facility (GEF). Based on the results of the monitoring, it can be seen that in some parts of Georgia concentration of the certain pesticides (DDT, hexachlorane or hexachloro-cyclohexane – HCCH, treflane and other) in the environment (water, soil) is 4-12 times more, and in particular cases even 30-50 times more than the maximum allowable concentration.

Out of the registered 3057 tones of pesticides in Georgia, 66% contain POPs. As for the regions, the largest amount of pesticides (2700 tones) is registered on the so-called Iagluja Landfill, in Kvemo Kartli, Marneuli District, on the Iagluja mountain. This landfill operated in 1976-1985. In those days a number of different chemical pesticides have been buried there. Although the landfill is closed from 1986, it is in a bad condition: it is not protected, it is open, pesticides reach groundwater and surface water through the soil, atmosphere and air. Samples taken on the territory of the Iagluja landfill show the presence of POPs, mainly of chlorine-organic pesticides. The Iagluja Landfill constitutes the danger to the environment and needs to be neutralized with the environmentally safe methods and technologies [2]. According to “the Law of Georgia about the Environmental Permits”, “any chemical industry, also the disposal, recycling, and neutralization of wastes belong to the first category activities”.

DDT and HCCH are environmental POPs [3, 4]. For example, DDT(1,1,1-trichloro – 2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) is persistent in the environment for 2-15 years [5, 6], it bioaccumulates in the soil through humus [7], decomposes gradually – it undergoes evaporation, photolysis in the solid condition [8] and biodegradation [9]. DDT is especially dangerous to mammals, since it destroys endocrinology system and may constitute a threat to the human life and health [3, 10]. DDT decomposes in the water and organic solutions [11]. The primary products of its decomposition are DDE (1,1-dichloro – 2,2-bis(4-chlorophenyl)ethylene) and DDD (1,1-dichloro – 2,2-bis(4-chlorophenyl)ethane) that are also dangerous substances [6,7]. It is proved that the humus decreases speed of the photodecomposition of DDT [12-14].

Decontamination of the non-conditioned pesticides is recommended to be carried out with the following three methods: burying, burning and plasmachemical destruction [15]. Burying pesticides on the landfill causes soil pollution. Besides, the uncontrolled reactions may take place in the wastes that may result in the emergencies. It is more effective to neutralize pesticides by burning. Pesticides with the particular toxicity and carcinogenic properties are destroyed in



plasma. However, the usage of all the abovementioned methods is limited by the necessity of the high temperature, high energy-intensity of the process and large uptake of the fuel.

Due to the shortcomings of the abovementioned methodologies, it is very important to search for the decontamination options that will be environmentally safe and economically feasible.

Nowadays, from the scientific and practical point of view, the most perspective technology for neutralizing pesticides is the deep oxidation by using oxygen, ozone, hydrogen peroxide, Fenton reagent ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) and others in the liquid and solid phase. 53% of p,p'-DDT and 46% of DDD gets decomposed during the oxidation of the soil polluted by the p,p'-DDT and DDD with the Fenton reagent in the water suspension [16]. For the decontamination of pesticides it is more perspective to carry out their photocatalytic oxidation with the use of semi-conductors in the presence of the artificial lighting (ultraviolet, visible) or of the solar energy [3,13,16-19].

It is recommended to use TiO_2 , especially its modification of anatase and rutile, for the photocatalytic purification of the organic pollutants of water and soil [20, 21]. Presently, it is known that on the surface of the TiO_2 , any organic substance gets oxidized to CO_2 and H_2O , except for CCl_4 . At the same time, from the halogen- and nitrogen-containing substances, there are derived HNO_3 and hydrogen halides [22, 23]. This topic has been intensively researched throughout the world for last 10-15 years. Photo-purifiers of the air and water containing TiO_2 that is sheeted on the porous surface is widely used in practice. They are produced by such firms as "Toshiba", "Sharp", "Toto". It is known that in the water reservoirs the pesticides get decomposed within the few months, however, with the addition of the TiO_2 this process takes only a few days. While purifying water with the flow method, the Fenton reagent is used. During this process the HO^\cdot -radical is derived from the H_2O_2 that is the strongest oxidizer. It oxidizes the organic compounds in the solutions upon the exposure to the light this process goes on 100 times faster [24]. In order to get rid of the organic pollutants, the technical equipment - "Photo-Fenton" (Carbon Oxidation Technologies, USA) – is developed.

TiO_2 is the n-type semi-conductor. While irradiation of the light on its surface with the energy of $E \geq 3.2 \text{ eV}$ ($\lambda \leq 385 \text{ nm}$), electrons of the conduction band are formed in the volume of the TiO_2 particles and the holes of the valence band (h^+). This particles have the high capacity for the reactions; namely, compare to the normal hydrogen electrode, the oxidation-reduction potential of the electron on the TiO_2 surface is -0.1 V and for the hole it is $+3 \text{ V}$. This means that the photo-generated electron can reduce the organic matter or reduce the electron acceptors, for example, the oxygen adsorbed on the surface of the TiO_2 , up to the superoxide radical anion $\text{O}_2^\cdot^-$. Photo-generated hole can directly oxidize the molecule of the organic matter or the OH^- ions and water molecules adsorbed on the TiO_2 surface. It is considered that together with the peroxide radicals, the HO^\cdot radicals cause photodecomposition of the organic molecule on the TiO_2 surface [17,25,26]. Indeed, the oxidation-reduction potential for the HO^\cdot radical is 2.8 V , when for the O_3 it is 2.07 V , for the H_2O_2 1.77 V and for the MnO_4^- 1.67 V . These radicals (HO^\cdot and $\text{O}_2^\cdot^-$) result in the partial or complete mineralization photo-decomposition of the pesticides (phenol, phenol halogen-products [27-31], aromatic compounds [32]; also of the water-soluble pesticides, such as cimoxaline, methomile, oxamil, talon and others [18], of the p,p'-DDT, DDE and DDD [13,12,19] and chlorocyclohexane [21].

Thus, based on the above information, the following can be concluded:

1. There is the urgent need to decontamination persistent organic pollutants (mainly containing chlorine) on the pesticide landfills of Georgia;
2. The POPs placed at the largest pesticide landfill (2700 tones) in Georgia in Marneuli District on the "Iagluja" landfill, presumably, present the wide range of substances of various chemical groups. Their full mineralization is possible in the environmentally safe way using photocatalytic oxidation both in the solid and liquid phase.

In this report we propose usage of the photocatalytically selective systems for the solution of the given problem. These systems are:



Semi-conductor photocatalysts (including nanocomposites), for example titania, that have nanoscale and get synthesized differently (from the liquid, with aerosol, hydrothermal and other special methods); it is possible to use such types of photocatalysts within the visible spectral range of light. They shall allow be the complete photocatalytic mineralization (deep oxidation up to CO_2 and H_2O) of the POPs samples from the Iagluja landfill.

Acknowledgments. The authors are grateful to Chankseliani A. assignment a working materials for the internal use of the Division of the management of wastes and chemical substances Ministry of environment protection and natural resources of Georgia.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. The Stockholm Convention posted at website: www.pops.int/documents/registers/ddt.htm
2. *Chankseliani A.* Preparation of the action plan on the implementation of the Stockholm Convention on the Persistent Organic Pollutants (POPs), 2007. Working materials for the internal use of the Division of the management of wastes and chemical substances Ministry of Environment Protection and Natural Resources of Georgia.
3. *Binelli A., Provini A.* DDT is still a problem in developed countries: the heavy pollution of Lake Maggiore. *Chemosphere*, 2003, v. 52, p.717-723.
4. *Zhang G., Parker A., House A., Mai B., Kang Y., Wang Z.* Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl River delta, South China. *Environ. Sci.Technol.*, 2002, v. 36, p. 3671-3677.
5. US Environmental Protection Agency. Environmental Fate and Effects Division, Pesticide Environmental Fate One Line Summary: DDT (p, p'). Washington, DC. 1989.
6. *Augustijn-Beckers P.W.M., Hornsby A.G., Wauchope R.D.* SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decisionmaking II. Additional Properties Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 1994. Vol. 137.
7. World Health Organization (WHO). Environmental Health Criteria 83, DDT and its Derivatives – Environmental Effects. World Health Organization, Geneva. 1989.
8. *Mosier A.R., Guenzi W.D., Miller L.L.* Photochemical decomposition of DDT by a free radical mechanism. *Science*, 1969, v. 164, p. 1083-1085.
9. Agency for Toxic Substances and Diseases Registry (ATSDR). US Public Health Service, Toxicological Profile for 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, 4, 4'-DDD (Update). 1994. ATSDR. Atlanta, GA.
10. *Vieira E.D.R., Torres J.P.R., Malm O.* DDT environmental persistence from its use a vector control program: a case study. *Environ. Res.*, A. 2001, v. 86. p. 174-182.
11. *Wolfe N.L., Zepp R.G., Paris D.F.* Methoxychlor and DDT degradation in water: rates and products. *Environ.Sci.Technol.*, 1977, v. 11, p. 1077-1081.
12. *Quan X., Zhao X., Chen Sh., Zhao H., Chen J., Zhao Y.* Enhancement of p,p'-DDT photodegradation on soil surfaces using TiO_2 induced by UV-light. *Chemosphere*, 2005, v. 60, p. 266-273.
13. *Zhao X., Quan X., Zhao H., Chen Sh., Zhao Y., Chen J. J.* of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry, 2004, v. 167, No 2-3, p. 177-183.
14. *Torrents A., Anderson B.C., Bilbouljian S.* Atrazine Photolysis: mechanistic investigations of direct and nitratemediated hydroxyl radical processes and the influence of dissolved organic from the Chesapeake Bay. *Environ. Sci.Technol.*, 1997, v. 11, p.1476-1482.
15. *Laine D.F., Cheng L.F.* The destruction of organic pollutants under mild reaction condicions: A review. *Microchemical Journal*, 2007, v. 85, No 2, p. 183-193.
16. *Villa R.D., Nogueira R.F.* Oxidation of p,p'-DDT and p,p'-DDE in high by and long-term contaminated soil using Fenton reaction in as slurry system. *Science of the total Environment*, 2006, v. 371, No 1-3. p. 11-18.
17. *Carp O., Huisman C.L., Reller A.* Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, v. 32, No 1-2, p. 33-177.
18. *Oller I., Gernjak W., Maldonado M.I., Perez-Estrada L.A., Sanchez-Perez J.A., Malato S.* Solar Photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *J. Hazard Mater.*, 2006, v. 138, No 3, p.507-517.
19. *Konstantinow I.K., Albanis T.A.* Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artifical and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2003, v. 42, No 4, p. 319-335.
20. *Jiang X., Wang T.* Influence of preparation method on morphology and photocatalysis activity of nanostructural TiO_2 . *Environmental Science and Technology*, 2007, v. 41, No 12, p. 4441-4446.

21. *Zaleska A., Hupka J., Wergowski M., Biziuk M.* Photocatalytic degradation of lindane, p,p'DDT and Methoxychlor in a aqueous environment. *J. Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 2000, v. 135, No 2-3, p. 213-220.
22. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии (Ред. Л.И.Замараев, В.Н.Пармон). Новосибирск: Наука, 1991.
23. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air (Eds. D.F. Ollis, H.Al-Ekabi). Elsevier, 1999.
24. *Malato S., Blanco J., Caceres J., Fernandez-Alba, Aguera A., Rodriguez A.* Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by Photo-Phenton and TiO₂ using solar energy. *Catal. Today*, 2002, v. 76, p. 209-220.
25. *Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. Bahneman D.W.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 1995, v. 95, p. 69-96.
26. *Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A.* Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry*, 2000, v. 1, No 1, p. 1-21.
27. *Trillas M., Peral J., Donenex X.* Photocatalyzed degradation of Phenol, 2,4-dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in follow system. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1996, v. 67, p. 237-242.
28. *Vinodgopal K., Stafford U., Gray K.A., Kamat P.V.* Electrochemically assisted photocatalysis 2. The role of oxygen and reaction intermediates in the degradation of 4-chlorophenol on immobilized TiO₂ particulare films. *J. Phys. Chem.*, 1994, v. 98, p. 6797- 6803.
29. *Hosseini S.N., Borghei S.M., Vossoughi M., Taghavinia N.* Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, v. 74, No 1-2, p. 53-62.
30. *Cordero T., Chovelon J.M., Duchamp Ch., Feronato C., Matos J.* Surface nano-aggregation and photocatalytic activity of TiO₂ on H-type activated carbons. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, v. 73, No 3-4, p. 227-235.
31. *Fukahori S. Ichiura H., Kitaoka T.* et al. Photocatalytic decomposition of bisphenol in water using composite TiO₂-Zeolite sheets prepared by a paper making technique. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, v. 37, No 5, p. 1048-1051.
32. *Hsien Y.U. Chang S.F., Chen Y.H* et al. Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2001, v. 31, No 4, p. 241-249

პანტიციფიკაციის ნარჩენების ფოტოკატალიზური მეთოდით გაუმჯობესების შესახებ

ციური რამიშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

მიმოხილულია პესტიციდმცველი ნარჩენების გაუმჯობესების ხერხები. იაღლუჯის პოლიგონის (მარნეულის რ-ნი, საქართველო) მდგრადი ორგანული დამაბინებებლებსაგან (პესტიციდებისაგან) გაუმჯობესების რეკომენდებულია ფოტოკატალიზური მეთოდი ფოტოკატალიზატორად ნანოგანზომილების მქონე ტიტანის დიოქსიდის გამოყენებით.

О ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОМ ОБЕЗВРЕЖИВАНИИ ПЕСТИЦИДСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Ц.М.Рамишвили, В.Г.Цицишвили
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

SUMMARY

Рассмотрены различные способы обезвреживания пестицидсодержащих отходов. Для случая Иаглуджского полигона (Марнгульский р-он, Грузия) предлагается фотокаталитический метод с использованием в качестве катализатора наноразмерных частиц двуокиси титана.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ С НЕПОДВИЖНОЙ ФАЗОЙ PE-WAX

К.Д.Амирханашвили, Н.А.Надирадзе, К.М.Гамкрелидзе

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

Метод капиллярной хроматографии широко используется для анализа сложных органических смесей, на разделение которых влияют такие факторы как: рабочая температура и геометрические характеристики колонки, природа подвижной и неподвижной фаз, давление у входа и выхода колонки [1-3]. Как известно, желаемое разделение достигается лишь при оптимизации рабочих условий, что предусматривает тщательное изучение всех факторов влияющих на разделение анализируемых смесей.

Исходя из вышеизложенного, нами было изучено влияние природы газа-носителя на разделительные свойства кварцевой капиллярной колонки (25м x 0.25мм) с нжф PE-WAX. Вязкость и коэффициент диффузии являются теми факторами, которые определяют выбор газа-носителя. Из теоретических соображений Етре и другие [4-6] предпочитают применять в качестве газа-носителя более легкие газы с низким коэффициентом диффузии (H_2 и He), многие предпочитают азот, вместо дорогого гелия и опасного водорода [7]. В некоторых случаях используется CO_2 , применение которого способствует перемещению компонента вдоль колонки в виде компактной пробы, что приводит к повышению симметрии пика и разделительной способности колонки [7,8].

С целью оценки хроматографических свойств изучаемой капиллярной колонки при применении разных газ-носителей были определены следующие показатели: исправленное время удерживания, коэффициенты асимметрии, число и высота теоретических тарелок [9]. Опыты проводились на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, расход газ-носителей было: для He – 17.7 $см^2/мин$, N_2 – 15.5 $см^2/мин$, CO_2 – 12.5 $см^2/мин$. Давление у входа колонки – 1.5 $кгс/см^2$.

Экспериментальные данные, приведенные в таблицах 1-3, показывают, что смеси одноатомных спиртов C_1-C_8 и ароматических углеводородов C_6 , удовлетворительно разделяются на изучаемой колонке при низких температурах 30 – 35°C. Применение CO_2 в качестве элюента увеличивает симметричность пиков и их разделение, а также понижает время анализа. Данные таблицы 3 показывают, что эффективность меняется в последовательности: CO_2 – He – N_2 . Мы считаем, что двуокись углерода играет роль как транспортирующего агента, так и вытеснителя.

С целью уменьшения падения давления вдоль колонки было установлено специальное сопротивление у выхода колонки, что приводит к увеличиванию степени разделения изучаемых смесей (таблица 4).

В заключении можно отметить, что применение CO_2 в качестве элюента и повышенное давление у выхода колонки, увеличивает симметричность хроматографических зон, повышает разделительную способность и эффективность колонки с PE-WAX неподвижной фазой, уменьшает стоимость и время анализа.



Таб. 1. Величины времени и объемов удерживания одноатомных спиртов, ароматических углеводородов и крезолов, полученные на колонке с PE-WAX фазой (0.25мм x 25м), температура колонки 35 °С, газ-носители: He, CO₂, N₂

№	Сорбат	Время удерживания (мин)			Объемы удерживания		
		газ-носители			газ-носители		
		He	N ₂	CO ₂	He	N ₂	CO ₂
1	Метанол	2.50	3.00	2.05	125	100	62
2	Этанол	3.10	3.20	2.27	155	128	74
3	н-пропанол	3.55	3.50	3.30	178	140	99
4	изо-пропанол	3.20	3.37	3.07	160	135	92
5	н-бутанол	4.58	5.15	4.25	229	206	127,6
6	изо-бутанол	4.30	4.27	4.05	215	171	121,5
7	н-пентанол	7.40	8.00	6.30	370	360	189
8	пентанол-2	7.17	7.30	5.57	359	292	167
9	н-гексанол	7.25	7.45	6.10	363	298	187
10	Бензол	3.50	3.45	2.50	175	138	75
11	Толуол	5.08	4.55	3.47	254	182	104
12	этил-бензол	7.00	6.58	4.32	350	263	130
13	м-ксилол	7.47	7.40	5.30	374	296	159
14	п-ксилол	7.50	7.42	5.35	375	297	161
15	о-ксилол	8.20	8.10	6.10	410	324	183
16	м-крезол	8.50	9.10	7.15	425	364	215
17	п-крезол	8.52	9.12	7.20	426	365	216
18	о-крезол	8.47	8.50	6.50	424	340	195

Таб. 2. Величины коэффициентов асимметрии н-спиртов и ароматических углеводородов, полученные на кварцевой капиллярной колонке с нжф PE-WAX (0.25мм x 25м), газ-носители: He, CO₂, N₂

№	Сорбат	Коэффициенты асимметрии K _{as}					
		Температура колонки -30 ⁰ С			Температура колонки -50 ⁰ С		
		He	N ₂	CO ₂	He	N ₂	CO ₂
1	Метанол	0.87	0.90	0.83	0.91	0.92	0.87
2	Этанол	0.83	0.85	0.83	0.90	0.90	0.85
3	пропанол	0.85	0.85	0.82	0.89	0.91	0.85
4	н-бутанол	0.89	0.91	0.83	0.89	0.94	0.82
5	Бензол	0.87	0.88	0.83	0.91	0.92	0.89
6	Толуол	0.86	0.88	0.82	0.89	0.93	0.87
7	этил-бензол	0.95	0.96	0.87	0.95	0.97	0.89
8	о-ксилол	0.86	0.88	0.82	0.89	0.95	0.87
9	о-крезол	0.85	0.87	0.82	0.89	0.91	0.86



Tab. 3. Значения числа теоретических тарелок (n) и высоты эквивалентной теоретической тарелки ВЭТТ (H мм) n -спиртов и ароматических углеводородов, полученные на кварцевой капиллярной колонке с PE-WAX фазой (0.25мм x 25м), газ-носители: He, CO₂, N₂, температура колонки 35°C

№	Сорбат	Эффективность колонки - n			ВЭТТ - H (мм)		
		He	N ₂	CO ₂	He	N ₂	CO ₂
1	Этанол	2500	2215	2936	1.00	1.23	0.85
2	Пропанол	2350	2321	2600	1.06	1.08	0.95
3	n -бутанол	3157	3936	5152	0.79	0.64	0.60
4	Бензол	4251	4025	5304	0.59	0.62	0.47
5	Толуол	4010	4125	5125	0.62	0.60	0.42
6	этилбензол	3195	3927	5920	0.78	0.63	0.49
7	o -ксилол	3635	3220	3880	0.69	0.78	0.64
8	o -крезол	3992	3340	5100	0.63	0.75	0.49

Tab.4. Значения коэффициентов разделения некоторых бинарных соединений, полученные на капиллярной колонке с фазой PE-WAX (0.25мм x 25м), при разных давлениях у выхода колонки: а) атмосферное давление, б) повышенное давление; газ-носители: He, CO₂, N₂, температура колонки 35°C

№	Бинарные смеси	Значения D коэффициентов разделения (R_{ij}) бинарных смесей					
		атмосферное давление			повышенное давление		
		He	N ₂	CO ₂	He	N ₂	CO ₂
1	метанол – этанол	0.93	0.89	0.95	0.95	0.91	0.95
2	этанол – изопропанол	1.10	0.90	1.20	1.20	1.10	1.50
3	изопропанол – пропанол	0.98	0.91	0.99	1.10	1.00	1.50
4	n -пропанол – изобутанол	0.99	0.92	0.99	1.20	1.00	1.50
5	изобутанол – n -бутанол	1.10	1.00	1.20	1.30	1.10	1.60
6	n -бутанол – пентанол-2	1.25	1.15	1.32	1.50	1.10	1.65
7	пентанол-2 – n -пентанол	1.15	1.10	1.20	1.30	1.15	1.55
8	бензол – толуол	1.50	1.20	1.50	1.55	0.25	1.70
9	толуол – этилбензол	1.35	1.25	1.55	1.40	1.25	1.70
10	этилбензол – m -ксилол	1.15	1.10	1.20	1.35	1.20	1.36
11	m -ксилол – p -ксилол	-	-	0.33	0.35	0.25	0.55
12	p -ксилол – o -ксилол	0.98	0.91	1.05	1.10	0.99	1.15

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ногаре С.Д., Джувет Р.С. Газо-жидкостная хроматография. Ленинград: «Недра», 1966, 470 с.
2. Лейбниц Э., Штруппе Х.Г. Руководство по газовой хроматографии. Москва: «Мир», 1988, 508 с.

3. *Тесаржик К., Комарек К.* Капиллярные колонки в газовой хроматографии. Москва: «Мир», 1987, 222 с.
4. Phillips T., Owens D. In: Gas Chromatography. London: Butterworth, 1960, p.350.
5. *Hinshaw J.V.* Strategies for Improving the Analysis of Volatile Organic Compounds. J. LC-GC, 2000, v. 18, No 2, p. 128-133.
6. *Hinshaw J.V.* Basic GC Measurements and Calculations. J. LC-GC, 2000, v. 18, No 4, p. 384-390.
7. Бенчфилд Г., Сторрс Э. Газовая хроматография в биохимии. Москва: «Мир», 1964, 620 с.
8. *Amirkhanashvili K.D., Dalbaidze N.I., Nadiradze H.A.* Georgian Engineering News, 2002, №1, p. 102-106.
9. *Пецев Н., Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. Москва: «Мир», 1987, 260 с.

PE-WAX უძრავი თხევადი ფაზით დაფარული კაპილარული სვეტების ეფექტურობის გაზრდის შესაძლებლობები

კობა ამირხანაშვილი, ნანა ნადირაძე, ქეთევან გამკრელიძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

კაპილარულ-ქრომატოგრაფიული მეთოდის გამოყენებით შესწავლილია PE-WAX უძრავი ფაზით დაფარული კვარცის კაპილარული სვეტის (25მx0.25მმ) ქრომატოგრაფიული თვისებები. CO₂-ის აირ-მატარებლად გამოყენებისა და სვეტის ბოლოს წნევის გაზრდის შედეგად გაიზარდა შესასწავლი სვეტის დაყოფის უნარიანობა და ეფექტურობა. ნაჩვენებია, რომ აზოტთან და ჰელიუმთან შედარებით ნაჯერი ერთატომიანი სპირტებისა და არომატული ნახშირწყალბადების დაყოფა უმჯობესდება აირ-მატარებლად CO₂-ის გამოყენებისას. გარდა ამისა, სვეტის ბოლოს სპეციალური წინაღობის დაყენება ზრდის საკვლევი ნიმუშების დაყოფის ხარისხსა და ეფექტურობას.

POSSIBILITY TO INCREASE RESOLUTION PROPERTIES OF PE-WAX CAPILLARY COLUMN

Koba Amirkhanashvili, Nana Nadiradze, Qetevan Gamkrelidze
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

The use of CO₂ as a carrier gas and special resistance at the end of capillary column with PE-WAX stationary phase (25m x 0.25mm) was studied. It has been shown that the use of CO₂ and high pressure at the end of quartz capillary column improves the separation of n-alcohols and aromatic hydrocarbons, increases the column efficiency and selectivity, decreases the analyses time and asymmetry of chromatographic zones.



ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ ДЛЯ ОСУШКИ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРАКТИКЕ ВЭЖХ

Т.Н.Кордзахия, Т.Г.Андроникашвили, Л.Г.Эприкашвили, Н.В.Пирцхალაва,
М.Г.Заутаშвили, Н.А.Кахидзе*

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Государственный университет Акакия Церетели

Исследована возможность применения природных цеолитов седиментационного происхождения месторождений Грузии для обезвоживания некоторых растворителей, используемых в практике высокоэффективной жидкостной хроматографии. Рассмотрено влияние ряда факторов, а именно зерниения цеолитсодержащей горной породы, содержания в ней основного минерала, природы цеолита и его катионной модификации, конфигурации молекул растворителя и начальной концентрации воды в нём, а также температуры нагрева колонки с адсорбентом на процесс обезвоживания растворителей. Установлено два механизма процесса осушки: конкурирующая адсорбция молекул растворитель – вода, и проявление молекулярно-ситового эффекта, т.е. миграции только молекул воды в полости цеолита. Показано, что по своей обезвоживающей способности некоторые из природных цеолитов конкурентноспособны наиболее эффективным осушителям – синтетическим цеолитам.

Роль подвижной фазы (растворителя) в жидкостной хроматографии более значительна в отличие от газовой. Наряду с чисто транспортной функцией она активно участвует в самом процессе разделения и поэтому даже незначительные изменения в её составе существенно влияют на характер и процесс разделения [1].

Так, например, в адсорбционной хроматографии особое значение имеет тщательная осушка растворителей, так как даже небольшое изменение содержания воды в растворителе может заметно изменить коэффициент ёмкости и, следовательно, степень разделения компонентов. Поэтому общей проблемой для всех растворителей является удаление влаги. Это довольно сложная задача, так как многие растворители образуют с водой азеотропные смеси. Так, наиболее часто используемые в жидкостной хроматографии растворители, такие как ацетонитрил, этилацетат, метилэтилкетон и 1,4 диоксан, образуют с водой азеотропные смеси следующего состава, мас.% воды: с ацетонитрилом – 16,3; этилацетатом – 8,2; метилэтилкетон – 22 и 1,4 диоксаном – 18,4, которые, с точки зрения осушки, являются весьма сложными системами [2]. Для полного удаления влаги обычно используют молекулярные сита – цеолиты типа NaA (4A) или KA (3A), которые предварительно активируют прокаливанием в муфельной печи при температуре 420-450⁰C [3].

Целью настоящей статьи является подытоживание результатов исследований, выполненных по выявлению возможности использования природных цеолитов седиментационного происхождения месторождений Грузии, для обезвоживания некоторых вышеуказанных растворителей.

Экспериментальная часть

Исследован процесс обезвоживания следующих растворителей: этилового спирта, этилацетата, метилэтилкетона, ацетонитрила, диметилформамида, 1,4 диоксана и тетрагидрофурана, содержащих определённое количество влаги. Некоторые важнейшие их характеристики приведены в таблице 1.

Как видно из табличных данных, всем растворителям, за исключением 1,4 диоксана и N, N диметилформамида, свойственна температура кипения ниже 100⁰C. Высокая вязкость таких растворителей как 1,4 диоксан, этанол, N, N диметилформамид, затрудняет процесс обезвоживания при комнатной температуре и требует использования более высоких



температур. В таблице приведены основные характеристики растворителей (подвижных фаз), такие как элюирующая сила ε^0 (по окиду алюминия и силикагелю), полярность P' , а также их распределение по группам селективности (по Снайдеру) от величин которых, в некоторой степени, зависит процесс обезвоживания этих растворителей.

Таблица 1. Физико-химические свойства некоторых растворителей, используемых в практике высокоэффективной жидкостной хроматографии [1]

Растворитель	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	Плотность, d^{20}	Вязкость, Мпа·С (20 $^\circ\text{C}$)	Элюирующая сила на Al_2O_3 , ε^0	Элюирующая сила на силикагеле, ε^0	Полярность, P'	Группа селективности
Тetraгидрофуран	66	0.889	0.52	0.45	0.44	4.0	III
Этилацетат	77	0.901	0.45	0.58	0.38	4.4	VI
Этанол	78	0.786	1.20	0.88	0.60	4.3	II
Метилацетат	80	0.805	0.40	0.51	0.40	4.7	VI
Ацетонитрил	82	0.781	0.37	0.65	0.50	5.8	VI
Диоксан	101	1.034	1.54	0.56	0.45	4.8	VI
N,N-диметил-формамид	153	0.942	0.92	-	1.00	6.4	III

Обезвоживание осуществлялось с помощью природных цеолитов, основные характеристики которых приведены в таблице 2 [4,5].

Таблица 2. Состав и некоторые физические характеристики цеолитов, используемых в эксперименте

Цеолит	Идеализированный состав элементарной ячейки	Свободный объем, %	Размерность системы каналов в структуре цеолитов	Размеры каналов, A°	Кинетический диаметр, A°	Термостабильность
I. Природные цеолиты						
Анальдим	$\text{Na}_{16}(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	18	Одномерная	2.6	2.6	Высокая
Ломонтит	$\text{Ca}_4(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	34	Одномерная	4.6x6.3	2.6	Высокая
Клиноптилолит	$(\text{Na}_3\text{K}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	34	Двухмерная	3.9x5.4	3.5	Высокая
Морденит	$\text{Na}_3\text{Kca}_2(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 28\text{H}_2\text{O}$	28	Двухмерная	2.9x5.7	3.9	Высокая
Филлипсит	$(\text{NaK})_5(\text{Al}_{12}\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) 20\text{H}_2\text{O}$	31	Трехмерная	6.7x7.0	2.6	Высокая
Шабазит	$(\text{Na}_2\text{Ca})_6(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) 40\text{H}_2\text{O}$	47	Трехмерная	4.2x4.4; 2.8x4.8; 3.3	4.3	Высокая
II. Синтетические цеолиты						
NaA	$(\text{Na}_{12})(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) 27\text{H}_2\text{O}$	47	Трехмерная	4.2	3.9	Высокая
NaX	$(\text{Na}_{86})(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) 264\text{H}_2\text{O}$	50	Трехмерная	7.4	8.1	Высокая
Морденит NaM	$(\text{Na}_8)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 24\text{H}_2\text{O}$	28	Двухмерная	6.7x7.0; 2.9x5.7	≈ 4	Высокая

Фактически такие величины как размерность системы каналов в структуре цеолита, размер свободного объема и кинетического диаметра (табл.2) определяют характер процесса обезвоживания, т.е. механизм осушки:

1. конкурирующая адсорбция, когда молекулы воды и растворителя проникают в полости цеолита;
2. молекулярно-ситовая адсорбция, когда в полости цеолитов мигрируют только молекулы воды.

Последнее, в значительной мере, зависит от конфигурации молекул растворителя.



В работе были использованы следующие цеолитсодержащие горные породы некоторых месторождений Грузии [6]:

1. анальцимсодержащая горная порода Кутаиси-Гелатского района Грузии (Западная Грузия), с содержанием основного минерала 70-80%, в катионном превалирует натрий;
2. ломонтитсодержащая горная порода вблизи г.Тбилиси, содержание ломонтита в породе колеблется в пределах 60-70%, в катионном составе, в основном, представлен кальций;
3. гейландит-клиноптилолитсодержащая порода Тедзамского месторождения района Каспи (Восточная Грузия), содержание основного минерала в породе 70-90%, в цеолите превалирует кальций и натрий;
4. морденитсодержащая горная порода района Болниси-Ратевани (Восточная Грузия), содержание основного минерала 60-80%, в катионном составе превалирует кальций, натрий;
5. филлипситсодержащая горная порода района села Шухути (Западная Грузия), содержание филлипсита в породе меняется в диапазоне 60-90%, в катионном составе, в основном, представлен калий.

Далее в таблице 3 приведены данные по приближенному химическому составу этих цеолитнесущих горных пород.

Таблица 3. Химический состав цеолитсодержащих горных пород некоторых месторождений Грузии [6]

Окислы, %	Анальцим (г. Кутаиси, Гелати)	Ломонтит (г. Тбилиси окрестности)	Морденит (Болниси, село Ратевани)	Клинопти- лолит (Тедзами)	Филлипсит (Гурия, с. Шухути)
SiO ₂	53.92	62.75	70.70	61.26	50.04
TiO ₂	-	0.31	0.20	0.32	0.39
Al ₂ O ₃	20.67	14.45	9.25	12.29	16.45
Fe ₂ O ₃	1.77	2.32	3.85	3.05	3.89
FeO	1.22	0.51	0.38	0.15	0.36
MnO	0.01	0.04	0.03	0.04	0.07
MgO	0.65	1.32	0.38	1.01	1.90
CaO	1.05	5.67	3.30	3.93	4.56
Na ₂ O	9.43	3.73	1.60	2.21	0.40
K ₂ O	2.82	0.42	1.25	0.82	7.50
SO ₃	-	-	0.04	0.24	-
P ₂ O ₅	-	0.32	0.20	0.21	-
H ₂ O	9.0	8.32	8.52	14.72	14.02
Si/Al	2.2	5.1	6.47	4.2	3.86
Содежание основного минерала в породе, %	70-80	60-70	60-80	70-90	65-90

В целях обезвоживания были использованы также шабазитсодержащие горные породы месторождения штата Орегона (США) с высоким содержанием основного минерала около 80% [7].

Катионный состав цеолитов также оказывает определенное влияние на степень обезвоживания, причём это в большей степени сказывается во время конкурирующей адсорбции обоих компонентов смеси вода-растворитель. Кроме того, в зависимости от размера, природы катиона и его расположения в полостях цеолита, могут меняться размеры «входных» окон в минералах, т.е. изменяться молекулярно-ситовой эффект последних. В основном, клиноптилолитсодержащие туфы подвергались катионной модификации, обогащением их такими катионами щелочных и щелочно-земельных металлов как Na, K, Cs, Ca и Ba. Для этого был использован метод ионного обмена, когда гранулы (0,5-1,0 мм) исходного природного клиноптилолитсодержащего туфа обрабатывали 0,1 N растворами соответствующих солей по методике, предложенной в работе [8] до достижения максимально возможного замещения. Такая модификация цеолита проводилась

целенаправленно для усиления его селективно-поглощительных свойств по отношению к воде.

На основании данных химического анализа рассчитан молярный катионный состав исходного и модифицированных форм клиноптилолита в расчёте на 36 атомов кислорода [9]:

1. клиноптилолит (исходный) – $\text{Ca}_{1,06}\text{Mg}_{0,36}\text{Na}_{1,10}\text{K}_{0,54}$;
2. натрий-обогащённая форма – $\text{Ca}_{0,04}\text{Mg}_{0,15}\text{Na}_{1,52}\text{K}_{0,23}$;
3. калий-обогащённая форма – $\text{Ca}_{0,04}\text{Mg}_{0,13}\text{Na}_{0,01}\text{K}_{3,58}$;
4. цезий-обогащённая форма – $\text{Ca}_{0,04}\text{Mg}_{0,16}\text{Na}_{0,01}\text{Cs}_{1,82}$;
5. кальций-обогащённая форма – $\text{Ca}_{4,93}\text{Mg}_{0,26}\text{Na}_{0,09}\text{K}_{0,42}$;
6. барий-обогащённая форма – $\text{Ca}_{0,59}\text{Mg}_{0,27}\text{Na}_{0,37}\text{K}_{0,18}\text{Ba}_{1,31}$.

Как видно из полученных данных, наибольшей степенью замещения характеризуются катионы калия и кальция, а из клиноптилолита наиболее легко вытесняется катион натрия и, отчасти, катион кальция. С целью увеличения свободного объёма клиноптилолита, он был переведён в водородную форму путём обработки его раствором хлористого аммония, для получения аммонийной формы, которая последующим нагреванием в вакууме при температуре 300°C в течение нескольких часов, переходит в водородную форму. Далее приводится катионный состав со значительно пониженным содержанием катионов в составе цеолита: $\text{Ca}_{0,04}\text{Mg}_{0,15}\text{Na}_{0,04}\text{K}_{0,08}$. Процесс обезвоживания изучался с помощью модельных систем растворитель – вода (2,48 – 3,40%). Эксперимент осуществлялся в динамических условиях на специально сконструированной установке проточного типа. Определение влаги в осушённых продуктах осуществлялось хроматографическим методом [9].

В адсорбционную колонку помещали слой измельчённого цеолита зернением 0,5-1,0 мм. Цеолит предварительно активировали нагреванием при температуре 300°C в течение 3 часов в токе сухого азота. Осушаемую жидкость пропускали через слой адсорбента со скоростью 1,3-2,8 мл.мин⁻¹. Температуру адсорбционной колонки поддерживали в пределах $25-100^{\circ}\text{C}$ в зависимости от условий эксперимента. Режим нагрева колонки изотермический. Основная информация о работе слоя адсорбента в процессе обезвоживания органических жидкостей была получена из выходных кривых (изоплан), которые строились в координатах $C/C_0 - \tau$, где C – концентрация, τ – время. Эксперименты проводили до полной отработки слоя адсорбента (до появления за слоем адсорбента концентрации воды равной её концентрации в исходной смеси, C_0).

Для оценки процесса адсорбционного обезвоживания органических жидкостей были определены следующие взаимосвязанные показатели: равновесная a_p (г/100г) и динамическая a_d (г/100 г) адсорбционная активность насадки по отношению к воде, длина зоны массообмена или высота рабочего слоя сорбента L_0 (см) и время защитного действия слоя сорбента $\tau_{пр}$ (мин). Расчёт равновесной активности адсорбента проводили по уравнению, приведённому в работе [11].

Динамическая адсорбционная активность слоя сорбента характеризуется количеством вещества, поглощённого до момента проскока и рассчитывается по формуле: $a_d = a_p(1 - L_0 / L)$, где L – длина слоя сорбента (см); L_0 – длина зоны массообмена (см). Длина зоны массообмена или, так называемая, величина работающего слоя L_0 , определялась по формуле Майклса-Трейбла [3]: $L_0 = \Delta\tau / \tau_p - (1 - \varphi) \Delta\tau$, где $\Delta\tau$ – разность времени между появлением равновесной τ_p и проскоковой $\tau_{пр}$ концентрации за слоем сорбента. Степень использования адсорбционной ёмкости слоя $\eta = a_d / a_p \cdot 100$.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрено и обсуждено влияние некоторых факторов на величины показателей, характеризующих характер обезвоживания растворителей.



1. Влияние содержания основного минерала в породе на динамическую активность слоя цеолита a_d по воде.

В отличие от синтетических цеолитов, в которых кристаллическая фаза практически превышает 90%, содержание основного минерала в горных породах колеблется в широких пределах, что несомненно оказывает определённое воздействие на процесс адсорбционной осушки. В связи с этим был проведён эксперимент по определению нижнего предела содержания цеолита в горной породе, при котором не понижается эффективность процесса обезвоживания органических жидкостей. С этой целью были подобраны клиноптилолит- и филлипситнесущие породы с различным содержанием основного минерала и на примере обезвоживания ацетонитрила определена динамическая активность по воде (a_d) [13].

Таблица 4. Влияние содержания основного минерала в горной породе на динамическую активность слоя сорбента по воде (a_d) в процессе обезвоживания ацетонитрила

Клиноптилолитсодержащая горная порода		Филлипситсодержащая горная порода	
Содержание основного минерала в породе, мас. %	a_d , г/100г	Содержание основного минерала в породе, мас. %	a_d , г/100г
80-90	9,80	80	12,85
70-80	9,70	70-80	12,73
60-70	9,12	60-70	12,10
50-60	7,20	50-60	11,21
40-50	3,12	50-40	5,20

Как видно из данных таблицы, эффективность обезвоживания для пород с содержанием цеолитовой фазы в диапазоне 60-90%, практически идентична, однако, дальнейшее уменьшение её содержания в породе в обоих случаях приводит к резкому падению динамической адсорбционной активности (a_d).

2. Влияние дисперсности сорбентов на процесс осушки растворителей.

Одним из важных параметров, определяющим динамику жидкофазного процесса адсорбционной осушки является размер зерна. В лабораторных условиях было исследовано четыре фракции природного клиноптилолитсодержащего туфа: 0,315-0,55 мм; 0,5-0,6 мм; 0,5-1,0 мм и 1,0-1,25 мм с целью выявления их воздействия на процесс обезвоживания бутилового спирта и 1,4 диоксана [14]. Определение таких показателей как динамическая (a_d) и равновесная (a_p) адсорбционная активность, степень использования ёмкости слоя цеолита (η), показало, что с уменьшением зернения цеолита эти показатели растут, т.е. имеет место улучшение процесса обезвоживания растворителей.

Таблица 5. Влияние зернения природного клиноптилолита на адсорбционные показатели

Размер зёрен цеолита, мм	н-бутиловый спирт-вода			1,4 диоксан-вода		
	a_d , г/100г	a_p , г/100г	η , %	a_d , г/100г	a_p , г/100г	η , %
0,315-0,5	5,4	10,7	50,3	10,4	13,3	77,0
0,50-0,6	3,2	8,2	39,0	8,8	12,0	73,0
0,50-1,0	2,8	7,3	38,0	7,2	10,0	69,9
1,0-1,25	2,2	6,5	33,8	6,3	9,4	67,0

Однако, с увеличением дисперсности насадки, ухудшаются гидравлические показатели адсорбционной колонки, резко уменьшается скорость подачи растворителя на осушку, возрастает длительность процесса обезвоживания. В связи с этим, для создания оптимального режима осушки в лабораторных условиях были использованы цеолиты зернением 0,5-1,0 мм.



3. Влияние исходной концентрации воды в растворителе на процесс обезвоживания.

На примере обезвоживания, N, N диметилформамида и 1,4 диоксана с начальной концентрацией влаги в пределах от 1,0 до 5,0% мас., исследовалось влияние этого параметра на процесс осушки вышеприведённых растворителей [15,16].

Таблица 6. Влияние исходной концентрации воды в диметилформамиде и в 1,4 диоксане на показатели динамики адсорбции. Температура адсорбционной колонки – 25°C; адсорбент – клиноптилолитсодержащий туф месторождения Дзегви (Грузия)

Показатели динамики адсорбции	Концентрация воды в растворителе, % мас.							
	Диметилформамид, скорость потока жидкости 2,0 мл/мин				1,4 диоксан, скорость потока жидкости 2,8 мл/мин			
	1,2	1,5	3,7	5,0	1,0	2,0	3,5	4,5
Динамическая адсорбционная активность сорбента, a_d , г/100г	4,7	4,9	5,0	5,1	4,8	5,0	5,6	5,7
Равновесная адсорбционная активность сорбента, a_p , г/100г	7,8	7,6	6,6	6,8	8,3	8,2	8,5	8,1
Степень использования сорбента, η %	60,3	74,3	75,7	76,1	57,8	61,2	65,6	70,3
Количество осушённого продукта, u г/100г	336	280	113	84	294	154	109	85

Из данных, приведённых в таблице 6, следует, что с понижением влажности приблизительно в 4–4,5 раза при объёмной скорости потока жидкости 2,0–2,8 мл \cdot мин $^{-1}$ происходит незначительное снижение величины динамической активности слоя сорбента, а производительность колонки (u) по осушённому продукту за цикл возрастает пропорционально уменьшению влажности, почти в 3,5–4,0 раза. Это позволяет осуществлять процесс осушки в области малых исходных концентраций воды в растворителях при больших линейных скоростях потока с сохранением высоких динамических показателей процесса. Следует также отметить, что степень использования активности слоя сорбента по воде при температуре 25°C, в области высоких концентраций воды в растворителях больше, чем при малых концентрациях влаги. Повидимому, в области малых концентраций наличие ассоциированных комплексов таких полярных компонентов как вода, диметилформамид, 1,4 диоксан, затрудняет процесс адсорбции воды, а в области разбавленных растворов наличие так называемой «свободной» воды способствует процессу адсорбции, а следовательно и увеличению степени использования слоя сорбента по воде.

4. Влияние разновидностей природных цеолитов на процесс обезвоживания растворителей.

Существующие в природе цеолиты сильно отличаются друг от друга как химическим составом, так и построением структурного каркаса. Последнее может оказать значительное влияние на характер осушки растворителей. Наиболее важными факторами, определяющими этот процесс являются: свободный объём цеолита, размерность системы его каналов и величина кинетического диаметра, от которого зависит молекулярно-ситовой эффект минерала.

В данных исследованиях для обезвоживания органических жидкостей, в основном, были использованы следующие цеолитсодержащие горные породы месторождений Грузии: анальцим, ломонтит, клиноптилолит, морденит и филлипсит. Некоторые важнейшие их характеристики приведены в таблицах 2 и 3; кроме того была исследована также шабазитсодержащая горная порода месторождения Орегона (США). Эталонном сравнения служила осушительная способность синтетического цеолита NaA [7,13,17,18]. Результаты исследований по осушке ряда растворителей, используемых в практике высокоэффективной жидкостной хроматографии, с помощью указанных выше природных цеолитов сведены в таблицу 7.

Таблица 7. Влияние разновидностей природных цеолитов в процессе обезвоживания растворителей на динамическую (a_d) и равновесную (a_p) адсорбционную активности слоя цеолита по воде. Содержание влаги в системе растворитель-вода 3,1-3,7%; температура адсорбционной колонки - 25°C

Цеолит	Этиловый спирт	Этилацетат	Метилэтилкетон	Ацетонитрил	Диметилформамид	Тетрагидрофуран	1,4-диоксан
	Динамическая адсорбционная активность сорбента, a_d , г/100г						
NaA	13,2	13,2	14,61	13,00	18,56	21,75	20,05
Филлипсит	4,8	13,1	14,34	12,73	9,81	10,74	11,89
Шабазит	2,9	-	-	-	-	-	-
Морденит	1,3	12,03	13,14	8,64	8,97	9,61	10,73
Клиноптилолит	2,0	8,51	9,21	9,70	6,82	7,28	7,16
Ломонтит	-	2,34	2,42	1,98	2,04	2,31	2,09
Анальцим	-	0,90	0,98	1,02	0,93	1,05	0,80
Равновесная адсорбционная активность сорбента, a_p , г/100г							
NaA	17,5	14,20	15,55	14,82	20,15	23,10	21,05
Филлипсит	6,0	13,91	15,11	13,71	12,03	13,05	12,31
Шабазит	6,0	-	-	-	-	-	-
Морденит	5,1	13,77	15,06	11,81	11,31	10,44	11,97
Клиноптилолит	4,6	11,20	12,00	12,10	9,94	8,19	10,38
Ломонтит	-	4,20	4,31	3,17	4,01	3,40	3,74
Анальцим	-	3,30	3,20	2,07	2,07	2,10	2,67

Как явствует из табличных данных, самые низкие показатели a_d и a_p получены при использовании ломонтита и анальцима. Это, вероятно, связано с наличием одномерной системы каналов в этих цеолитах и, кроме того, с очень низким свободным объемом у анальцима особенно. Наиболее интересные результаты полученные на филлипсите, сравнимые с данными, полученными на цеолите NaA, хотя свободный объем филлипсита в 1,5 раза меньше, чем цеолита NaA.

Механизм обезвоживания определяется конфигурацией молекулы осушаемого соединения. Осушающая способность цеолита NaA и филлипсита в случае этилацетата, метилэтилкетона и ацетонитрила практически идентична. Этот факт с некоторой осторожностью, можно объяснить следующим образом. Для филлипсита характерны более узкие входные окна (2,6Å), чем у цеолита NaA (3,9Å), вследствие чего молекулярно-ситовой эффект в случае филлипсита проявляется в большей степени, чем у цеолита NaA. Вследствие этого из систем: этилацетат-вода, метилэтилкетон - вода и ацетонитрил-вода, филлипситом поглощаются только молекулы воды. В случае же цеолита NaA имеет место конкурирующая адсорбция, т.е. полости этого цеолита заполняются как молекулами воды, так и молекулами вышеуказанных соединений. Вследствие этого эффективность осушки синтетическим цеолитом NaA понижена, несмотря на больший свободный объем по сравнению с филлипситом. Это, в конечном итоге, уравнивает осушающую способность этих двух цеолитов в отношении вышеуказанных систем. Что касается систем: диметилформамид - вода, тетрагидрофуран-вода и диоксан-вода, то из-за значительных

размеров поперечного сечения молекул осушаемых объектов, молекулярно-ситовой эффект чётко проявляется для обоих цеолитов. Из-за большего свободного объёма цеолита NaA, его осушающая способность почти в два раза выше, чем у филлипсита. Заниженные величины a_d и a_p на филлипсите в процессе обезвоживания этилового спирта обусловлены низким содержанием основного минерала в породе. При проведении идентичного эксперимента на породе с более высоким содержанием филлипсита около 90% , эти показатели значительно возросли: $a_d = 8,6 \text{ г/100г}$ и $a_p = 10,6 \text{ г/100г}$ [19].

5. Влияние конфигурации молекул осушаемых соединений на процесс их обезвоживания.

Чем крупнее (с большим размером поперечного сечения) молекула осушаемого соединения, тем в большей степени проявляется молекулярно-ситовой эффект цеолита. В качестве примера в таблице 8 приведены динамические показатели осушки двух соединений, молекулы которых резко отличаются друг от друга конфигурацией.

Таблица 8. Динамические показатели осушки этилацетата и тетрагидрофурана

Цеолит	a_d г/100г	a_p г/100г	η %	$L_{0,5\text{см}}$	$\tau_{\text{пр,МИН}}$
Этилацетат - вода					
NaA	13,32	14,20	94	3,1	80
Филлипсит	13,11	13,81	95	3,2	75
Тetraгидрофуран - вода					
NaA	21,15	22,10	95,7	2,8	122
Филлипсит	10,74	13,05	83,9	37	63

Как видно из вышеприведённых данных, для более крупной молекулы тетрагидрофурана наиболее чётко проявляется молекулярный эффект, при этом надо учитывать и свободный объём цеолита. Так, на цеолите NaA, в случае осушки тетрагидрофурана показатели a_d и a_p повышены вдвое, чем в случае осушки этилацетата, молекула которого более линейна.

6. Влияние природы катионов, входящих в состав цеолита, на их обезвоживающие свойства.

В ряде работ [20-26] представлены данные, указывающие на влияние природы катионов, главным образом щелочных и щелочно-земельных металлов, на показатели, характеризующие процессы обезвоживания.

Влияние природы катионов на эффективность обезвоживания, в основном, было исследовано на примере клиноптилолитсодержащего туфа, обогащённого катионами Na^+ , K^+ , Cs^+ , Ca^{++} и Ba^{++} , а также была изучена водородная форма глаукоптитолита, т.е. форма с минимальным содержанием катионов.

Приведённые в таблице 9 данные свидетельствуют о том, что в зависимости от природы катионов, которые преобладают в составе клиноптилолита, имеет место изменение величин динамической и равновесной адсорбционной активности цеолита в процессе обезвоживания системы органический растворитель-вода. Для всех растворителей, за исключением ацетонитрила, наибольшей обезвоживающей способностью характеризуется клиноптилолит, обогащённый катионами калия. Повидимому, катионы калия занимают в каркасе цеолита такие позиции, которые увеличивают адсорбционную ёмкость последнего. Полученные данные позволяют выявить ряд селективности, отражающий эффективность процесса обезвоживания в зависимости от природы катиона, входящего в состав клиноптилолита.



Таблица 9. Изменение динамической a_d и равновесной a_p адсорбционной активности катионмодифицированных форм клиноптилолитсодержащих горных пород в системах органический растворитель – вода (температура 25°C) [14,22,23]

Катионмодифицированные формы клиноптилолитсодержащих горных пород	Этилацетат-вода (3.1% масс.)		Метилэтилкетон-вода (3.1% масс.)		Ацетонитрил-вода (3.1% масс.)		Диметилформамид-вода (2.48% масс.)		Тетрагидрофуран-вода (3.1% масс.)		1,4-диоксан-вода (2.48% масс.)	
	a_d	a_p	a_d	a_p	a_d	a_p	a_d	a_p	a_d	a_p	a_d	a_p
Исходная форма (природного) клиноптилолита	8.51	11.20	9.21	12.00	9.70	12.10	6.85	9.94	7.28	8.19	7.16	10.38
Обогащенная катионами натрия	9.60	10.90	16.50	11.90	8.90	11.90	7.32	10.31	7.88	10.45	7.77	11.89
Обогащенная катионами калия	11.80	14.31	12.91	15.60	7.32	9.00	8.33	11.31	8.91	10.92	8.77	12.54
Обогащенная катионами цезия	9.20	10.10	-	-	8.00	9.30	4.90	8.95	-	-	5.80	9.20
Воспоронная форма	9.20	11.50	-	-	6.90	8.70	9.10	12.70	-	-	7.60	12.23
Обогащенная катионами кальция	10.10	11.00	11.01	12.03	8.60	10.40	7.61	10.50	7.18	10.60	7.83	12.00
Обогащенная катионами бария	10.63	11.70	10.74	12.22	8.42	10.20	7.80	11.00	8.50	10.80	8.25	12.64

Для группы растворителей: этилацетат, метилэтилкетон, 1,4 диоксан, тетрагидрофуран и диметилформамид, характерен следующий ряд селективности, отражающий эффективность процесса обезвоживания: $KKл. > ВаКл. > СаКл. > NaКл. > Кл_{исх.ф}$. Кроме того, следует отметить, что водородная форма клиноптилолита по своей обезвоживающей способности относительно некоторых растворителей близка к калиевой форме этого цеолита (таблица 9). Как было отмечено ранее, исключение составляет процесс обезвоживания ацетонитрила, для которого выявлен следующий ряд селективности: $Кл_{исх.ф} > NaКл. > СаКл. > ВаКл. > KKл$.

Первый ряд селективности позволяет сделать следующее заключение: гомогенность катионного состава клиноптилолита, т.е. обогащение его каким-либо одним катионом повышает эффективность процесса обезвоживания, причём на образцах, обогащённых катионами калия, это проявляется в наибольшей степени. Прирост динамической активности по воде слоя цеолита по сравнению с исходной формой клиноптилолита (в%) полностью совпадает с вышеприведённым рядом и достигает значительных величин: для систем этилацетат – вода – 38,70; 25,06; 17,50; 12,80; метилэтилкетон-вода – 40,20; 19,54; 16,61; 14,00; 1,4 диоксан вода – 22,50; 15,21; 9,40; 8,50; диметилформамид – вода 21,60; 13,80; 11,10; 6,90. Такое положительное воздействие калийобогащённой формы клиноптилолита на процесс обезвоживания органических жидкостей в настоящее время труднообъяснимо. Можно высказать только некоторые предположения. В клиноптилолите в ионном обмене, в основном, участвуют только катионы натрия и кальция. В процессе обмена калий локализуется в канале С вблизи центра восьмичленных колец, занимая глубинные позиции, что несколько увеличивает объём этого цеолита, а также кинетический диаметр входных окон клиноптилолита.

С другой стороны следует отметить, что катионный обмен в клиноптилолите ухудшает процесс обезвоживания системы ацетонитрил – вода и по сравнению с исходной формой клиноптилолита наблюдается падение динамической адсорбционной активности слоя сорбента по воде в следующей последовательности: на 7,2% на калиевой форме клиноптилолита; на 8,2% на натриевой форме; 11,3% на кальциевой форме и на 13,2% на бариевой форме клиноптилолита[13].

Отмечено также влияние природы катиона, введённого в структуру природного шабазита, на процесс обезвоживания системы этиловый спирт-вода. Обогащение этого цеолита катионами натрия положительно влияет на осушку этой системы; динамическая адсорбционная активность по воде (a_d) возрастает в 1,5 раза, а зона массообмена L_0 уменьшается в 2,8 раза [27].



7. Влияние температурного фактора на процесс обезвоживания растворителей.

Проведение процесса адсорбционной осушки при повышенной температуре позволяет в ряде случаев интенсифицировать жидкофазное обезвоживание растворителей [9,13,16,21, 22,25,28,29].

Это обусловлено тем, что многие молекулы органических соединений способны образовывать с водой ассоциированные системы; повышение же температуры приводит к перераспределению воды в ассоциатах вода-вода и вода-растворитель, а также к разрушению этих ассоциатов. С повышением температуры адсорбционная способность цеолита по воде увеличивается. Этот аномальный факт в литературе [30] объясняется тем, что с разрушением ассоциатов увеличивается концентрация «свободной» воды в жидкой фазе и усиливается взаимодействие между катионами цеолита и молекулами воды. Однако, на процесс динамики адсорбции температурный фактор влияет двояко. С точки зрения равновесной адсорбции, повышение температуры нежелательно, т.к. оно ведёт к уменьшению предельной величины адсорбции сорбируемого компонента в случае молекулярно-ситового характера адсорбции или к уменьшению селективности в случае конкурирующей адсорбции. С другой стороны, повышение температуры в системе приводит к увеличению коэффициента диффузии, к улучшению массообмена, к уменьшению зоны массообмена и, следовательно, к увеличению динамической активности адсорбента. Поэтому изменение температурного фактора всегда является компромиссом между равновесными и динамическими характеристиками процесса.

Температурный фактор особенно эффективно проявляется для растворителей с высокой температурой кипения. Так, в случае диметилформамида ($t_{кип.}=153^{\circ}C$) с повышением температуры до $90^{\circ}C$ его вязкость уменьшается примерно в 3 раза, вследствие чего коэффициент диффузии воды в растворителе увеличивается, а также происходит процесс перестройки молекул в системах с внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связью, что способствует улучшению показателей динамики адсорбционной осушки.

В связи с этим для повышения эффективности обезвоживания растворителей следует экспериментально подбирать оптимальную температуру нагрева адсорбционной колонки, которая будет способствовать максимальному повышению динамической активности слоя сорбента по воде. Практически найдено, что верхний предел этой температуры должен быть на десять градусов ниже температуры кипения соответствующего растворителя, для предотвращения парообразования, что отрицательно влияет на процесс жидкофазного обезвоживания. Для изученных растворителей этот предел составляет $65-90^{\circ}C$.

Тетрагидрофуран характеризуется низкой температурой кипения ($66^{\circ}C$) и поэтому влияние температурного фактора для этого соединения не исследовалось.

В таблице 10 приведены данные прироста динамической адсорбционной активности слоя сорбента (a_d) по воде некоторых исследованных природных и модифицированных образцов цеолитов, а также синтетического цеолита NaA для ряда растворителей в зависимости от температурного фактора. Прирост ($\Delta\%$) определялся по отношению к a_d соответствующих адсорбатов при температуре нагрева адсорбционной колонки $25^{\circ}C$.

Таблица 10. Прирост динамической адсорбционной активности (a_d) слоя адсорбента по воде ($\Delta\%$) в зависимости от оптимальной температуры ($T_{опт.}$) нагрева адсорбционной колонки

Растворитель	$T_{опт.}^{\circ}C$	Прирост динамической адсорбционной активности (a_d , г/100г),%			
		NaA	филлисит	морденит	клинопитлолит
Цеолит					
Метилэтилкетон	65	17,9	17,2	17,9	14,8
Этилацетат	65	15,6	15,2	14,7	13,9
Ацетонитрил	65	13,1	12,6	12,2	14,1
1,4 диоксан	70	11,4	10,9	11,0	11,7
Диметилформамид	90	8,6	14,3	14,3	10,2

Как видно из табличных данных, прирост динамической активности (a_d) различен и зависит как от типа адсорбента, так и от природы растворителя и колеблется в пределах от 8 до 18%. Повышение температуры позволяет уменьшить величину работающего слоя сорбента L_0 в 2-4 раза, в результате чего становится возможным увеличение линейной скорости потока сырья без понижения динамической активности и степени использования слоя сорбента.

Показано, что как катионная модификация цеолита, так и повышение температуры нагрева адсорбционной колонки суммарно в значительной степени может повысить эффективность процесса обезвоживания растворителей (таблица 11). Из приведённых данных видно, что сочетание оптимальной температуры адсорбционной колонки и катионной модификации клиноптилолита способствует увеличению эффективности адсорбционной колонки в пределах 35-64%.

Таблица 11. Прирост динамической активности слоя клиноптилолита по воде (a_d) в зависимости от катионообменной модификации и температурного фактора

Растворитель	T _{опт.} , °C.	Исходная форма Кл.	Калиевая форма Кл.	Прирост, Δ%	Суммарный прирост в зависимости от обоих факторов, Δ%
		a_d , г/100г	a_d , г/100г		
Метилэтилкетон	65	9,2	12,9	40	64
Этилцетат	65	8,5	11,8	38	63
1,4 диоксан	70	7,1	8,7	23	35

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что природные цеолиты в процессах жидкофазного обезвоживания органических растворителей в некоторой степени конкурентноспособны синтетическим цеолитам.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Стыскин Е.Л., Ицксон Л.Б., Брауде Е.В.* Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. Москва: «Химия», 1986, 288 с.
2. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Кордзахия Т.Н.* Азербайджанский химический журнал, 2001, № 3, с. 19-22.
3. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. Москва: «Химия», 1976, 511 с.
4. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филizова Л.Д.* Природные цеолиты. Москва: «Химия», 1985, 224 с.
5. *Mumpton F.* Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1999, v. 96, p. 3463-3470.
6. *Схиртладзе Н.И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: ТГУ, 1991, с. 144.
7. *Эприкашвили Л.Г., Кварцiani К.М., Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Т.Н.* Georgian Engineering News, 2003, №3, с.130-132.
8. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г.* В сборнике «Синтетические цеолиты». Москва: АН СССР, 1962, с. 117-128.
9. *Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Т.Н., Кахидзе Н.А., Гамкрелидзе Е.А., Эприкашвили Л.Г.* Азербайджанский химический журнал, 1998, № 3, с. 12-16.
10. *Цицишвили Г.В., Сабелашвили Ш.Д., Кордзахия Т.Н., Андроникашвили Т.Г.* Сообщения АН ГССР, 1979, т. 95, № 2, с. 349-352.
11. *Стучков Г.С.* Глубокая осушка некоторых хлорсодержащих продуктов синтетическими цеолитами. Автореферат канд. диссертации, М., 1975, 24с.
12. *Гельмс Н.Э., Крылов П.В., Юдинсон Р.Н.* и др. Химия и технология топлив и масел, 1972, № 6, с. 16-19.
13. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Кордзахия Т.Н.* Журнал Прикладной Химии, 2004, т.77, вып. 12, с.1960-1967.
14. *Кордзахия Т.Н.* Исследование процесса адсорбционной осушки некоторых органических растворителей природными цеолитами Грузии. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Тбилиси, 2003, 64 с.
15. *Кордзахия Т.Н., Гамкрелидзе Е.А., Эприкашвили Л.Г.* Известия АН Грузии, сер.хим., 1977, т.23, №1-4, с.121-123.
16. *Andronikashvili T., Kordzakhia T., Eprakashvili L., Gamkrelidze E.* Chem. Anal. (Warsaw), 1997, v. 42, p. 555-560.
17. *Andronikashvili T., Kordzakhia T., Eprakashvili L., Gamkrelidze E.* Chem. Env. Res., 2001, v. 10, No 3-4, p. 351-354.

18. *Andronikashvili T., Kordzakhia T., Eprikashvili L., Gamkrelidze E.* Chem. Anal. (Warsaw), 2002, v. 47, p. 951-956.
19. *კორძახია თ., ეპრიკაშვილი ზ., კორძახია ნ.* საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი, შრომები, თბილისი, 2002, №6 (445), გვ. 29-32.
20. *Кордзахия Т.Н., Гамкrelidze Е.А., Эприкашвили Л.Г., Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Н.М.* Сообщения АН Грузии, 1992, т. 145, № 3, с. 565-568.
21. *Кордзахия Т.Н., Гамкrelidze Е.А., Эприкашвили Л.Г., Андроникашвили Т.Г.* Журнал Физической Химии, 1996, т.70, №1, с.179-180.
22. *Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Т.Н., Эприкашвили Л.Г., Гамкrelidze Е.А.* Известия АН Грузии, сер.хим., 1998, т. 24, № 1-4, с. 73-77.
23. *Kakhidze N., Kordzakhia T., Eprikashvili L., Andronikashvili T.* Bull. Georgian Acad. Sci., 1999, v. 159, No 2, p. 274-275.
24. *Кордзахия Т.Н., Ружило Я.К., Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г.* Праці 2-го західноукраїнського Симпозіуму з адсорбції хроматографії, Львів, 2000, с. 265-268.
25. *Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Т.Н., Эприкашвили Л.Г.* Georgian Engineering News, 2001, №1, с.123-126.
26. *Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Т.Н., Эприкашвили Л.Г.* Журнал Хроматографічного Товариства, 2002, т. II, № 1, с. 3-7.
27. *Эприкашвили Л.Г., Квариани К.М., Кордзахия Т.Н., Кахидзе Н.А.* Известия АН Грузии, сер.хим., 2005, т.31, №1-2, с.103-106.
28. *Гамкrelidze Е.А., Кордзахия Т.Н., Эприкашвили Л.Г., Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Н.М.* Известия АН Грузии, сер. хим., 1993, т. 19, № 3-4, с. 314-316.
29. *Андроникашвили Т.Г., Кордзахия Т.Н., Эприкашвили Л.Г., Гамкrelidze Е.А.* Тезисы докладов VIII Международной конференции «Теория и практика адсорбционных процессов», посвященная 95-летию академика М.М. Дубинина, Москва, 1996, с.110.
30. *Селин М.В., Лаврухин Д.С., Кулемина Л.Б.* Цеолиты, их синтез, свойства и применение. Москва: «Наука», 1965, с. 304-306.

ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენება მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის პრაქტიკაში გამოყენებული ზოგიერთი გამხსნელის ბასაშრობად

თეიმურაზ კორძახია, თეიმურაზ ანდრონიკაშვილი, ლუბა ეპრიკაშვილი, ნინო ფირცხალავა, მარინე ზაუთაშვილი, ნინო კახიძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

გამოკვლეულია საქართველოს სედიმენტაციური წარმოშობის ბუნებრივი ცეოლითებით მაღალეფექტური თხევადი ქრომატოგრაფიის პრაქტიკაში გამოყენებული ზოგიერთი გამხსნელის გაუწყლოების შესაძლებლობა. განხილულია გამხსნელის გაუწყლოების პროცესზე მთელი რიგი ფაქტორების გავლენა, კერძოდ: ცეოლით-შემცველი შიის ქანის მარცვლოვანობა, მასში ძირითადი მინერალის შემცველობა, ცეოლითისა და მისი კათიონური მოდიფიკაციის ბუნება, გამხსნელის მოლეკულების კონფიგურაცია და მათში წყლის საწყისი კონცენტრაცია, აგრეთვე საადსორბციო სვეტის ტემპერატურა. დადგენილია გაშრობის პროცესის ორი მექანიზმი: გამხსნელი-წყალი მოლეკულების კონკურენტული ადსორბცია და მოლეკულურ-საქროული ეფექტის გამოვლინება ანუ ცეოლითის არხებში მხოლოდ წყლის მოლეკულების მიგრაცია. ნაჩვენებია, რომ თავისი გაუწყლოების უნარით ზოგიერთი ბუნებრივი ცეოლითი კონკურენტუნარიანია სინთეზური ცეოლითებისა.

APPLICATION OF NATURAL ZEOLITES FOR DESICCATION OF SOME SOLVENTS USED IN HPLC

Teimuraz Kordzakhia, Teimuraz Andronikashvili, Luba Eprikashvili, Nino Pirtskhalava,

Marine Zautashvili, Nino Kachidze*

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

**Akaki Tsereteli State University*

SUMMARY

Possibility of utilization of natural zeolites of sedimentary origin, deposited in Georgia, has been studied in order to desiccate some solvents used in high performance liquid chromatography. Influence of a number of factors on the desiccation process of the solvents has been investigated; particularly, granulation of zeolite bearing rocks, content of the main mineral in it, nature of zeolites and their cation modification, molecular configuration of the solvents and initial concentration of the water in them and the heating temperature of the column packed with adsorbent. The two mechanisms of desiccation process have been found out: competitive adsorption of solvent molecules-water and molecular-sieving effect, i.e. migration of only water molecules into the cavities of zeolites. It has been shown that some natural zeolites with their desiccating capacities are compete-able to the most effective desiccants, such as synthetic zeolites.



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СМЕСИ ОКСИДОВ $MnO-SiO_2-Cr_2O_3$

Д.И.Багдаვაძე, Г.Г.Гвелესიანი, И.С.Джанелидзе, К.З.Уклеба

Институт металлургии и материаловедения им.Ф.Н.Тавадзе

В работе [1] описано получение хроммарганецкремниевых сплавов для внепечного раскисления и легирования стали. В связи с этим большой интерес представляет проведение полного термодинамического анализа (ПТА) процесса выплавки этих сплавов карботермическим восстановлением смеси оксидов $MnO-SiO_2-Cr_2O_3$, данные о которых в литературе отсутствуют.

Расчеты проводили для следующих составов шихт:

$$MnO/SiO_2 = 2 \text{ с добавкой } 5 \text{ масс. \% } Cr_2O_3 \quad (1),$$

$$MnO/SiO_2 = 2 \text{ с добавкой } 10 \text{ масс. \% } Cr_2O_3 \quad (2),$$

$$MnO/SiO_2 = 2 \text{ с добавкой } 15 \text{ масс. \% } Cr_2O_3 \quad (3),$$

$$MnO/SiO_2 = 2 \text{ с добавкой } 20 \text{ масс. \% } Cr_2O_3 \quad (4),$$

$$MnO/SiO_2 = 2 \text{ с добавкой } 25 \text{ масс. \% } Cr_2O_3 \quad (5).$$

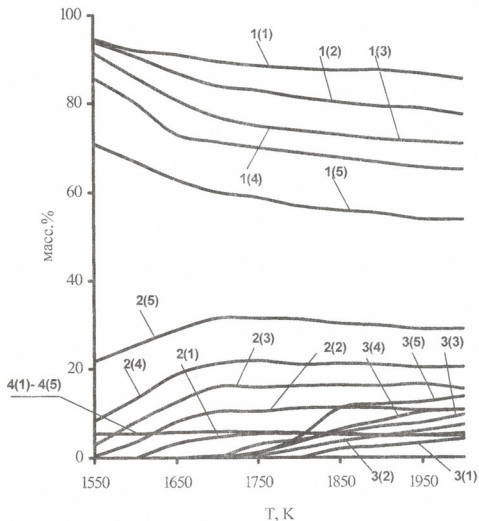
Расчеты выполнены на ЭВМ с применением программы ASTRA 4 [2] при атмосферном давлении (101 кПа) аргона в интервале температур 800-2000 К с шагом 50^0 . При этом учтены конденсированные (C, Mn, Si, Cr, Mn_3C , Mn_7C_3 , $Mn_{23}C_6$, SiC, Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$, Mn_5Si_3 , Mn_3Si , $MnSi$, Mn_3Si , $CrSi_2$, Cr_3Si_3 , $CrSi$, Cr_3Si , $CrMn_3$, MnO, MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , SiO_2 , Cr_2O_3 , CrO_3 , $MnSiO_3$, Mn_2SiO_4 , $MnCr_2O_4$, Cr_2SiO_9) и газообразные (Ar, O, O_2 , O_3 , C, C_2 , C_3 , C_4 , C_5 , CO, CO_2 , C_2O , C_3O_2 , Cr, Cr_2 , CrO, CrO_3 , Cr_2O , Cr_2O_2 , Cr_2O_3 , CrC_2 , Si, Si_2 , Si_3 , SiO, SiO_2 , Mn, MnO) фазы.

Допущение образования металлического и шлакового растворов подобны описанных в [3]. Считали, что жидкий металлический раствор образуется при взаимном смешении и растворении металлов, силицидов, карбидов марганца и хрома, а также хромидов марганца; шлаковый – подобным же образом из оксидов марганца, кремния, хрома; силикатов марганца, хрома и хромита марганца.

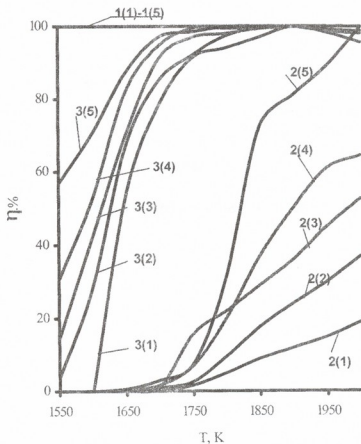
В работе рассмотрены температурные области, в которых растворы, по данным [3], находятся в расплавленном состоянии. Металлические растворы описаны элементным составом.

Основные результаты ПТА приведены в виде диаграмм. Для всех составов определены соотношение конденсированных фаз (расплав шлака, металлического раствора и конденсированного углерода), состав металлического раствора, извлечение Mn, Si и Cr в металлический расплав в температурном интервале 1550 – 2000 К.

На рисунке 1 показаны соотношения конденсированных фаз (расплав шлака, металлического раствора и конденсированного углерода) для всех шихт (1-5) в температурном интервале 1550-2000 К. Для всех составов рост температуры способствует уменьшению количества шлака. Наиболее наглядно данная зависимость проявляется начиная с ~ 1700 К, а при ~ 1800 К она полностью исчезает. Одновременно, с повышением температуры происходит увеличение количества металлического раствора и при ~ 2000 К в зависимости от состава шихты соответственно достигает ~ 80 ; ~ 82 ; $\sim 84,6$; ~ 87 ; $\sim 89,5$ мас.%. Конденсированный углерод для шихт 1-4 до ~ 1700 К и шихты 5 до ~ 1750 К уменьшается незначительно, а выше этой температуры увеличивается за счет образования отдельного конденсированного карбида кремния (SiC).



რის. 2. სოსთ მეთლიჩესკო რასვორო დოო სიხტ 1-5: Mn - 1(1)-1(5), Cr - 2(1)-2(5), Si - 3(1)-3(5), C - 4(1)-4(5)



რის. 3. სთეპენი ივლჩენიო დოო სიხტ 1-5: Mn - 1(1)-1(5), Si - 2(1)-2(5), Cr - 3(1)-3(5)

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Чубинидзе Т.А., Ахобадзе В.А. Чубинидзе Н.Т., Маисурадзе Г.Д., Джалагония Д.Н.* Исследование технологического процесса получения хроммарганец-кремнистых сплавов с применением богатой хромовой руды и высокосортных марганцевых концентратов. Химический журнал Грузии, 2005, т.5, №1, с. 13-17.
2. *Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Москва: «Металлургия», 1994, 352 с.
3. *Гасик М.И., Лактишев Н.П., Емлин Б.И.* Теория и технология производства ферросплавов. Учебник для вузов. Москва: «Металлургия», 1988, 784 с.

MnO – SiO₂ – Cr₂O₃ (ოქსიდების ნარევის კარბოთერმული აღდგენის თერმოდინამიკური ანალიზი)

ჯონდო ბაღდავაძე, გურამ გველესიანი, ინგა ჯანელიძე, ქეთევან უკლება
 ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესრულებულია სრული თერმოდინამიკური ანალიზი შემდეგი შედგენილობის კაზმებისათვის:

$MnO/SiO_2 = 2 - 5$ მას. % Cr_2O_3 დამატებით (1),

$MnO/SiO_2 = 2 - 10$ მას. % Cr_2O_3 დამატებით (2),

$MnO/SiO_2 = 2 - 15$ მას. % Cr_2O_3 დამატებით (3),

$MnO/SiO_2 = 2 - 20$ მას. % Cr_2O_3 დამატებით (4),

$MnO/SiO_2 = 2 - 25$ მას. % Cr_2O_3 დამატებით (5).

ანალიზის ძირითადი შედეგები წარმოდგენილია დიაგრამების სახით. ყველა შედგენილობის კაზმისათვის განსაზღვრულია კონდენსირებული ფაზების ფარდობა (წილის ნაწილი, ლითონური ხსნარი და კონდენსირებული ნახშირბადი), ლითონური ხსნარის შედგენილობა, Mn, Si და Cr აბსოლუტური ხარისხი 1550 – 2000 K ტემპერატურულ შუალედში.

**THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CARBOTHERMAL REDUCTION OF MIXTURE OF
 MnO – SiO₂ – Cr₂O₃ OXIDES**

Jondo Bagdavadze, Guram Gvelesiani, Inga Janelidze, Ketevan Ukleba
 Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Sciences

SUMMARY

Complete thermodynamic analysis of MnO – SiO₂ – Cr₂O₃ was carried out for the following compounds of fusion mixture:

$MnO/SiO_2 = 2$, with addition of 5 mass. % Cr_2O_3 (1),

$MnO/SiO_2 = 2$, with addition of 10 mass. % Cr_2O_3 (2),

$MnO/SiO_2 = 2$, with addition of 15 mass. % Cr_2O_3 (3),

$MnO/SiO_2 = 2$, with addition of 20 mass. % Cr_2O_3 (4),

$MnO/SiO_2 = 2$, with addition of 25 mass. % Cr_2O_3 (5).

Main results are presented in the form of diagrams. It was established a ratio of condensed phases for all compounds of fusion mixture (melting of slag, metallic solution, condensed carbon), composition of metallic solution, extractions of Mn, Si and Cr in the temperature range 1550 – 2000 K.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОСНОВНОСТИ ПРОИЗВОДНЫХ АНИЛИНА

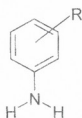
Т.Ш.Заркуа, Дж.А.Кереселидзе*, З.В.Пачулия

Сухумский университет

*Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили

Известно, что основность аминов определяется способностью атома азота предоставлять протону свободную пару электронов. Количественная корреляция основности в зависимости от строения молекулы амина не всегда наблюдается и принято, что величина pK_b не является мерой электронных смещений в молекуле. Однако, основность производных анилина, как упорядоченной молекулярной системы относительно мезомерных и индукционных эффектов, может изменяться определенным образом в зависимости от электронных свойств заместителей. Действительно оказалось, что основность пара- и мета-замещенных анилина линейно зависит от констант заместителя по Гаммету ($\sigma_{п,м}$). В частности, электронодонорные заместители (CH_3 , OCH_3 , NH_2) вызывают увеличение, а электроноакцепторные (Cl , NO_2) - уменьшение основности (рис.1). Обнаруженная симбатная зависимость, с высоким коэффициентом корреляции ($r = 0.98$), указывает на возможность поиска других закономерных изменений некоторых характеристик производных анилина.

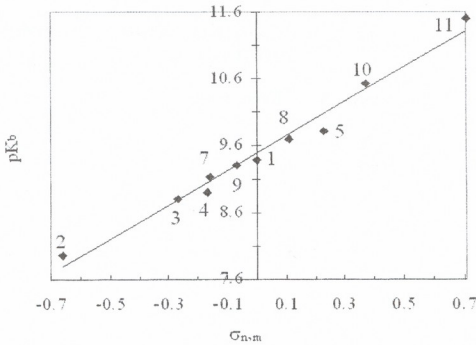
С этой целью квантово-химическим полуэмпирическим методом AM1 [1] были рассчитаны некоторые энергетические характеристики п-, м- и о-производных анилина. В таблице 1 приведены значения величины потенциала ионизации (I), разности энергии верхней заполненной и нижней вакантной орбиталей (ΔE), а также основности (pK_b) и констант заместителя по Гаммету ($\sigma_{п,м}$).



где R = H, п-NH₂, п-OCH₃, п-CH₃, п-Cl, п-NO₂, м-NH₂, м-OCH₃, м-CH₃, м-Cl, м-NO₂, о-NH₂, о-OCH₃, о-CH₃, о-Cl, о-NO₂.

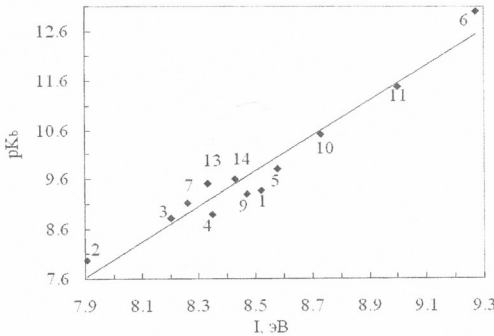
Таб. 1. Значения основности (pK_b), потенциала ионизации (I), разности энергии верхней заполненной и нижней вакантной орбиталей (ΔE), и констант заместителя по Гаммету ($\sigma_{п,м}$)

№	R	pK_b [2]	$\sigma_{п,м}$ [3]	I, эВ	ΔE , эВ	№	R	pK_b [2]	$\sigma_{п,м}$ [3]	I, эВ	ΔE , эВ
1	H	9.38	0	8.52	9.16	9	m-CH ₃	9.31	-0.07	8.47	9.08
2	п-NH ₂	7.96	-0.66	7.91	8.55	10	m-Cl	10.50	+0.37	8.73	8.99
3	п-OCH ₃	8.82	-0.27	8.20	8.72	11	m-NO ₂	11.50	+0.71	9.00	9.72
4	п-CH ₃	8.90	-0.17	8.35	8.97	12	о-NH ₂	9.50		8.09	8.72
5	п-Cl	9.82	+0.23	8.58	8.87	13	о-OCH ₃	9.52		8.33	8.87
6	п-NO ₂	13.00	+0.78	9.27	10.04	14	о-CH ₃	9.60		8.43	9.04
7	м-NH ₂	9.13	-0.16	8.26	9.01	15	о-Cl	11.30		8.62	8.62
8	м-OCH ₃	9.70	+0.11	8.52	9.13	16	о-NO ₂	13.50		9.09	9.09



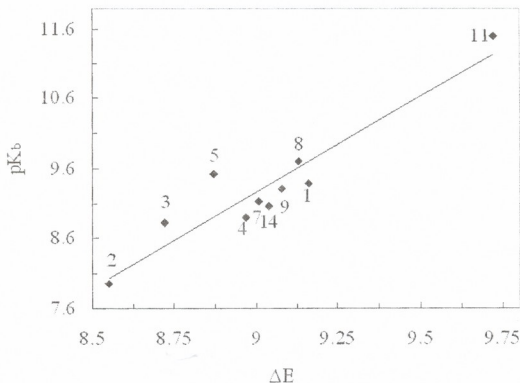
რის. 1. Зависимость основности (pK_b) производных анилина от пара- и мета-константы заместителя по Гаммету ($\sigma_{p,m}$)

На основании расчетных данных построены зависимости pK_b от I и ΔE (рис. 2 и 3). Как видно из рисунка 2, основность производных анилина линейно уменьшается с ростом величины потенциала ионизации ($r = 0.97$). Это согласуется с представлением о том, что низкая энергия ионизации, т.е. удаление неподеленной пары электронов от аминного атома азота характерна для соединений с высокими основными свойствами.



რის. 2. Зависимость основности (pK_b) производных анилина от пара- и мета-константы заместителя по Гаммету ($\sigma_{p,m}$)

Зависимость pK_b от ΔE имеет аналогичный характер (рис.3), т.е. с ростом величины ΔE основность линейно уменьшается ($r = 0.96$). Это объясняется тем, что переход неподеленной пары электронов от верхней заполненной на нижнюю вакантную орбиталь затрудняется и тем самым основность уменьшается.



რის. 3. Зависимость основности (pK_b) производных анилина от разности энергии верхней заполненной и нижней вакантной орбиталей (ΔE)

На основании обнаруженных корреляций можно сделать вывод, что квантово-химические характеристики I и ΔE могут служить параметрами для количественного описания основности производных анилина.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Dewar M.I.S., Zoebish E.C., Healy E.F. Stewart L.P. J.Am.Chem.Soc., 1985, v. 107, p. 3902.
2. Райд К. Курс Физической органической химии. Москва: «Мир», 1972, с. 454.
3. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Москва: «Мир», 1976, с. 167.

ანდიონის ნაწარმების ფუძიანობის კვანტურ-ქიმიური აღწერა
თამარ ზარკუა, ჯუმბერ კერესელიძე*, ზურაბ პაჩულია
სოხუმის უნივერსიტეტი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

კვანტურ-ქიმიური გამოთვლებით ნაჩვენებია, რომ ანილინის ნაწარმების ფუძიანობა pK_b წრფივად არის დამოკიდებული ჰამეტის ჩამნაცვლების მუდმივაზე. იონიზაციის პოტენციალი I და ზედა შევსებული და ქვედა ვაკანტური ორბიტალების ენერჯიების სხვაობა ΔE შეიძლება ასრულებდეს პარამეტრების როლს ფუძიანობის რაოდენობითი აღწერისათვის.

QUANTUM-CHEMICAL DESCRIPTION OF BASICITY OF DERIVATIVES OF ANILINE

Tamar Zarqua, Jumber Kereselidze*, Zurab Pachulia
Sokhumi University

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Energetic characteristics of derivatives of aniline have been calculated by means of semiempirical quantum-chemical method AM1. It is shown, that basicity lineary depends from Hammet constants. Ionization potential (I) and difference of energies of upper occupied and vacant lower orbitals (ΔE) can be employed as parameter for quantitative description of basicity of derivatives of aniline.



ახალი დოზიმეტრული სისტემაში ორგანული სპილენძის მარილების წყალხსნარების საშუალებით

რიმზეტ თუშუარაშვილი, მერაბ ფანჩიძე, ნელი ჩიკვაძე, გუზან მაჭარაძე
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რადიაციული ქიმია შეისწავლის ნივთიერებათა ქიმიურ გარდაქმნებს მაღალი ენერგიების გამოსხივებათა ზემოქმედებით. დღეისათვის ის მეცნიერების დამოუკიდებელი დარგია, რომლის შედეგები ფართოდ გამოიყენება როგორც ზოგად ქიმიამში, ასევე ქიმიურ ტექნოლოგიაში.

რადიაციულ-ქიმიური კვლევების წარმატებას მნიშვნელოვან წილად განაპირობებს შთანთქმული დოზის გაზომვის სიზუსტე. როგორც წესი, დოზას საზღვრავენ ქიმიური მეთოდებით, რისთვისაც გამოიყენება როგორც არაორგანული, ისე ორგანული ნაერთები. შეიძლება დავასახელოთ ყველაზე გავრცელებული ფეროსულფატური, ე.წ. ფრიკეს დოზიმეტრი, ასევე ცერიუმის და გლუკოზის დოზიმეტრები, კალიუმის ბიქრომატის და მჟაუნმჟავის წყალხსნარები და მრავალი სხვა [1]. ამ სისტემების უმრავლესობა ხასიათდება ერთი ნაკლით – შენახვის ხანმოკლე ვადით. ცხადია, ახალი დოზიმეტრების შემუშავება, რომელთა გამოყენება შესაძლებელია ხანგრძლივი დროის განმავლობაში, აქტუალური პრობლემაა.

აღრე ჩვენს მიერ შესწავლილი იყო ალიფატური სულფიდების რადიაციულ – ქიმიური გარდაქმნა ორგანულ გამხსნელებში – იზოქტანში და ოთხქლოროვან ნახშირბადაში. დადგინდა ამ სისტემების ვარგისიანობა მათი, როგორც ქიმიური დოზიმეტრების გამოყენების თვალთახედვით [2].

წინამდებარე ნაშრომის მიზანია ახალი დოზიმეტრული სისტემების შეჩვენება არაორგანულ ნაერთთა, კერძოდ, სპილენძის ზოგიერთი მარილის წყალხსნარების საფუძველზე.

ცნობილია, რომ რიგი ლითონების მარილების წყალხსნარების რადიაციულ – ქიმიური გარდაქმნა სწორხაზოვან ხასიათს ატარებს დოზათა ფართო ინტერვალში. ამ თვალსაზრისით ორგანულნიანი სპილენძის მარილების გამოყენება დოზიმეტრულ სისტემებად მეტად პერსპექტიულია.

ექსპერიმენტებით დადგინდია, რომ სპილენძის სულფატის და სპილენძის ნიტრატის წყალხსნარების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა სწორხაზოვანია 0.01 – 12 მრადი დიაპაზონში. ამასთან, მრავალი არაორგანული და ორგანული ნაერთისგან განსხვავებით, სპილენძის მარილები არ არის დეფიციტური და ხელშიაწვდომია ჩვენი ქვეყნის პირობებში.

აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ გამა-დასხივებისას სპილენძის სულფატის წყალხსნარები დანაშაულის გარეშე არ გარდაიქმნება. სპილენძის იონების გარდაქმნისათვის ხსნარს აუცილებლად უნდა დაემტოს აღმდგენელი ან დამჟანგველი ნაწილაკების აქტეპტორი. ასეთად გვევლინება ჰიპოფოსფიტ – იონები, რომლებიც სპილენძის იონებთან წარმოქმნიან ხსნად კომპლექსებს და ახდენენ წყლის რადიოლიზის რადიკალური პროდუქტების აქტეპტირებას.

კვლევების საფუძველზე დადგინდა, რომ სპილენძის იონების რადიაციულ – ქიმიური გარდაქმნის გამოსავალი დამოკიდებულია სპილენძის საწყის კონცენტრაციაზე. კერძოდ, $5 \cdot 10^{-2}$ მ კონცენტრაციამდე $G(\text{Cu}^{2+})$ იზრდება, შემდეგ კი აღწევს მაქსიმალურ მნიშვნელობას – 2,5 1/100 ევ და პრაქტიკულად აღარ იცვლება [3]. ამიტომ შევარჩიეთ სპილენძის სულფატის 0.05 მ წყალხსნარი, რომელსაც ვამატებდით ამავე კონცენტრაციის ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტს.

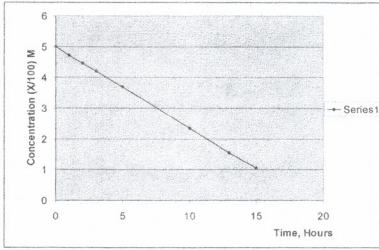
ორგანულნიანი სპილენძის განსაზღვრის რამდენიმე მეთოდთან, როგორცაა კომპლექსონომეტრული, სპექტროფოტომეტრული, პოტენციომეტრული და სხვ., ავირჩიეთ სპექტროფოტომეტრული, რადგანაც დოზის განსაზღვრისას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება გაზომვის სისწრაფეს. მეთოდი ეფუძნება სპილენძ – ამიაკის კომპლექსის ოპტიკურ შთანთქმას $\lambda=610$ ნმ-ზე. ორგანულნიანი სპილენძის კონცენტრაციას ესაზღვრავდით შესაბამისი კალიბრაციული მრუდით: კონცენტრაცია – ოპტიკური სიმკვრივე. გაზომვის ფარდობითი ცდომილებაა 0.2% [4].

დასხივების დოზა იზომებოდა ფორმულით::

$$\Delta \text{CD} = 9,64 \cdot 10^8 \Delta \text{C} / \text{Gp} \quad \text{რადი} \quad (1),$$

სადაც, ΔC – გარდაქმნილი ნივთიერების რაოდენობაა, მოლი/ლ, G – სპილენძის იონების რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნის გამოსავალი, p – ხსნარის სიმკვრივეა, ჩვენს შემთხვევაში ის შეადგენს 1 გრ/სმ³. აღებული სისტემისათვის $G = 2,5$ 1/100 ევ. ნახაზე 1 მოტანილი კინეტიკური მრუდიდან ჩანს, რომ

ორსაათიანი დასხივების შემდეგ $\Delta C = 0.55 \cdot 10^{-2}$ მოლი/ლ. თუ ამ სიდიდეებს შევიტანთ (1) ფორმულაში, მივიღებთ, რომ $P = 1.05$ მრადი/სთ.



ნახ. 1. სპილენძის სულფატის 0.05მ წყალხსნარის რადიაციულ-ქიმიური გარდაქმნა 0.05მ ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტის თანაობისას

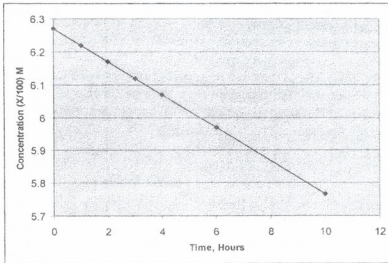
პარალელურად ჩავატარეთ დოზიმეტრია სტანდარტული ფეროსულფატური დოზიმეტრით. ამ შემთხვევაში დოზას ვითვლიდით ფორმულით:

$$D = 2.8 \cdot 10^4 (I - I_0) \text{ რადი} \quad (2),$$

სადაც, I_0 და I დოზიმეტრული ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის მნიშვნელობებია დასხივებამდე და მის შემდეგ ($\lambda = 304$ ნმ). გამოთვლებმა გვიჩვენა, რომ $P = 1$ მრადი/სთ. როგორც ვხედავთ, ეს სიდიდეები კარგ თანხვედრაშია ერთმანეთთან.

ანალოგიური ექსპერიმენტი ჩატარდა უფრო დაბალი დოზის სიმძლავრეზე. კვლევის შედეგებმა აჩვენა, რომ ამ შემთხვევაშიც სპილენძის იონების გარდაქმნა სწორხაზოვანია. ფორმულის (1) გამოყენებით ვიღებთ, რომ $P = 1,04$ კრადი/სთ. ფეროსულფატური დოზიმეტრი კი ამ პირობებში გვაძლევს 1.1 კრადი/სთ მნიშვნელობას.

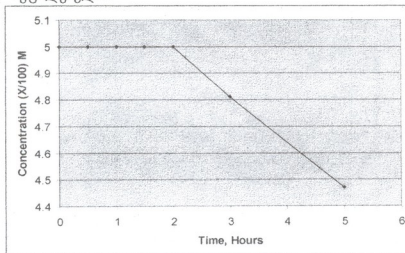
ანალოგიური შედეგებია მიღებული სპილენძის ნიტრატის წყალხსნარების რადიაციულ - ქიმიური გარდაქმნის შემთხვევაში. ნახაზზე 2 მოტანილი მონაცემები ცხადყოფს, რომ 10 საათიანი დასხივებისათვის $\Delta C = 1.5 \cdot 10^{-2}$ მოლი/ლ, ხოლო $G = 1,5$ 1/100 ევ. ამ სიდიდეების შეტანა (1) ფორმულაში გვიჩვენებს, რომ $P = 0,96$ მრადი/სთ. ფეროსულფატური დოზიმეტრით გაზომვისას კი $P = 1,0$ მრადი/სთ. შედარებით დაბალი დოზის სიმძლავრეებზე მიღებულია ანალოგიური შედეგები. სპილენძის ნიტრატის 0.05მ ხსნარის დასხივებისას მიღებული იქნა დოზის სიმძლავრის მნიშვნელობა $P = 0,94$ კრადი/სთ, ხოლო ფრიკეს დოზიმეტრით $P = 1,05$ კრადი/სთ.



ნახ. 2. სპილენძის ნიტრატის 0.05მ წყალხსნარის რადიაციულ - ქიმიური გარდაქმნა 0.05მ ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტის თანაობისას

შესწავლილი იქნა აგრეთვე სპილენძის ქლორიდის წყალხსნარები 0.05 მ ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტის თანაობისას. ნახაზზე 3 მოტანილი მონაცემები ცხადყოფს, რომ სპილენძის ქლორიდი პრაქტიკულად არ გარდაიქმნება 2 სთ დასხივების განმავლობაში და მხოლოდ ამის შემდეგ იწყება მისი

გარდაქმნა. ამდენად, ამ სისტემის რადიაციული გარდაქმნა არ ატარებს სწორხაზოვან ხასიათს და მის გამოყენება დოზიმეტრად შეუძლებელია.



ნახ. 3. სპილენძის ქლორიდის 0.05მ წყალხსნარის რადიაციულ – ქიმიური გარდაქმნა 0.05მ ნატრიუმის ჰიპოფოსფიტის თანაობისას

განსაკუთრებით აღსანიშნავია, რომ სპილენძის სულფატის და ნიტრატის წყალხსნარების თვისებები არ იცვლება 7 – 8 თვის განმავლობაში, მაშინ როცა ფრიკეს დოზიმეტრის შენახვის ვადა მხოლოდ ერთი თვეა. ამდენად, ეს ხსნარები აკმაყოფილებს ერთ – ერთ მთავარ კრიტერიუმს, რომელიც წაყენება დოზიმეტრულ სისტემებს – შენახვის ვადას.

მიღებული მონაცემების საფუძველზე სპილენძის სულფატის და ნიტრატის 0.05 – 01 მ წყალხსნარები შეიძლება რეკომენდებულ იქნან როგორც ქიმიური დოზიმეტრები 0.01 – 12.0 მრადი დოზების დიაპაზონში.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. Москва: «Наука», 1975, 312 с.
2. თუშურაშვილი რ., ფანჭვიძე მ., ხიდუშელი ვ., მაჭარაძე გ., ბახლაძე ც. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2008, ტ. 33, № 1.
3. Нанобашвили Е.М. Радиационно-химическое восстановление ионов различных металлов из растворов их солей. Тбилиси: «Мецნიერება», 1978, с. 114.
4. Шарло Г. Методы аналитической химии, Москва: «Химия», 1969, с. 1204.

NEW DOSIMETRIC SYSTEMS BASED ON AQUEOUS SOLUTIONS OF SALTS OF COPPER (II)

Rimzet Tushurashvili, Merab Panchvidze, Neli Chikvaizde, Guzan Macharadze

Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

Radiolytic behavior of the salts of bivalent copper has been studied in aqueous solutions at the presence of sodium hypophosphite at room temperature. It has been shown that the transformation of copper sulfate and nitrate is linear in dose range 0.01 – 12 Mrad. Value of dose intensity measured by the solutions of copper nitrate and sulfate comprises 0.96 and 1.05 Mrad/hour, respectively. These data are in good agreement with an indication of Ferro sulfate dosimeter – 1.0 Mrad/hour. Taking into account the fact that a storage time of these systems comprises 7 – 8 months and for Ferro sulfate dosimeter – only 1 month, aqueous solutions of copper nitrate and sulfate may be recommended as chemical dosimeters.

НОВЫЕ ДОЗИМЕТРИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Н.М.Чикваидзе, Г.П.Мачарадзе
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе

РЕЗЮМЕ

Изучено радиационно-химическое превращение солей двухвалентной меди в водных растворах в присутствии гипофосфита натрия при комнатной температуре. Показано, что превращение сульфата и нитрата меди носит прямолинейный характер в интервале доз 0.01 – 12 Мрад. Значение мощности дозы, измеренное с помощью растворов сульфата и нитрата меди составляет 1.05 и 0.96 Мрад/час, соответственно. Эти данные находятся в хорошем согласии с показаниями ферросульфатного дозиметра – 1.0 Мрад/час. Учитывая то обстоятельство, что срок хранения этих систем составляет 7 – 8 месяцев, а ферросульфатного дозиметра – всего 1 месяц, водные растворы сульфата и нитрата меди могут быть рекомендованы в качестве химических дозиметров.

АЛГЕБРА-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРИГЛИЦЕРИДОВ В РАМКАХ МЕТОДА КВАЗИ-ПНС-МАТРИЦ

Н.О.Купатадзе, Н.Н.Овсяникова, М.И.Гвердцители, Е.Г.Маркарашвили

Тбилиский государственный университет им. Иване Джавахишвили

Квази-ПНС-матрица ($P\tilde{H}C$) представляет собой модернизированный тип матрицы смежности молекулярного графа. Диагональными элементами $P\tilde{H}C$ -матриц являются суммы порядковых номеров атомов химических элементов, входящих в структурные фрагменты молекул (т.н. "квази-атомы"); недиагональными элементами – кратности химических связей между этими фрагментами [1-2].

Для триглицеридов



разработана простейшая модель



где: R обозначает алкильный радикал (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 и т.д.). Соответствующая $P\tilde{H}C$ -матрица имеет вид:

$$\left\| \begin{array}{cc} Z_R & 1 \\ 1 & Z_X \end{array} \right\| \quad (3)$$

В таблице 1 приведены значения d_4^{20} , n_D^{20} и $\lg(\Delta_{P\tilde{H}C})$ для некоторых триглицеридов [3].

Таб. 1. 3 значения d_4^{20} , n_D^{20} и $\lg(\Delta_{P\tilde{H}C})$ для некоторых триглицеридов

Радикал	d_4^{20}	n_D^{20}	$\lg(\Delta_{P\tilde{H}C})$
CH_3	1,160	1,4312	-2,92
C_2H_5	1,078	1,4316	3,32
C_3H_7	1,035	1,4359	3,54
C_4H_9	(1,001)	(1,4371)	3,71

На компьютере построены корреляционные уравнения: $d_4^{20} \sim \lg(\Delta_{P\tilde{H}C})$, $n_D^{20} \sim \lg(\Delta_{P\tilde{H}C})$.

Они имеют вид:

$$d_4^{20} = -0,201 \lg(\Delta_{P\tilde{H}C}) + 1,747 \quad (4)$$

$$n_D^{20} = 0,0075 \lg(\Delta_{P\tilde{H}C}) + 1,4093 \quad (5)$$



Коэффициенты корреляции равны $r = 0,988$ и $r = 0,986$. Таким образом, по критериям Джаффе [4], корреляции удовлетворительные.

Для $\text{CH}_2\text{O}(\text{COC}_4\text{H}_9)\text{-CHO}(\text{COC}_4\text{H}_9)\text{-CH}_2\text{O}(\text{COC}_4\text{H}_9)$ значения d_4^{20} , и n_D^{20} вычислены теоретически, на основании формул (4) и (5).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. King R. (Editor). Chemical Application of Topology and Graph Theory. London, 1987.
2. Gverdtseteli M., Gamzinani G., Gverdtseteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi: Tbilisi University Press, 1996.
3. Химическая энциклопедия, том 1. Москва, 1988, с. 585.
4. გვერდსითელი მ. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 1982.

ტრიგლიცერიდების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა კვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში

ნინო კუპატაძე, ნუნუ ოვსიანიკოვა, მიხეილ გვერდსითელი, ელიზა მარქარაშვილი

ევანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ჩატარებულია ტრიგლიცერიდების ალგებრულ-ქიმიური გამოკვლევა. აგებულია კორელაციური განტოლებები „სტრუქტურა-თვისებები“. გამოთვლებმა აჩვენა, რომ კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

ALGEBRAIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF TRIGLYCERIDES WITHIN THE SCOPE OF QUASI-ANB-MATRICES METHOD

Nino Kupatadze, Nunu Ovsianikova, Mikheil Gverdtseteli, Eliza Markarashvili

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

РЕЗЮМЕ

Within the scope of quasi-ANB-matrices method correlation equations “structure-properties” were constructed and investigated for triglycerides. Calculations show that correlations are satisfactory.



მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

1-ოქსი-2-მეთილ-ბენზოლისა და 1-ოქსი-3-მეთილ-ბენზოლის ურთიერთმოქმედება ფორმალდეჰიდთან ნაღლოვში

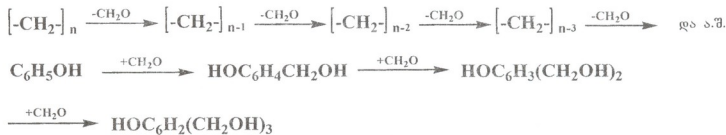
ნაზი გელაშვილი, ზაზა მოლოდინაშვილი, გივი პაპავა, ნუნუ მაისურაძე, ნორა დოტურიშვილი, ეთერ გავაშელიძე, მარინა გურგენიშვილი, რუსუდან ცისკარიშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ოქსი-ბენზოლისა და ფორმალდეჰიდის საფუძველზე ოლიგომერის სინთეზს ატარებენ წყალხსნარში, მყავა ან ტუტე კატალიზატორის თანაობისას. რეზოლის მისაღებად გამოიყენება ტუტე კატალიზატორი. ოქსი-ბენზოლისა და ფორმალდეჰიდის მოლური თანაფარდობა ამ დროს შეადგენს შესაბამისად, 1 : 3.

რეაქციის დამთავრების შემდეგ წარმოქმნილ ოლიგომერს გამოყოფენ სარეაქციო არედან დეკანტაციით, რეცხავენ წყლით და ამრობენ ვაკუუმში. განარეცხი წყალი შეიცავს რეაქციაში შეუსვლელ ოქსი-ბენზოლსა და ფორმალდეჰიდს. წარმოების პირობებში აუცილებელი ხდება განარეცხი წყლების გასუფთავება ტოქსიკური მინარევებისაგან, რაც შრომატევად და ძვირადღირებულ პროცესს წარმოადგენს [1].

რეაქციის ჩატარებისას ნაღლობში, განარეცხი წყლის გასუფთავების პრობლემა მოხსნილია. ოლიგომერის მისაღებად ოქსი-ბენზოლისა და პარაფორმის ნარეცხ ახურებენ. ამ დროს პარაფორმი დებოლიმერიზდება. წარმოქმნილი ფორმალდეჰიდი გამოყოფისთანავე ურთიერთმოქმედებს ოქსი-ბენზოლთან და წარმოიქმნება ჯერ მონო-, ხოლო შემდეგ დი- და ტრი-მეთილოლ წარმოებულები, რომლებიც შემდგომ განიცდიან გარდაქმნას და საბოლოოდ წარმოიქმნება რეზოლის ტიპის ოლიგომერი [2]. რეაქცია სქემატურად ასე გამოისახება:



წარმოქმნილი მეთილოლის ჯგუფების რეაქციისუნარიანობა მაღალია, ისინი ადვილად ურთიერთმოქმედებენ ერთმანეთთან, ოქსი-ბენზოლის ჩაუნაცვლებელ წყალბადის ატომებთან და წარმოიქმნება დიმეთილენთერული და მეთილენური ბმები. ვინაიდან რეზოლის მიღებისას ფორმალდეჰიდს იღებენ სიჭარბით, წარმოქმნილი ოლიგომერის მოლეკულები ბენზოლის ბირთვებში ორთო- და პარა-მდგომარეობაში შეიცავენ რეაქციისუნარიან თავისუფალ მეთილოლის ჯგუფებს, რომლებიც ოლიგომერის თერმული დამუშავების დროს ურთიერთმოქმედებენ ერთმანეთთან, ან ბენზოლის ბირთვების ჩაუნაცვლებელ წყალბადის ატომებთან ორთო- და პარა-მდგომარეობაში და წარმოქმნიან სივრცით სტრუქტურას.

რეზოლური ოლიგომერების მისაღებად იყენებენ აგრეთვე ოქსი-ბენზოლის ალკილ-წარმოებულებს. ჩვენს მიერ როგორც ერთგვაროვანი, ასევე შერეული ოლიგომერების მისაღებად გამოყენებული იყო 1-ოქსი-2-მეთილ-ბენზოლი და 1-ოქსი-3-მეთილ-ბენზოლი. რეაქცია ტარდებოდა იმავე პირობებში – ნაღლობში. ვინაიდან 1-ოქსი-3-მეთილ-ბენზოლის მოლეკულაში ორთო- და პარა-მდგომარეობაში წყალბადის ატომები არ არის ჩანაცვლებული ალკილის რადიკალით და თავისუფალია, ამიტომ ფორმალდეჰიდი ურთიერთმოქმედებს მასთან იგივე სქემით, როგორც ოქსი-ბენზოლის შემთხვევაში.



მაღალ აქტივობას. 20 წუთის შემდეგ გარდაქმნის ხარისხი 1-ოქსი-3-მეთილ-ბენზოლისათვის აღწევს 54,6%-ს. ამავე პერიოდში 1-ოქსი-2-მეთილ-ბენზოლის გარდაქმნის ხარისხი იზრდება 62%-მდე. რეაქციის ტემპერატურის გაზრდით 60, 80 და 100°C-მდე გარდაქმნის ხარისხი 1-ოქსი-2(3)-ბენზოლისა შესაბამისად იზრდება 64 – 70, 78 – 84 და 84 – 92%-მდე.

რეაქციის ტემპერატურის შემდგომი გაზრდისას იწყება სტრუქტურირების რეაქციები. 1-ოქსი-3-მეთილ-ბენზოლის საფუძველზე მიღებული ოლიგომერები გადადის რეზიტში, რომელსაც აქვს სივრცითი სტრუქტურა, კარგავს ხსნადობის უნარს და აღარ ღლევება, ხოლო 1-ოქსი-2-მეთილ-ბენზოლის საფუძველზე მიღებული ოლიგომერი თერმოპლასტიურია და სივრცით სტრუქტურას არ წარმოქმნის. იგი ინარჩუნებს ხსნადობას და ღლობის უნარს.

ცხრილის I მონაცემებიდან აგრეთვე ჩანს, რომ 40 – 100°C ტემპერატურის ინტერვალში, ღრმა გარდაქმნამდე, რეაქციის სიჩქარის მუდმივა რეაქციის მიმდინარეობის კვალდაკავალ ინარჩუნებს მუდმივ მნიშვნელობას, როდესაც იგი გამოთვლილია მეორე რიგის განტოლებით. ტემპერატურის გაზრდისას რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობაც შესაბამისად იზრდება. რეაქციის სიჩქარის მუდმივას მნიშვნელობა 1-ოქსი-2-მეთილ-ბენზოლისათვის მნიშვნელოვნად უფრო მაღალია.

არენიუსის განტოლების მიხედვით გამოთვლილი აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობა 1-ოქსი-2-მეთილ-ბენზოლისათვის უფრო დაბალია, ვიდრე 1-ოქსი-3-მეთილ-ბენზოლისათვის. მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე, რეაქციის ოპტიმალური პირობებია: ტემპერატურა – 100°C, რეაქციის ხანგრძლივობა – 15 წუთი.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Технология пластических масс (под. ред. В.В.Коршака). Москва: «Химия», 1985, с. 251.
2. *Молодинашвили З., Папава Г., Гелашвили Н., Дохтуришвили Н., Папава Ш., Гавашелидзе Э., Гургенишвили М., Датуашвили М.* Изучение некоторых кинетических закономерностей процесса образования резолы при взаимодействии фенола и формальдегида в расплаве. Изв. АН Грузии, сер.хим., 2006, т. 32, № 1-2, с. 80-83.

INTERACTION OF 1-OXY-2-METHYL-BENZOL AND 1-OXY-3-METHYL-BENZOL WITH FORMALDEHYDE IN THE MELT

Nazi Gelashvili, Zaza Molodinashvili, Givi Papava, Nunu Maisuradze, Nora Dochturishvili, Eteri Gavashelidze, Marina Gurgenishvili, Rusudan Tsiskarishvili
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

A rezol oligomer is synthesized during the interaction of methyl-derivatives of oxy-phenol and formaldehyde in the alkaline medium in the melt. The influence of time and temperature on the reaction has been studied. The energy of activation, the rate constant and order of reaction have been calculated. Optimal conditions of the reaction are established.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-ОКСИ-2-МЕТИЛ- И 1-ОКСИ-3-МЕТИЛ-БЕНЗОЛА С ФОРМАЛЬДЕГИДОМ В РАСПЛАВЕ

Н.С.Гелашвили, З.П.Молодинашвили, Г.Ш.Папава, Н.А.Майсурадзе, Н.С.Дохтуришвили, Э.Ш.Гавашелидзе, М.Б.Гургенишвили, Р.П.Цискаришвили
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Изучена реакция взаимодействия метил-производных окси-бензола с формальдегидом в расплаве в присутствии щелочного катализатора – едкого натра. Изучена зависимость реакции проведения синтеза от температуры и продолжительности. Рассчитаны порядок реакции, энергия активации и константы скорости. Установлены оптимальные условия синтеза.



РЕЛИКТОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ В ГРУЗИНСКИХ НЕФТЯХ

Э.Н.Топурия., Н.Т.Хецуриани, Э.Г.Леквейшвили, А.В.Дидидзе*, Т.Г.Габуния

*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили***Грузинский технический университет*

Основной задачей органической геохимии является изучение состава и химической эволюции органических молекул в земной коре. Для указанной научной дисциплины большой интерес представляют реликтовые углеводороды, хемофоссилии, или т.н. ископаемые молекулы, углеводородный скелет которых может быть соотнесен со структурой предшествующих функциональных молекул растительного и животного происхождения, попавших в осадочные породы малоизмененными. Большая часть хемофоссилий прослеживается от организмов через современные осадки до древних отложений в нефтях. Чем сложнее структура и крупнее молекулы хемофоссилий, тем больше информации можно получить об изначальном типе органических веществ, продуцирующих нефть. Реликтовые углеводороды могут рассматриваться также в качестве биомаркеров или геохимических меток, играющих большую роль в уяснении биологических обстановок и решении многих проблем генезиса нефтей. Любые концентрационные распределения биомаркеров в образцах (соотношения как отдельных, так и суммарных тех или иных реликтов), являются геохимическими показателями (критериями) и позволяют судить о природе и происхождении источника сырья, его возрасте, степени разложения и катагенетической зрелости; кроме того, указанная информация весьма значительна для проведения генетической и химической типизации нефтей, для создания современных процессов химической переработки и нефтехимического синтеза (на основе моделирования химических реакций в условиях залегания), а также решения ряда задач нефтяной геохимии. Следовательно, роль хемофоссилий в познании нефтей в целом, неопределима. К числу наиболее важных реликтовых соединений относятся алканы (нормального и изопреноидного строения), алициклические углеводороды с числом циклов в молекуле от одного до пяти (например, стераны и тритерпаны), терпены, стероиды, порфирины, а также сравнительно мало изученные ароматические углеводороды реликтового типа строения.

Остальная часть углеводородов нефтей не является непосредственно составной частью нефтематеринского захороненного органического вещества, а образуется на стадиях литогенеза.

Начиная с 60-ых годов прошлого столетия, исследованиям реликтовых структур в нефтях, сланцах и рассеянном органическом веществе посвящены многочисленные публикации, которые широко освещены в работах [1-3].

Целью настоящей статьи является изложение материала по исследованию реликтовых углеводородов в ряде грузинских нефтей, рассмотрению генетических и геохимических аспектов химического состава некоторых из них, основных геохимических критериев, позволивших авторам провести определенные генетические корреляции.

В исследованиях грузинских авторов содержится обширный материал, посвященный изучению углеводородов реликтового типа (в основном алканов, нафтен, ароматических углеводородов), определению их углеводородного и группового состава, выделению и идентификации их отдельных представителей[4-13]. Результаты работ Х.Арешидзе и Е.Бенашвили с сотрудниками по исследованию химического состава и контактно-каталитических превращений углеводородов и гетероатомных соединений нефтей, которые



претерпевают отдельные их представители в недрах земли при контакте с глинистыми породами, сыграли определенную роль в уяснении некоторых важных вопросов геохимического плана [9,10].

Данные о распределении микроэлементов в нефтях являются высокоинформативными для выяснения вопросов происхождения и миграции нефтей, формирования их залежей, взаимодействия с вмещающими породами и причин многообразия их химического состава. С помощью метода фотохимического выделения микроэлементов из нефтяных фракций, К.Годердзишвили с сотрудниками [12,13] было исследовано распределение микроэлементов в третичных и меловых нефтях месторождений Грузии. Ими установлена определенная закономерность между возрастом нефти и концентрацией в ней микроэлементов.

Область применения полициклических ароматических углеводородов с точки зрения генетических и эволюционных параметров при изучении условий формирования нефтей исследована в меньшей степени. В настоящее время для геохимических корреляций используются лишь углеводороды ряда нафталина и фенантрена [14,15]. Для оценки катагенетической преобразованности нефтей использованы соотношения между отдельными структурными изомерами би- и трициклических ароматических углеводородов, концентрации которых в наибольшей степени зависят от зрелости нефтей. К ним относятся метил- и диметилзамещенные нафталинов и фенантронов. Степень катагенеза нефтей оценивается по метилнафталиновому, метилфенантроновому и диметилфенантроновому индексам. Соотношение α/β (где α – сумма 1- и 9-метилфенантронов и β – сумма 2- и 3-метилфенантронов), то есть метилфенантроновый индекс, приобрел в настоящее время самостоятельное значение для определения степени катагенеза органического вещества [16]. По мере увеличения степени катагенеза растут концентрации более устойчивых β -замещенных метилфенантронов. Аналогичная закономерность наблюдается и для β - и α -метилнафталинов [1].

В работах, проведенных Л.Меликадзе с сотрудниками [17,18], в некоторых грузинских нефтях – норийской, мирзаанской и самгорской – методами ГЖХ и ГХ/МС был идентифицирован целый ряд фенантроновых, нафтен- и динафтенфенантроновых углеводородов. Предполагается, что очевидными источниками углеводородов ряда фенантрена являются стероиды. Несомненный интерес представляет 1-метил-7-изопропифенантрен (ретен), углеводород, являющийся продуктом деградации дитерпеноидов. Он также идентифицирован в вышеуказанных нефтях. Что касается углеводородов ряда нафтен- и динафтенфенантронов, вероятно, они находятся в генетической связи с триароматическими стеранами и гопанами.

В грузинских нефтях обнаружены также и полиароматические углеводороды – хризен, пирен, перилен, трифенилен, содержащиеся в современных осадках различного происхождения, появление которых связано с процессами ароматизации стероидов и тритерпеноидов, которые происходят на ранних стадиях диагенеза; существует также мнение об образовании полиароматических углеводородов из ароматических предшественников, которые синтезируются в живых организмах, в том числе и в грибах [2].

Насыщенные углеводороды ряда грузинских нефтей, в основном реликтовые, впервые были изучены с геохимических позиций на молекулярном уровне в исследованиях А.Дидидзе с сотрудниками [19-22]. Методами ГЖХ, ГХ/МС и МС, гидрокрекинга и термомодификации были исследованы нефти основного нефтегазоносного района Самгори-Сартчала, Телети, Шромис-убани, Норйо, Патардзеули, Мирзаани. Все они относятся к единому бассейну осадконакопления, имеют различный химический тип, близкий геологический возраст вмещающих пород и различную глубину залегания.

В легких фракциях, (н.к.-200⁰С) исследованных нефтей определены свыше 100 индивидуальных углеводородов состава C₅-C₁₁. Особый интерес составляли циклопентаны, т.к. они являются ярким подтверждением роли изомеризационных процессов в

формировании состава нефти. Были найдены интересные закономерности в компонентном составе циклопентанов и циклогексанов, выявлено наибольшее содержание 2,3- и 2,6-диметилалканов, а также 2-метил-3-этилгептана, основных реликтов легких фракций нефтей [22].

На основании изучения относительного распределения основных реликтовых углеводородов – нормальных и изопrenoидных алканов во фракции, выкипающей при температуре 200-400⁰С, была проведена "химическая типизация" нефтей и показана принадлежность к различным химическим типам: Самгори-Сартычала – А¹, Самгори-Патардзеули – А¹, Шромис-убани – А², Мирзаани – В², Норйо – В¹, Телети – В¹. Нефти типа А¹ по групповому составу фракции (200-430⁰С) соответствуют нефтям парафинового основания; нефти В² - нефтям нафтенового основания. Нефти же типа А² и В¹ имеют промежуточные показатели химического состава [1,23]. Были рассчитаны геохимические коэффициенты, величины которых связаны с биодеградацией, катагенезом, со степенью катагенетической превращенности нефтей и др. Исследование индивидуального состава нефтей показало, что нормальные алканы присутствовали в больших количествах в нефтях типа А, тогда, как изопrenoидные структуры в значительных концентрациях выявлены во всех типах исследованных грузинских нефтей [19].

Аналогичные результаты были получены Э.Топурия с соавторами [24] при изучении химического типа образцов двух грузинских нефтей, Тарибана и Сацхениси, которые также содержали высокие концентрации изопrenoидных алканов. Авторами на высокоэффективных капиллярных колонках были определены соответствующие геохимические характеристики(критерии), и на их основе они были приурочены к типам А¹ и В² (для тарибанской и сацхенисской нефтей соответственно.) Одна из характерных особенностей всех исследованных нефтей проявилась в большом содержании регулярных изопrenoидов (изо-С₁₉ и изо-С₂₀) с большим преобладанием пристана, поэтому почти для всех нефтей соотношение изо-С₁₉/изо-С₂₀ > 1. Этот показатель является очень важным геохимическим признаком, который используется при решении геохимических проблем, связанных как с происхождением, так и превращением нефтей в процессах биодеградации и катагенеза [1,2,23,24]. Он применяется для проведения многих геохимических корреляций. Норийская нефть представляла исключение: в ней полностью отсутствовали изо-С₁₉ и изо-С₂₀, но были высоки концентрации изо-С₁₄ и изо-С₁₆ [1,19].

Методом масс-спектрометрии по матрицам для углеводородов в парафино-циклопарафиновой части всех изученных нефтей был установлен структурно-групповой состав средних (200-430⁰С) фракций [19,21,22]. Относительное распределение алкановых углеводородов и моно-, би-, три-, тетра- и пентациклических нафтенов, представляет собой «нафтовый паспорт» нефтей, унаследованный от исходного органического вещества[1,2,]. С геохимической точки зрения , данная характеристика является одним из генетических показателей, используемых для установления генетических связей нефтей и указывающих как на распределение нафтеновых углеводородов, так и на единый генетический тип исследованных нефтей (рисунок 1).

Из данных «нафтового паспорта» видно, что в различных грузинских нефтях циклические соединения представлены в довольно высоких концентрациях. Во фракциях 250-300⁰С, нафто-ароматических нефтей Норйо и Телети методом ХМС было установлено присутствие двух сесквитерпановых углеводородов состава С₁₅Н₂₈: транс-2,3,3,7,7-пентаметил-транс-бицикло(4,4,0)-декана(I) и цис-3,2,2,7,7-пентаметил-транс-бицикло(4,4,0) декана(II). Позже, шесть углеводородов (I-VI) подобного строения были определены в довольно в высоких концентрациях в грузинской парафинистой нефти Тарибана и три углеводорода (II, III, VI) в нафто-ароматической нефти Сацхениси [25]. Указанные углеводороды были ранее найдены в некоторых зарубежных нефтях, например,



в докембрийской нефти Сивинского месторождения [1,26], тогда, как исследованные грузинские нефти характеризуются средней степенью катагенетической превращенности.

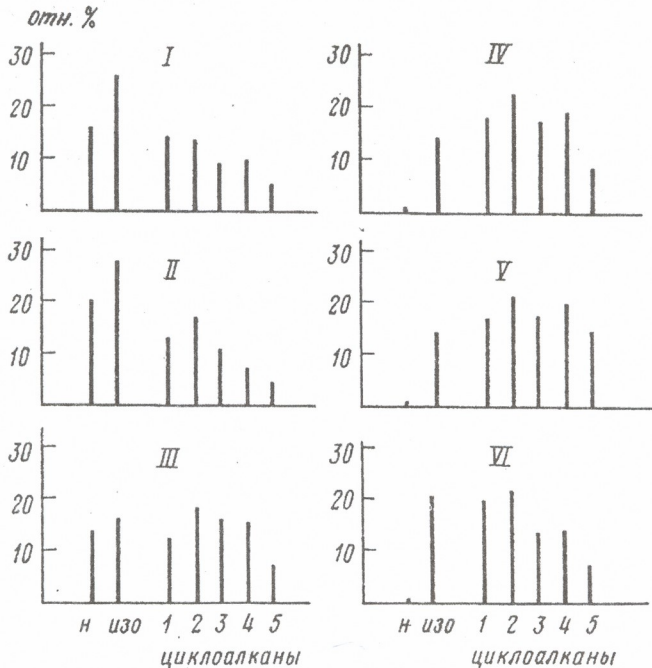


Рис.1. Распределение нормальных, изо- и циклопарафиновых углеводородов во фракции 200-430⁰С грузинских нефтей

I – Сартчала (А¹), II – Патардзеули (А¹), III – Шромис-убани (А²), IV – Норιο(В¹), V – Телети (В¹), VI – Мирзаани (В²)

Арабские цифры соответствуют моно-, би-, три-, тетра- и пентациклическим углеводородам

Строение данных углеводородов было определено хроматомасс-спектрометрическим методом с применением литературных данных [26-28]. Структура указанных углеводородов и их брутто-формулы приведены на рисунке 2. Углеводородам (I,II,III) были приписаны структуры сесквитерпановых углеводородов состава $C_{15}H_{28}$, а углеводородам (IV,V,VI) – подобных им полиметилзамещенных транс-декалинов. Особенность строения этих углеводородов указывает на общность их генезиса и они имеют явно реликтовый характер [1,2,18].

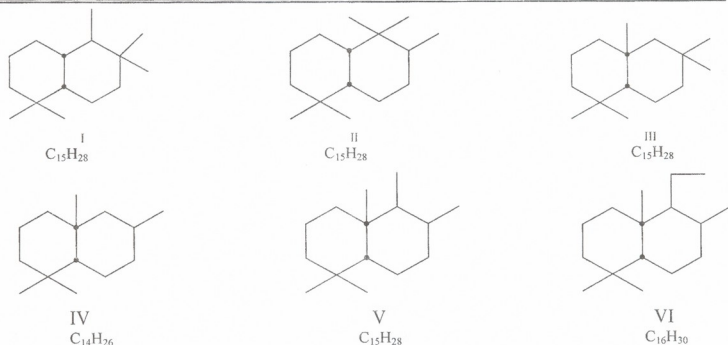


Рис. 2. Полиметилзамещенные декалены, идентифицированные в грузинских нефтях

- I – транс-2,3,3,7,7-Пентаметил-транс-бицикло[4,4,0]декан
- II – цис-3,2,2,7,7-Пентаметил-транс-бицикло[4,4,0]декан
- III – транс-2,3,3,7,7-Пентаметил-транс-бицикло[4,4,0]декан
- IV – цис-1,3,7,7-Тетраметил-транс-бицикло[4,4,0]декан
- V – транс-цис-1,2,3,7,7-Пентаметил-транс-бицикло[4,4,0]декан
- VI – 1,3,7,7-Тетраметил-2-этил-транс- бицикло[4,4,0]декан

В разнотипных нефтях Норйо, Мирзаани и Сартичала были исследованы также углеводороды адамантанового ряда ($C_{10}-H_{14}$). В нафтенных концентратах фракций, выкипающих в диапазоне 200-250⁰С, были определены 15 гомологов адамантана [19,20]. Адамантаны имеют абиогенное происхождение [1,29,30] и не являются реликтами; они образуются в нефтях в процессе изомеризации при контакте конденсированных насыщенных трициклических углеводородов с природными глинами и алюмосиликатами. По этой причине сведения о количественном содержании адамантанов в нефтях связывают с процессами метаморфизма и с информацией о стадии химической эволюции нефти. Установлено, что соотношения суммы адамантановых к сумме трициклических углеводородов отражают геохимическую историю нефтей. С этих позиций было интересно вычисление соотношений термодинамически более устойчивых адамантановых соединений на сумму трициклов $\sum Ad/\sum Триц$ для нефтей различного химического типа – Сартичала, Мирзаани, Норйо[20,22]. Эти соотношения отчасти, могут служить в качестве критерия степени превращения углеводородов нефти. В данном случае, их значения были близки и составляли: 0,2; 0,1; и 0,1; что указывало на сравнительно близкую степень превращенности углеводородов изученных нефтей.

Э.Топурия с соавторами исследовали индивидуальный углеводородный состав трициклических нафтенов, как адамантановых так и неадамантановых, средних фракций тарибанской (парафинистой) и сацхенисской (нафтенной) нефтей методами ГЖХ, ГХ/МС и МС[11]. В данном случае исследование показало, что в нефтях суммарное содержание трициклов приблизительно равно содержанию адамантановых углеводородов. Этот факт указывал на среднюю, и с другой стороны, близкую степень катагенной зрелости исследованных нефтей независимо от их различного химического типа, возраста вмещающих пород и глубины залегания.

С геохимических позиций особый интерес представляют крупные молекулы нафтенов реликтового типа. К таким соединениям относятся тетра- и пентациклические нафтены, а

именно, стераны и тритерпаны, предшественниками которых являются природные стероиды и тритерпеноиды, обнаруженные в различных геологических объектах [31-33].

Для изучения стеранов и тритерпанов в грузинских нефтях были использованы фракции насыщенных углеводородов, выкипающих выше 420⁰С. Качественный и количественный анализ указанных углеводородов проводился методами ГЖХ и ГХ/МС с использованием капиллярных колонок и компьютерной системы обработки данных [19,21,22]. Подробные сведения о количественном распределении всех обнаруженных представителей стеранов и тритерпанов приведены в таблицах 1 и 2. Результаты показывали, что изученные нефти в основном принадлежали к 17аН-гопановому ряду; выход на нефть (в вес.%) суммы гопанов варьировался от 0,1 до 0,6, а суммы стеранов - от 0,03 до 0,4. При этом в максимальной концентрации присутствовал сам 17аН-гопан (C₃₀H₅₂); в высоких количествах встречались гомогопаны (C₃₁ и C₃₂), а также адиантан (C₂₉). Тритерпаны (C₂₇-C₃₃) были представлены в основном гомологами гопана, а также ряда моретана (C₂₉-C₃₀) [21]. Было показано, что нефтяные стераны (C₂₇-C₂₉) были представлены α-стеранами и их пространственными изомерами – изостеранами. Последние характеризуются диссочленением циклов С/Д и составляют основную массу исследованных нефтяных стеранов. Нефть месторождения Мирзаани (Б²) являлась исключением. В ней было выявлено преобладание стерановых структур (Σгопаны/Σстераны = 0,8; выход на нефть суммы гопанов = 0,2, а суммы стеранов = 0,25 вес.%). Данную нефть характеризует высокая катагенетическая превращенность: соотношение α/изостераны = 0,23, что указывает на присутствие в мирзаанской нефти стереохимически измененных стеранов (изостеранов) в наибольшей концентрации.

Таблица 1. Относительная концентрация углеводородов ряда 17-а-Н-гопана в грузинских нефтях. Фракция с т.кип. выше 420⁰С

Месторождение	Число атомов углерода						Σ гопаны вес. % (на нефть)
	27	29	30	31	32	33	
Норио	2,5	11,0	31,2	25,8	16,7	12,8	0,60
Телети	6,6	10,3	35,9	21,7	14,5	11,0	0,20
Мирзаани	8,2	12,7	30,6	22,7	18,4	7,4	0,20
Сартичала	7,7	12,3	33,3	23,3	13,6	9,8	0,40
Патардзеули	7,9	9,7	26,7	22,1	17,2	16,4	0,35
Шромис-убани	1,8	14,7	32,1	26,2	14,2	11,0	0,10

Таблица 2. Относительная концентрация стерановых углеводородов. Фракция с т.кип. выше 420⁰С

Месторожде- ние	Холестаны C ₂₇			Эргостаны C ₂₆			Ситоганы C ₂₉			Σ Гопаны	Σ Стераны	Σ Стераны
	изо	α	Σизо + α	изо	А	Σизо о + α	Изо	α	Σизо + α			
Норио	21,2	6,6	27,8	26,9	14,5	41,4	24,9	5,9	30,8	0,24	2,3	0,30
Телети	27,6	6,9	34,5	23,6	10,6	34,2	23,7	7,6	31,3	0,32	1,1	0,20
Мирзаани	28,2	7,2	35,4	36,5	6,4	42,9	17,6	4,1	21,7	0,23	0,8	0,25
Сартичала	35,1	5,7	40,8	26,9	6,2	33,1	20,4	5,7	26,1	0,28	1,1	0,40
Патардзеули	28,7	7,3	36,0	25,9	10,8	36,7	17,7	9,6	27,3	0,54	1,2	0,30
Шромис-убани	21,1	9,8	30,9	25,5	11,1	36,6	20,3	12,2	32,5	0,60	2,8	0,03

С использованием стеранов и гопанов других нефтей были определены важные геохимические показатели, несущие в себе генетическую информацию о степени катагенетической превращенности нефтей, химическом составе нефтепродуцирующей биомассы и др. [1,19,21]. На основе изученных реликтов проведены различные генетические корреля-



ცი, в частности установлено, что исследованные нефти, несмотря на различие химического состава, в основном генетически близки (по геохимическим показателям: $\text{изо-C}_{19}/\text{изо-C}_{20}$, $\Sigma\text{Гопаны}/\Sigma\text{стераны}$ и по «нафтеновому паспорту») для выявления же катагенетической зрелости нефтей были рассчитаны и другие показатели, например: концентрации вторичных стеранов состава C_{27} , $\Sigma\text{Ad}/\Sigma\text{Триц.}$, $\alpha/\text{изостераны}$, $\Sigma\text{nC}_{13}\text{-nC}_{15}/\Sigma\text{nC}_{25}\text{-nC}_{27}$ и др. (таблица 2) Наибольшая степень превращенности определена для нефти месторождения Сартичала, а наименьшая – для нефти месторождения Шромис-убани.

Используя данные литературных источников о возможности биологического изменения нефтей в залежах [1,34,35], и сопоставляя их с рядом интересных фактов, полученных при изучении грузинских нефтей, авторы представленного исследования [19,22] предположили возможность вероятной биологической деградации некоторых из них. Хотя все они принадлежат к единому генетическому типу, различный их химический состав может быть обусловлен различным гидродинамическим режимом, а также палеотемпературой в процессе водо-нефтяного контакта при биологическом окислении нефтей в залежах. В частности, образование нефтей месторождений Телети, Норю и Мирзаани, принадлежащих к химическим типам B^1 и B^2 вероятно основано на биодеградации. Условия залегания этих нефтей (глубина от 500 до 1400 м, ср. пластовая температура 40°C) способствуют полному окислению н.алканов и высокому убыванию изопреноидных структур. Что касается нефтей первичной генерации типа A^1 , -Сартичала и Патардзеули, (глубина-2800м., ср. пластовая температура 90°C) высокие концентрации нормальных, разветвленных и моноциклических соединений в них (рисунок 1) указывают на то, что эти нефти почти не подвергались процессу бактериальной деградации. В случае нефти промежуточного типа A^2 , месторождения Шромис-убани, маловероятно также, что она подвергалась влиянию процесса биодеградации. Характерным для этой нефти является сравнительное снижение доли нормальных алканов, при довольно высоких концентрациях разветвленных и моноциклических соединений (рисунок 1). Данная биологическая обстановка в залежах по всей вероятности объясняет характерную особенность грузинских нефтей всех типов – наличие в них высоких концентраций изопреноидных алканов.

Учитывая закономерности химического состава реликтовых углеводородов, авторы предположили, что основным материалом в исходном нефтематеринском веществе, продуцирующем нефти данного бассейна осадконакопления, являлась жировая часть морских растений, представленная эфирами насыщенных и ненасыщенных кислот, стероидами и тритерпеноидами и пр.

Цитированные работы [5,11,17-22,24,25] были первыми исследованиями реликтовых углеводородов грузинских нефтей, проведенными на молекулярном уровне с применением современной исследовательской техники - ГЖХ, ГХ/МС и МС, и роль этих исследований значительна для оценки геохимических критериев изученных нефтей. Изобилие реликтовых структур в грузинских нефтях (в них выявлены все возможные структуры этих соединений, которые определяются на современном исследовательском уровне), ряд интересных особенностей в составе, количественном и относительном распределении отдельных хемофоссилий и различные геохимические соотношения дают основание для более тщательного изучения генетического кода грузинских нефтей и вовлечения в исследование больше нефтей из различных регионов страны.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Ал. А.. Углеводороды нефти, Москва: «Наука», 1981, 263 с.
2. Тиссо Б., Вельте Д. Образование и распространение нефти, Москва: «Мир», 1981, 501с.
3. Органическая геохимия: /пер.с англ./под редакцией Дж.Эглинтонга; Мэрфи/ М.Ленинград: «Недра», 1974, 488с.



4. Меликадзе Л.Д., Ушараули Э.А., Шаншиашвили М.И., Топурия Э.Н. Исследование бензольного экстракта рабдописита на содержание нормальных парафиновых углеводородов. Сообщения АН ГССР, 1977, т.85, №1, с.81-84.
5. Топурия Э.Н. «Полициклические нафтенy средних фракций нефтей Грузии», Дис. канд. хим. наук, Институт нефти и газа им.И.М.Губкина, Москва, 1989.
6. Хецуриани Н.Т., Топуридзе Л.Ф., Хитири Г.Ш., Ушараули Э.А., Топурия Э.Н., Мchedlishvili И.Дж., Эдилашвили И.Л. Алканы парафинистых нефтей Грузии, Химический журнал Грузии, 2006, т.6, №4, с.464-468.
7. Эдилашвили И.Л., Ушараули Э.А. Исследование нефтей Грузии, Сборник трудов, АН ГССР, Химия и химическая технология, 2001, Тбилиси: «Мецниереба», с.294-305.
8. Хецуриани Н.Т., «Исследование нефтей Грузии и установление путей их рационального применения», Дис. канд. хим. наук, ИФОХ им. П.Меликишвили АН Грузии, Тбилиси, 2002.
9. Арешидзе Х.И. Исследования в области химии нефти, Тбилиси: Мецниереба, 1980, 235с.
10. Бенашвили Е.М. Разделение углеводородных и гетероатомных соединений нефти. Тбилиси, «Мецниереба», 1987, 150с.
11. Топурия Э.Н., Левкейшвили Э.Г., Хецуриани Н.Т., Эдилашвили И.Л. Исследование углеводородного состава средних и высококипящих фракций грузинских нефтей методами масс- и хроматомасс-спектрометрии. Масс-спектрометрия, 2007, т.4, №3, с.197-226.
12. Меликадзе Л.Д., Годердзишвили К.Г., Зульфургарлы Дж.И. К изучению микроэлементов нефтей Грузии. Тбилиси: «Мецниереба», 1976, 97с.
13. Габуня Т.Н., Годердзишвили К.Г., Эдилашвили И.Л., Ахобадзе Р.А., Надареишвили М.Г. Корреляция нефтей кавказского региона по распределению микроэлементов. Химический журнал Грузии, 2006, т.6, №1, с.23-26.
14. Cassani F., Gallando o., Taluhdar/s. et al. Methylphenantrene maturity index of marine source rock extracts and crude oils from the Maracilo Basin. Org. Geochem., 1988, v.13, №1-3, p.73.
15. Boreham C.J., Crick J.H., Powell T.G. Alternative calibration of the Methylphenantrene index against vitrinite reflectance: Application to maturity measurements on oils and sediments. Org. Geochem. 1988, v.12, №3, p.289.
16. Radke M., Garriques P., Willsch H. Methylated dicyclic and tricyclic aromatic hydrocarbons in crude oils from the Handil field, Indonesia.Org.Geochem.1990, v.15, №1, p.17.
17. Меликадзе Л.Д., Левкейшвили Э.Г., Тевдорашили М.Н., Джапаридзе К.Д. Выделение и изучение фенантреновых углеводородов из высококипящих масляных фракций мирзаанской нефти фотоконденсацией с малиновым ангидридом. Сообщение АН ГССР, 1985, 119, №2 с.309-312.
18. Полякова А.А, Тевдорашили М.Н., Левкейшвили Э.Г., Меликадзе Л.Д., Семанюк Р.Н., Коган Л.О. Изучение ароматических углеводородов норийской нефти методом масс- и хроматомасс-спектрометрии. Сообщение АН ГССР, 1982, 105, №1, с.65-68.
19. Дидидзе А.В., Пустильникова С.Д., Арефьев О.А., Петров Ал.А., Исследование индивидуального состава высокомолекулярных насыщенных углеводородов грузинских нефтей, Нефтехимия, 1979, т.19, №3, с.336-343.
20. Дидидзе А.В., Арефьев О.А., Шакарашвили Т.С, Бекаури Н.Г. Исследование насыщенных углеводородов состава C₁₁-C₁₃ нефтей грузинских месторождений Норйо, Мирзаани, Сартичала. Сообщение АН ГССР, 1977, 85, №3, с.633-635.
21. Дидидзе А.В., Пустильникова С.Д., Шакарашвили Т.С. , Бекаури Н.Г. Тритерпаны и стераны в нефтях грузинских месторождений Норйо, Мирзаани, Сартычала, Сообщения АН ГССР, 1977, 86, №1, с. 129-131.
22. Дидидзе А.В. Насыщенные углеводороды нефтей Грузии, Дис. канд. хим. Наук, ИНХС им. А.В. Топчиева АН СССР, Москва, 1979.
23. Богомолов А.Н., Темьянко М.Б., Хотинцева Л.Н. Современные методы исследования нефти: «Недра», Ленинград, 1984, 431с.
24. Топурия Э.Н., Ушараули Э.А., Кортава Л.М., Мchedlishvili И.Дж., Схиртладзе Н.Н., Гвердцители Д.Д., Эдилашвили И.Л. Химическая типизация тарибанской и сахненской нефтей, Georg. Eng. News, 2003, №2, с.175-180.
25. Топурия Э.Н., Ушараули Э.А., Кортава Л.М., Мchedlishvili И.Дж., Схиртладзе Н.Н., Гвердцители Д.Д., Бахтуридзе Г.Ш. Секвитерпановые углеводороды в грузинских нефтях, Georg. Eng. News, 2003, №2, с.174-176.
26. Воробьева Н.С., Земскова З.К.,Петров Ал.А. Полициклические нафтенy состава C₁₄-C₂₆ в нефти месторождения Сува, Нефтехимия, 1978, т.18, № 6, с.855-863.
27. Alexander R., Kagi R., Noble R. Identification of the bicyclic sesquiterpenes drimane and eudesmane in petroleum, Chem.Soc., Chem.Coom. 1981, v5, p.226-228.
28. Каграманова Г.Р., Пустильникова С.Д., Пехк Т.И.,Денисов Ю.В.,А.Петров Ал, Сесквитерпановые углеводороды нефтей, Нефтехимия, 1976, т.16, №1, с.18-22.
29. Багрий Е.И. Углеводороды ряда адамантана. Нефтехимия, 1983, т.23, №6, с.723-739.

30. Якубсон З.В., Арефьев О.А., Петров Ал.А., Трициклические насыщенные углеводороды нефти состава $C_{11}-C_{13}$, Нефтехимия, 1973, т.13, № 3, с.345-351.
31. Kimble B.I., Maxwell J.R., Philp R.P., Eglinton G. Identification of steranes and triterpanes in geolipid extracts by high-resolution gas chromatography and mass-spectrometry. Chem. Geol., 1974, v.14, p.173-198.
32. Петров Ал.А., Пустильникова С.Д., Абрютина Н.Н., Каргаманова Г.Р., «Нефтяные стераны и тритерпаны. Нефтехимия, 1976, т.16, № 3, с.411-427.
33. Пустильникова С.Д., Абрютина Н.Н., Каргаманова Г.Р., Петров Ал.А., Углеводороды ряда гопана в нефтях, Геохимия, 1976, №3, с.460-468.
34. Bailey N.J., Jobson A.M., Rogers M.A.. Bacterial degradation of crude oil, comparison of field and experimental data, Chem. Geol, 1973, v.11, p. 203-221.
35. Арефьев О.А., Забродина М.Н., Норенкова И.К., Карпенко М.Н., Макушина В.М., Петров Ал.А. Биологическая деградация нефтей, Изв. АН СССР, Сер.геол., 1978, № 9, с. 134-139.

რელიქტური ნახშირწყალბადები ძართულ ნახტობებში

ელზა თოფურია, ნათელა ხეტურია, ერნა ლეკვიშვილი, ანასტასია დიდიძე*, თინათინ გაბუნია
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
 *საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

განხილულია ნავთობების გეოქიმიური კვლევის ასპექტები და ამ მიმართულებით ზოგიერთი ქართული ნავთობის შესწავლის შედეგები. აქცენტი გაკეთებულია მოლეკულურ დონეზე ჩატარებულ კვლევებზე. დახასიათებულია მნიშვნელოვანი გეოქიმიური კრიტერიუმები, მათ საფუძველზე ჩატარებულია გენეტიკური კორელაციები და ნავთობების ქიმიური ტიპიზაცია; ნაჩვენებია შესწავლილი ნავთობების კატაგენეტური გარდაქმნის ხარისხი, გამოთქმულია ვარაუდი მათი წარმოშობისა და გარდაქმნის გზებზე. დადგენილია, რომ მიუხედავად განსხვავებული ქიმიური ტიპისა, შესწავლილი ნავთობები გენეტიკურად ერთიანია, შეიცავენ დიდი რაოდენობით იზოპრენოიდებს, მათ შორის უმეტესწილად იზო- C_{19} და იზო- C_{20} და იზო- $C_{19}/$ იზო- $C_{20} > 1$. აღმოჩენილია, რომ ყველა ნავთობი $17\alpha H$ -გოპანის ტიპისაა, მათში $17\alpha H$ -გოპანის ($C_{30}H_{52}$) მაქსიმალური კონცენტრაციით. სტერანები წარმოდგენილია α - და იზოსტერანებით, ეს უკანასკნელნი კი საერთო სტერანების ძირითად მასას შეადგენენ. ფენანტრენული ნახშირწყალბადები წარმოდგენილია ალკილ-, ნაფთენო- და დინაფთენოფენანტრენებით.

RELIC HYDROCARBONS IN GEORGIAN CRUDE OILS

Elza Topuria, Natela Khetsuriani, Erna Lekveishvili, Anastasia Dididze*, Tinatin Gabunia
 Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
 *Georgian Technical University

SUMMARY

Aspects of geochemical research of crude oils and results of investigation of some Georgian oils carried out in this direction are considered. Researches on molecular level are emphasized. Important geochemical criteria are characterized and genetic correlations and chemical typification of crude oils is made on their basis. The degree of catagenetic transformation of studied oils is shown and the ways of their origin and transformation are proposed. It is ascertained that in spite of their different chemical type the investigated oils are genetically identical, contain large quantities of isoprenoids, mainly iso- C_{19} and iso- C_{20} . The ratio iso- $C_{19}/$ iso- $C_{20} > 1$. It is revealed that all investigated oils are of $17\alpha H$ -hopen type with maximum concentration of $17\alpha H$ -hopen ($C_{30}H_{52}$) in them. Steranes are presented with α - and isosteranes. These latter make a great bulk of steranes. Phenantrene hydrocarbons are presented with alkyl-, naphtheno- and dinaphthenophenantrenes.

CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF GLUTAMINATES CONTAINING UREA AND THIOUREA

Spartak Urotadze, Iamze Beshkenadze, Nani Zhorzholiani, Tamar Sakvarelidze, Lia Gogua, Maia Gogaladze, Lili Kashia

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Optimal relationship of microelements in agricultural crops is one of the most significant specification for their normal growth and development, as well as for good crop capacity with high qualitative and quantitative characteristics [1-3]. Disturbance in balance of those chemical elements in crops not only decreases the crop capacity but also disturbs balance of the elements in the organisms of animals and human beings living in the territory, that in its turn, causes various diseases. Therefore, adequate, balanced feeding of plants is of primary importance [4,5]. Hence, we continue to synthesize microelement-containing coordination compounds in order to obtain phyto-regulators [6].

Our investigation aims to synthesize the coordination compounds of the following type: $M \cdot X \cdot Gl \cdot nH_2O$, where $M = Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu$; X – urea (Ur) or thiourea (TU), Gl^{2-} – glutamate ion, $n = 1-4$, and to study their physical-chemical properties. The methods of synthesis are given in reference [6].

Composition and identification of the components were ascertained by micro-elemental analysis and by measuring the melting points of the compounds. We have studied solubility of those compounds in water, alcohol and dimethyl-formamide as well (Table 1).

Table 1. Results of chemical analysis of the coordination compounds and some of their characteristics

Compounds	Found, %				Calculated, %				Solubility			Melting point °C
	M	C	H	N	M	C	H	N	Water	Alc.	DMF	
Mg·TU·GL·3H ₂ O	8.4	23.79	5.68	14.1	8.11	24.05	5.72	14.02	+	+	weakly soluble	92
Mn·TU·GL·4H ₂ O	15.69	20.55	5.38	12.08	15.78	20.69	5.5	12.06	+	+	—	160
Zn·TU·Gl·4H ₂ O	17.96	19.92	5.29	11.77	18.23	20.09	5.34	11.71	weakly soluble	—	—	188
Fe·TU·Gl·3H ₂ O	17.57	21.75	5.08	12.59	16.86	21.76	5.17	12.68	+	++	weakly soluble	180
Co·TU·Gl·3H ₂ O	17.85	21.52	5.09	12.47	17.63	21.57	5.13	12.57	+t	+t	+t	270
Cu·TU·Gl·3H ₂ O	18.79	21.13	4.89	12.40	18.75	21.27	5.06	12.39	+t	—	—	260
Mg·Ur·Gl·4H ₂ O	8.45	19.10	5.07	13.24	8.06	19.89	5.63	13.92	+	—	—	Hygro.
Mn·Ur·Gl·2H ₂ O	18.15	19.87	4.20	13.73	18.54	20.22	4.38	14.18	+	—	—	Hygro.
Zn·Ur·Gl·4H ₂ O	18.30	18.23	4.91	13.04	19.08	17.52	5.00	12.26	—	—	—	160
Fe·Ur·Gl·2H ₂ O	18.70	20.96	4.85	14.82	18.79	20.21	4.41	14.14	—	—	—	170
Co·Ur·Gl·H ₂ O	21.60	21.81	4.15	15.16	20.88	21.29	3.92	14.89	+t	—	—	180
Cu·Ur·Gl·2H ₂ O	20.49	19.15	4.87	14.08	20.85	19.70	4.3	13.78	weakly soluble	—	—	145

A thermographic investigation has been carried out in order to study thermal stability and sequence of thermolysis process in the presence of air; A thermogravimeter of F.Paulik, I.Paulik, Erday system has been used for the investigation. The compounds Mg·TU·Gl·3H₂O, Zn·TU·Gl·4H₂O, Mg·Ur·Gl·H₂O, Zn·Ur·Gl·4H₂O have been studied under the conditions given in reference [5]. Analysis of the thermogramm of the compound Mg·TU·Gl·3H₂O shows that the first endoeffect (~120°C) corresponds to the splitting three water molecules off the compound (loss of mass 17,84%, calculated 18,03%); to the next endoeffect at 290 °C corresponds splitting of



thiourea off the compound (loss of mass 43.05%, calculated 43.41%); at 680 °C a strong endo-effect corresponds to oxidation of glutamate ion (loss of mass 86.92%, calculated 86.51%) and the final product of thermolysis is MgO. Thermolyses of the rest compounds are of the same character (Table 2). Particularly, in the range of 130-160 °C splitting of the water molecules off the compound occurs; the next endo-effects at the range of 260-300 °C correspond to the oxidation of thiourea (or urea), but at the strong endo-effects at the range of 690-720°C glutamate ion oxidizes and the final product of thermolysis is MgO. Thus, a process of thermolysis in the studied compounds is of a staged character.

Table 2. Results of thermogravimetric analysis of the compounds

Compounds	T °C	Loss of mass, %		Lost molecule	Solid product of decomposition
		Found	Calculated		
Mg·TU·Gl·3H ₂ O	120	17.84	18.03	3H ₂ O	Mg·TU·Gl
	290	43.05	43.41	TM	Mg·Gl
	680	86.92	86.51	Gl	MgO
Zn·TU·Gl·4H ₂	130	9.85	10.05	2H ₂ O	Zn·TU·Gl·2H ₂ O
	160	19.76	20.09	2H ₂ O	Zn·TU·Gl
	260	40.89	41.31	TM	Zn·Gl
	700	77.1	77.3	Gl	ZnO
Mg·Ur·Gl·H ₂ O	140	6.82	7.29	H ₂ O	Mg·Ur·Gl
	280	30.94	31.58	Mr	Mg·Gl
	690	83.70	83.82	Gl	MgO
Zn·Ur·Gl·2H ₂ O	130	11.05	10.51	2H ₂ O	Zn·Ur·Gl·2H ₂ O
	150	20.77	21.03	2H ₂ O	Zn·Ur·Gl
	300	38.69	38.56	Mr	Zn·Gl
	720	75.89	76.24	Gl	ZnO

In order to carry out tests on wheat, a micro-fertilizer (phyto- regulator) has been prepared on the basis of synthesized compounds in the laboratory environment. To this effect, 100 grains of wheat were pre-treated with 5% solution of phyto-regulator (process solution) and after retention in the solution for half an hour they were sown on the vegetative plates (testing). The same number of wheat grains (100) was sown in the other vegetative plate without pre-treating with process solution (Blank test). Both of the plates were watered once a week. The temperature in the room was in the range of 4-10°C. The wheat began to germinate after a month from sowing and we observed frequency and average height of the germinated stem. At the end of the tillering stage the wheat germinated on the vegetative plate was sprinkled with the process solution. The records were made in the course of two months, at a week interval. The results of the observation are given in Table 3.

Table 3. Results of laboratory investigation

Blank test		Testing		Temperature in the Room, °C
Number of stems	Average height of stems, cm	Number of stems	Average height of stems, cm	
0	0	7	5	4
5	3	12	7	6
8	5	22	12	7
28	7	65	13	6
40	9	86	17	5
46	9	100	19	7
52	10	100	20	9
58	12	100	23	10
70	12	100	25	10

As it is seen from the data given in Table 3, the number of wheat stems, germinated on the testing plate, is 2.0-2.5 times greater than that on the plate of the blank test during the whole observation. Superiority in wheat stem height was observed for the wheat germinated on the testing plate. A marked difference between the two tests became even more noticeable after sprinkling the germinated wheat on the testing plate with the process solution. During the observation period wheat stems on the testing plate were healthier and had brighter green color as compared with those on the blank test plate.

Thus, the results obtained from the tests, carried out in the laboratory environment, enable us to conclude that preparation of the micro-fertilizers (phyto-regulators) on the basis of glutamic acid and their testing on the agricultural crops are of great interest in scientific and practical points of view.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Анспек П.И.* Микроудобрения. Москва: Агропромиздат, 1990
2. Исследование микроудобрений при возделывании озимой пшеницы в степи Украины. Отчёт по НИР Института Зернового хозяйства УАН, Днепропетровск, 2000.
3. *Страхов В.Г., Чазова Т.П.* Влияние микроэлементов хрома, молибдена и вольфрама на некоторые показатели винограда и вина. Микроэлементы в окружающей среде (Под редакцией П.А.Власюка), Киев: «Наукова думка», 1980, с. 182-184.
4. *Недвизга О.Е.* Влияние предпосевной обработки микроэлементами на посевные качества семян, восприимчивость растений к болезням и продуктивность люцерны. Микроэлементы в обмене веществ и продуктивности растений, Киев: «Наукова думка», 1984, с. 205-207.
5. *Ковда В.А.* Биогеохимия почвенного покрова. Москва: «Наука», 1985, 264 с.
6. უროტაძე ს., ბეშქენაძე ი., ჟორჯოლიანი ნ., საყვარელიძე თ., გოგალაძე მ. შარლოვანას და თიოშარლოვანას შემცველი ციტრატების ფიზიკურ-ქიმიურ კვლევა და ბიოლოგიური აქტივობის შესწავლა. საქ. მეცნ. ერუნული აკადემიის მაცნი, ქიმიის სერია, 2008, ტ. 34, № 2, გვ. 74-77.

შარლოვანას და თიოშარლოვანას შემცველი გლუტამინატების სინთეზი და კვლევა

სპარტაკ უროტაძე, იამზე ბეშქენაძე, ნანი ჟორჯოლიანი, თამარ საყვარელიძე, ლია გოგუა,
მაია გოგალაძე, ლილი კაშია

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

სინთეზირებულია $M \cdot X \cdot Gl \cdot nH_2O$ ტიპის კოორდინაციული ნაერთები, სადაც $M = Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu$; $X =$ შარლოვანა (Ur) ან თიოშარლოვანა (TU); Gl^{2-} - გლუტამინატ-იონი. ნაერთები შესწავლილია რიგი ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით (ხსნადობა სხვადასხვა გამხსნელში, ღვობის ტემპერატურა, თერმოგრაფიული კვლევა). სინთეზირებული ნაერთების საფუძველზე შედგენილია ფიტორეგულატორი და ლაბორატორიულ პირობებში ჩატარებულია ტესტირება ხორბალზე.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЛУТАМИНАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОЧЕВИНУ И ТИОМОЧЕВИНУ

С.Л.Уротадзе, И.А.Бешкенадзе, И.Б.Жоржوليани, Т.Н.Сақварелидзе, Л.Д.Гогоуа, М.А.Гоголадзе,
Л.Д.Кашия

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

РЕЗЮМЕ

Синтезированы координационные соединения типа $M \cdot X \cdot Gl \cdot nH_2O$, где $M = Mg, Mn, Zn, Fe, Co, Cu$; $X =$ тиомочевина (TU) или мочевины (Ur); Gl^{2-} – глутаминат ион. Соединения исследованы разными физико-химическими методами (растворимость, температура плавления, термографическое исследование). На основе синтезированных соединений составлен фиторегулятор и в лабораторных условиях проведено его тестирование на зернах пшеницы.

მაგნოლიის მკვამილის სურნელოვანი ნივთიერებები

ლეილა ტატიაშვილი, მანანა ბუნარაშვილი, ნინო ზარქუა, ავთანდილ დოლიძე

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

სურნელოვანი ნივთიერებების წარმოება დღეისათვის განვითარებულია მსოფლიოს ხუთივე კონტინენტის ქვეყნებში. ამჟამად მსოფლიოში წლიურად აწარმოებენ 20-25 ათას ტონა ეთერზეთს; აქედან: აზიის ქვეყნებში 28%; ჩრდილოეთ ამერიკაში 26%; ევროპაში 20%; სამხრეთ ამერიკაში 14%; დანარჩენს ავსტრალიასა და აფრიკაში [1].

ეთერზეთების შემცველი მცენარეების მკვეთრ სურნელს აპირობებს მათი შემადგენლობა, რომელიც ჩვეულებრივ ძალზე ცვალებადია მცენარის განსაზღვრულ ან (იშვიათ შემთხვევაში) ყველა ორგანოში. მაგალითად ვარდისებრი გერანი, ევკალიპტური რეჰანი, პიტნა, ფაჩული და სხვები ეთერზეთს შეიცავენ ძირითადად ფოთლებში, აგრეთვე ახალგაზრდა ყლორტებსა და ყვავილებში; ვარდი, იელი, ტუბეროზა, თეთრი აკაცია, — მხოლოდ ყვავილებში; ვეტვივერია, კოთხუჭი, ზამბახი და სხვ. — ფესვურებსა და ბოლქვებში; ქინძი, ცერეცო, ანისული, კვლიავი, კამა და სხვ. — ნაყოფში, თესვში და ძალზე მცირე ოდენობით — ფოთლებშიც. ციტრუსების ნაყოფი ზეთს შეიცავს ნაყოფის ქერქში; მიხაკი, ალვის ხე და სხვ. საყვავილე კოკრებში. ზოგიერთი მცენარე, მაგალითად, დარიჩინის ხე ზეთს შეიცავს ქერქში. სურნელოვანი ნივთიერებებს შეიცავენ აგრეთვე სხვადასხვა სახის მღიერები. [2]. იგი მცენარეში გვხვდება თავისუფალი და სხვა რთულ ორგანულ, მაგალითად, გლუკოზიდებთან ან მათ მსგავს ნივთიერებებთან შეკავშირებული სახით.

ამის მიხედვით ეთერზეთის შემცველი მცენარეები შეიძლება დაიყოს სამ ჯგუფად - პირველი: მცენარეები, სადაც ზეთი გვხვდება თავისუფალი სახით - ვარდისებრი გერანი, ევკალიპტური რეჰანი, ევკალიპტი, კეთილშობილი დაფნა, მაგნოლია და სხვა. ასეთი ნედლეულიდან ზეთის მიღება შეიძლება ჩვეულებრივი მეთოდებით, წინასწარი დამუშავების გარეშე.

მეორე ჯგუფს მიეკუთვნება მცენარეები, რომლებშიც ეთერზეთები გვხვდება მხოლოდ შეკავშირებული სახით — წყავი, ზამბახი, ვეტვივერია და სხვ. ამ შემთხვევაში ეთერზეთის მისაღებად საჭირო იქნება დაიშალოს რთული ორგანული ნივთიერებანი, რის შემდეგაც შესაძლებელი გახდება მივიღოთ ზეთი ჩვეულებრივი მეთოდებით. ზეთის გამოსათავისუფლებლად ნედლეული წინასწარ განიცდის სათანადო დამუშავებას თბილ (40-50°C) წყალში დაღობობით, გაშრობით ბუნებრივ პირობებში ან ხელოვნური შრობით 50°C-მდე ტემპერატურულ პირობებში. ასეთი დამუშავების შემდეგ გამოთავისუფლებული ზეთი იწარმოება ცნობილი მეთოდებით.

მესამე ჯგუფს მიეკუთვნება მცენარეები, რომლებიც შეიცავენ ერთდროულად, ორივე სახის ეთერზეთს - ვარდი, ჟასმინი, ტუბეროზა და სხვ. ამ მცენარეების ნედლეულს წინასწარ დაამუშავებენ შესაბამისი მეთოდით, რათა ზეთი გადაიყვანონ თავისუფალ მდგომარეობაში, რის შემდეგაც მას გამოყოფენ ჩვეულებრივი მეთოდით [3].

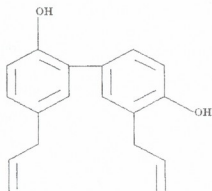
უნდა აღინიშნოს, რომ დიდ ინტერესს იწვევს მაგნოლიის ექსტრაქტის მიღებისა და გამოყენების საკითხი.

Magnolia acuminata — მაგნოლიის ყვავილისა და ფოთლების ექსტრაქტი წარმოადგენს ნატურალურ მატონიზირებელ ნივთიერებას. იგი გამოიყენება მედიცინაში, როგორც ანტიდებრესანტი, ტრანკვილიზატორი, გულის კუნთის მატონიზირებელი საშუალება, წყლულოვანი დაავადებების სამკურნალოდ [4-6], ასევე ფართოდ იხმარება პარფიუმერიაში —

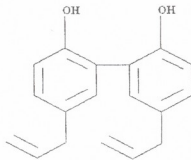
სახის საცხის წარმოებაში მისი მათეორებელი ეფექტის გამო და არომატიზატორად, როგორც სახნის, ასევე სუნამოების და ოდეკოლონების წარმოებაში. ექსტრაქტში სპეციფიურ სურნელს განაპირობებს მისი შემადგენელი კომპონენტი – მაგნოლის ზეთი, თუმცა ექსტრაქციის შედეგად ამ უკანასკნელის გამოსავალი შეადგენს მხოლოდ 0,14 – 0,15%-ს.

მაგნოლის სამშობლოს წარმოადგენს ჩრდილოეთ ამერიკა. გამოიყენება, როგორც ყვავილები, ასევე მისი ქერქი, ტოტები და ფესვები. ყვავილებსა და ფოთლებს კრეფენ მის-სექტემბერში, ხოლო ქერქს აგროვებენ მარტ-აპრილში.

ფარმაცევტულ წარმოებაში ძირითადად გამოიყენება ქერქის, ტოტების და ფოთლებისაგან გამოყოფილი ექსტრაქტი. მის შემცველობაში ძირითად კომპონენტებს წარმოადგენს ჰონოკიოლი ($C_{18}H_{18}O_2$) და მაგნოლოლი ($C_{18}H_{18}O_2$) [7].



ჰონოკიოლი



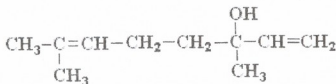
მაგნოლოლი

ჰონოკიოლს გააჩნია სამკურნალო ეფექტი ისეთი დაავადებების შემთხვევაში, როგორცაა მელანომა, სარკომა, მიელომა, ლეიკემია, სისხლის, ყელის, პროსტატისა და სწორი ნაწლავის უჯრედების სიმსივნე. რაც შეეხება მაგნოლოლს – იგი წარმოადგენს ანტიფუნგიციდური, ანტიბაქტერიული და ანტიოქსიდანტური თვისებების მქონე რეაგენტს. იგი ნატურალური ჰიპოტენზიის და ათეროსკლეროზის სამკურნალო საშუალებაა [8].

უნდა აღინიშნოს, რომ პარფიუმერიაში მაგნოლის ყვავილებისა და ფოთლების ექსტრაქტის გამოყენება საშუალებას იძლევა წარმოებულ იქნას დახვეწილი და გამორჩეული სუბტროპიკული სურნელის მქონე პროდუქტი.

საქართველოს სუბტროპიკულ ზონაში გავრცელებულია მაგნოლის ჯიში – *Magnolia grandiflora* (Magnoliaceae), თუმცა ბოლო წლებში სხვადასხვა ქვეყნებიდან შემოტანილ იქნა მისი სხვა სახეობებიც. თითოეული მათგანის სურნელს განაპირობებს ეთერზეთების ინდივიდუალური შემცველობა. მაგნოლის ყვავილების შეგროვება წარმოებს მათი გაშლისთანავე (ყვავილობის სეზონია მისი – სექტემბერი).

ცნობილია, რომ მაგნოლის სურნელის წარმომქმნელი ძირითადი ნივთიერებებია: ლინალოლი და მისი ოქსიდები, ლიმონენი, ბენზალდეჰიდი, ბენზილის სპირტი, ბენზილციანდი და 2-ამინობენზალდეჰიდი. უნდა აღინიშნოს რომ ყველაზე უფრო მნიშვნელოვან კომპონენტს 21 ინდივიდუალურ ნივთიერებას შორის წარმოადგენს ლინალოლი და მისი ოქსიდები. მათი საერთო შემცველობა ეთერზეთის კომპოზიციაში შეადგენს 88.4% – ს [9].



ლინალოლი (β ფორმა)

მაგნოლიის ყვავილიდან სურნელოვანი ნივთიერებების გამოყოფა ხდება ექსტრაქციით. წვრილად დაქუცმაცებულ ფურცლებსა და ფოთლებს ათავსებენ სპირტის წყალხსნარში (1:3 მოც.), 40°C ტემპერატურაზე და აყოფებენ 2 კვირის განმავლობაში. მიღებულ ნარევს ფილტრავენ, ამორებენ გამხსნელს და ახდენენ ეთერზეთების იდენტიფიკაციას [5].

ლაბორატორიაში დაწყებულია სამუშაოები მცენარეული მეტაბოლიტების, მათ შორის სურნელოვანი ნარეთების ანალოგების სინთეზის მიმართულებით, ასევე ბუნებრივი კომპონენტების გამოყოფის დარგში. შეისწავლება სამაშულო ოდორანტის ეფექტური კომპოზიციის შექმნის შესაძლებლობა. მიმდინარეობს ასევე მაგნოლიის სურნელის განმაპირობებელი ძირითადი კომპონენტის ლინალოლის სინთეზის რაციონალური მეთოდის შემუშავება ადგილობრივი ნედლეულის მაქსიმალური გამოყენებით.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Лазаревич С. Г. Опыт возделывания эфирномасличных культур за рубежом. Обзорная информация ВАСХНИЛ, серия «Растениеводство и биология сельскохозяйственных культур». Москва, 1981.
2. Справочник технолога эфирномасличного производства (Под редакцией А.П.Чипыча). Москва: «Лёгкая и пищевая промышленность» 1981.
3. Сборник статей по эфирномасличным культурам и эфирным маслам. Сухуми: «Алашара», 1975.
4. Cherioni S., Testai L., Campeol E., Calderone V., Morelli I., Martinotti E. Vasodilator activity of *Michelia figo* Spreng. (Magnoliaceae) by *in vitro* functional study. J. Ethnopharmacology, 2004, v. 91, No 2-3, p. 263-266.
5. Del Valle Mondragon L., Tenorio Lopez FA., Torres Narvaez J.C., Zarco Olvera G., Pastelin Hernandez G. Study of *Magnolia grandiflora* extracts in guinea pigs cardiac muscle. Archivos De Cardiologia De Mexico, 2004, v. 74, No 2, p. 108-117.
6. Li Y., Xu C., Zhang Q., Liu J.Y., Tan RX. In vitro anti-*Helicobacter pylori* action of 30 Chinese herbal medicines esed to treat ulcer diseases. J. Ethnopharmacology, 2005, v. 98, No 3, p. 329-333.
7. Amblard F., Delinsry D., Arbiser J.L., Schinazi RF. Facile purification of honokiol and its antiviral and citotoxic properties. J. Med. Chem., 2006, v. 49, No 11, p. 3426-3427.
8. Takeya, Tetsuya; Okubo, Toru; Tobinaga, Seisho. Showa Coll. Pharm. Sci., Tokyo, Japan. Chemical and Pharmaceutical Bulletin, 1986, v. 34, No 5, p. 2066-2070.
9. Azuma H., Toyota M., Asakawa Y. Intraspecific variation of floral scent Chemistry in *Magnolia kobus* DC. (Magnoliaceae). J. Plant Research, 2001, v. 114, No 1116, p 411-422.

FRAGRANT SUBSTANCES OF MAGNOLIA FLOWERS

Leila Tatiashvili, Manana Buzariashvili, Nino Zarqua, Avtandil Dolidze
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Extraction of volatile oil contained flowers and leaves of *Magnolia grandiflora* was carried out by using ethanol/water solution for receiving and identification of main components. Search of national methods of synthesis of main component – linalool by using of natural source has started. Possibility of creation of effective composition of native odorant has been studied.

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА ЦВЕТКА МАГНОЛИИ

Л.Т.Татиашвили, М.С.Бузариашвили, Н.К.Заркуа, А.В.Долидзе
Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили

РЕЗЮМЕ

В целях извлечения и идентификации основных компонентов проведена экстракция раствором спирта из цветка и прилегающих душистых листочков магнолии (*Magnolia grandiflora*), содержащей эфирные масла. Начаты работы для подбора рационального метода синтеза линалоола, основного компонента экстракта магнолии, с максимальным использованием природного сырья. Изучается возможность создания эффективной композиции одоранта на основе местного сырья.

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

ABOUT NEUTRALIZATION OF DANGEROUS MILITARY RESIDUES IN GEORGIA*

Avtandil V. Dolidze, Irma I. Mikadze, Ana R. Goletiani, Mikheil S. Zghenti, Maia Z. Japaridze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

Various military dangerous wastes that require neutralization were left after removal of Russian army in Georgia. Refinement works of Dedoplistskaro Ammunition Dismantling Base, former Georgian Air Force Technical Storage Base No.7 and Tbilisi Arsenal Storage Base are presented. It is mentioned, that 7,5 tone of napalm was neutralized at Dedoplistskaro Ammunition Dismantling Base; 16 tone at first and then 15 tones of chemicals were neutralized at former Georgian Air Force Technical Storage Base No.7; up to 16 tone of different toxic wastes including chloropicrin were neutralized at Tbilisi Arsenal Storage Base. Partly above mentioned wastes were processed for secondary use

After removal Russian army abandoned dangerous and toxic wastes were left in Georgia. The NGO „Monitoring” – Georgian Union for Study of Problems of Chemical Ecology (formed by staff of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry) and the Military Technical Centre “Delta” (LELP of Georgian Ministry of Defense) evaluated the current situation and inventoried toxic wastes at Dedoplistskaro Ammunition Dismantling Base; at Tbilisi Storage Base №7 and at Tbilisi Arsenal Storage Base. Under the leadership of professor Avtandil Dolidze removing and disposing of the dangerous residues in a safe and environmentally sound way were implemented [1-3].

At dumps were outside area for ammunition dismantling and storage and were found when local people began clearing a heavily overgrown area of hillside. As the napalm had been stored for a very long period in uncontrolled conditions, i.e. exposed to the elements, the napalm in the casks became very viscous (jelly like). The cleaning of napalm storage places from plants and the taking out of napalm remains up to motor road was realized. There was lift up 30 tanks of 250 liter capacity - it is about 7,5 tone of napalm. As well as one tank with chloropicrin was found. The above mentioned military wastes were delivered to the neutralization section of the Institute (Fig.1).



Fig. 1. Napalm neutralization section

* All implemented works are funded by the OSCE grants



Some of the petroleum solvent were evaporated. The napalm was neutralized by mixing it with diluted slack lime or other reagents. Then it was mixed with natural zeolite and the neutralized mixture was delivered to an asphalt manufacturing firm for the use the production of asphalt free of charge.

Chemical and radioactive wastes were also found at the former Georgian Air Force Technical Storage Base No.7. It became necessary to carry out a full investigation of the site, remove all chemicals and other materiel from the site for neutralization or safekeeping. The storage areas were located on the territory of the base and up to 16 tones of useless chemicals and suspicious earth spoil, where containers were damaged, were left.

Because demolition of the buildings has begun on the base, in preparation for the construction of living accommodation for officers on the 32 hectare site, this matter was of great urgency .

The working group of NGO "Monitoring" collected useless chemicals on the territory of Base No.7 (Fig.2, Fig.3), described, packed into the wooden boxes and transported to the reprocessing facility according to ecological standards.

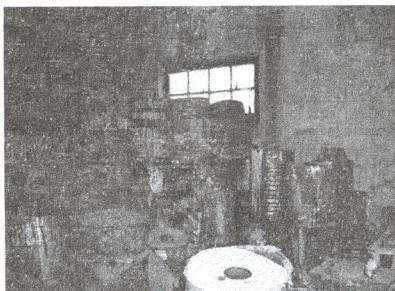


Fig. 2. Useless chemicals on the territory of Base No 7



Fig. 3. Toxic chemicals on the territory of Arsenal base

Classification of stored obsolete chemicals was realized and method of neutralization was elaborated by using of slack lime .

During the second inspection of the territory of Storage No.7 by the experts from OSCE, LELP "Delta" and NGO "Monitoring" materials needed for aerial photo reconnaissance and their co-products in amount of approximately 15 tones left in building No.19 of Storage No. 7. were also found. The Georgian air force authorities demanded additional 15 t obsolete chemicals as soon as possible, without preliminary classification and packing.

A working party from NGO "Monitoring" collected useless chemicals from the territory, packed them into the wooden boxes and transported them to the reprocessing facility in accordance with hazardous cargo safety rules. At the reprocessing facility, the obsolete chemicals were classified and then neutralized, mainly with slack lime.

Initially, packing and transportation of such an amount of unidentified and possibly hazardous chemicals was problematical. The major hazardous chemical, triazolbenzene ($C_6H_5N_3$), was quickly identified with the aid of the OSCE -funded Gas-Chromatographic Mass spectrometer (GC-MS). The following chemicals were removed: fixing solution БРФ-1; Set of chemicals КХОЦБ - 2 ; Set of photochemicals ACT-1; triazolbenzene; developer ФРМ-1; non-condition glue of decstrine; sum – about 15 tonne.

After the classification of chemicals, triazobenzene was used for produce of herbicide, but don't aptitude. Old photo material don't aptitude, just as. Therefore was treated chemicals by diluted slack lime and after test on pH was liquidation in Institute neutralizer.

The chemical neutralization went quickly and efficiently, despite initial concerns about handling unknown chemicals. As soon as the GC-MS had identified the main hazard, the transportation to the neutralization site proceeded normally. Spilt chemicals were neutralized on the spot.

At Tbilisi Arsenal Storage Base Chloropicrin was discovered among some military poisonous wastes-up to 1 tone (Fig. 4). The neutralization of military wastes improved environment.



Fig. 4. Obsolete chloropicrin

The work was carried out for neutralization of 35 types of toxic wastes, more than 16 tones – abandoned at Tbilisi Arsenal Storage Base. They were stored in cardboard, iron, glass containers. The containers weighted more than 3 tones. Totally more than 19 tones wastes had been transported; more than 16 tones-neutralized; more than 3 tones containers – decontaminated.

From the very beginning chloropicrin containers were moved to Sagarejo Strong Poisonous Chemicals storage (The Georgian Environment Protection and Natural Resources Ministry approval has been given). Further these toxic wastes were reprocessed along with other wastes. The reprocessing of such strong poisonous chemicals is under the authority of State control.

Then grouping toxic wastes were moved to the territory of neutralization spot. Toxic wastes were divided into liquid and solid parts. Boric acid and granulated silica were separated from solid part. This was handed over the Institute labs for employment. Caustic soda and potash were



utilized for direct purposes. The rest of the solid material was mixed with natural zeolite-clinoptilolite in mechanical agitator. The neutral aggregate/filler was obtained for construction works. Above mentioned filler was carried over from the neutralization spot and only liquid part, contaminated and useless sulfuric acid solution was left, up to 4 tones. The neutralization of this dangerous waste was essential according to the ecological norms. The neutralization technological scheme was drawn up and neutralization of wastes was fulfilled. Useless sulfuric acid was pumped into slack lime aqueous solution by steel, military hand-driven pump. It was neutralized up to pH 7-7,5. Bubbling/ sparging by air compressor was applied during neutralization and in preparation slack lime. After testing the neutralized solution was sent to the Institute neutralizer. The neutralized solution was flown into the sewage system. The concrete floor of the Base was cleaned and decontaminated by solution of the sodium hydrate.

The contamination level of the territory was checked as well. In case of need the soil surface was treated, sand and slack lime were put in to adjust the soil acidity.

The objective of all works is achieved, the dangerous chemicals/wastes are totally removed from former military bases and decontaminated. The territories can be used for civilian purposes. Such military toxic wastes are discovered in other ex-soviet countries. The obtained outcomes should be interesting and vital for other countries as well.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Stepanishvili M., Zhgenti M., Mikadze I., Dolidze A.* Utilization of Non-Conditional Napalm. Proc. Georgian Acad. Sci., 2005, v. 31, № 1-2, p. 169-171.
2. *Степановиши М.А., Микадзе И.И., Барбакадзе Н.Г., Долидзе А.В.* Об утилизации некоторых военномехимических отходов. Инженерные Новости Грузии, 2006, № 2, с. 275-276.
3. *Barbakadze N., Stepanishvili M., Mikadze I., Dolidze A.* Rehabilitation of Soil and Wastes on Territories of Former Military Bases in Georgia. Georgia Chemical Journal, 2005, v. 5 (6), p. 630-633.

საპატრვლოში სასივრთო სამხედრო ნარჩენების ნეიტრალიზაციის შესახებ

ავთანდილ დოლიძე, ირმა მიქაძე, ანა გოლეტიანი, მიხეილ ფლენტი, მაია ჯაფარიძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

რუსეთის ჯარის გასვლის შემდეგ საქართველოში დატოვებულია სხვადასხვა სახის სამხედრო საზიფათო ნარჩენი, რომლებიც საჭიროებს გაუვნებელყოფას. წარმოდგენილია დელოფლისწყაროს აღჭურვილობის განთავსების ბაზის, თბილისის საპაერო ტექნიკური ბაზა №7-ისა და თბილისის არსენალის ბაზის გაწმენდის სამუშაოები. აღნიშნულია, რომ გაუვნებელყოფილია დელოფლისწყაროში 7,5 ტონა ნაპალმი, თბილისის საპაერო ტექნიკური ბაზა №7-დან 16 ტონა და შემდეგ 15 ტონა ქიმიკალები, ხოლო არსენალის ბაზიდან განეიტრალებულია 16 ტონამდე სხვადასხვა ტიპის ტოქსიკური ნარჩენი, მათ შორის ქლორპიკრინი. ნაწილობრივ აღნიშნული ნარჩენები გადამუშავებულია მეორადი გამოყენებისათვის.

О НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОПАСНЫХ ВОЕННЫХ ОТХОДОВ В ГРУЗИИ

А.В.Долідзе, И.И.Микадзе, А.Р.Голеტიани, М.С.Жгенти, М.З.Джапаридзе
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

После вывода российских войск из Грузии на территории страны были оставлены опасные военные отходы, требующие обезвреживания. Представлены результаты работ на складе боеприпасов в Дедоплискарго, Тбилисской воздушно-технической базе № 7 и Тбилисской базе Арсенал. Отмечено, что были обезврежены 7,5 тонн напалма в Дедоплискарго, различные химические вещества на Тбилисской воздушно-технической базе № 7 – сперва 16 тонн, а затем 15 тонн, на территории Тбилисской базы Арсенал – до 16 тонн различных токсичных отходов, в том числе хлорпикрин. Частично остатки были переработаны для вторичного использования.

ორგანული საღებავების შემცველი საწარმოო ჩამდინარე წყლების გაწმენდის კომბინირებული მეთოდი

ივანე ქარცივაძე, გენრიეტა შანიძე, ნინო კვიციანი, მერაბ ფანჯვიძე

რაფიელ ავლასის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

დღეისათვის სხვადასხვა ორგანული მინარევებით დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გაწმენდის ერთ-ერთი ცნობილი მეთოდია დესტრუქციული ხერხი, რომელიც დაფუძნებულია ორგანული მოლეკულების ღრმა გარდაქმნაზე, გამოწვეულია ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციებით. ხშირ შემთხვევაში დამაჟანგებლად გამოიყენება ოზონი [1-3], რაც მიზანშეწონილია მხოლოდ იმ ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად, რომლებმაც გაიარეს პირველადი მექანიკური ან ბიოქიმიური გაწმენდა [4-5].

წარმოდგენილი სამუშაო ეხება თბილისის საღებავების ჩამდინარე წყლების გაწმენდას. შედეგის პროცესის დამთავრების შემდეგ გროვდება ე.წ. ნარჩენი ხსნარები, რომელთა ჩამსვება საკანალიზაციო ქსელში დაუშვებელია გასუფთავების გარეშე.

წინასწარ ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ უფრო ეფექტურია ამ ხსნარების ორსაფეხურიანი გაწმენდა. პირველ საფეხურზე გამოიყენება მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია რეაგენტულ გაწმენდაზე, მეორე საფეხურზე კი - ოზონირება. პირველ რიგში შესწავლილი იყო "პირდაპირი წითელი - 2C"-ის შემცველი მოდელური ხსნარების გაწმენდის შესაძლებლობა, შემდეგ კი იგივე ცდები ჩატარდა სამქროდან აღებულ ჩამდინარე წყლებზე. გაწმენდის პირველ საფეხურზე გამოიყენებულ იქნა კოაგულანტები - ორ- და სამვალენტური რკინის მარილები, რომელთა ჰიდროლიზის შედეგად წარმოიქმნება მეტალთა მცირედ ხსნადი ჰიდროქსიდები. ჰიდროლიზის გასაძლიერებლად ხსნარს ემატებოდა ჩაუქმრალი კირის გარკვეული რაოდენობა. მოსალოდნელი იყო, რომ ადგენიური შეკავშირების შედეგად მყარი ნაწილაკების ზედაპირი დაიფარებოდა საღებრის გარკვეული რაოდენობით, როგორც ეს ცნობილია ლიტერატურიდან [5]. ნალექის გამოყოფის დაჩქარების მიზნით, ეი უფრო დიდი ზომის კოლოიდური ნაწილაკების წარმოქმნისათვის გამოიყენებულ იქნა ფლოკულანტი (წყალში ხსნადი ბუნებრივი ან სინთეზური ნივთიერება), მოცემულ შემთხვევაში - სასამეგლო.

სპექტროფოტომეტრული მეთოდით დადგინდა საღებრის საწყისი ხსნარის ($C=0.05$ გ/ლ) შთანთქმის უბანი ($\lambda = 490 - 540$ ნმ). საჭიროების შემთხვევაში ხსნარს ემატებოდა ჩაუქმრალი კირი ($C=0.03$ გ/ლ), შემდეგ კი ზემოთ ჩამოთვლილი რომელიმე მარილის ხსნარი ($[FeSO_4 \cdot 7H_2O] = 1$ M/L, $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O] = 0,5$ M/L). ხსნარების შერევის თანაფარდობა და მიღებული შედეგები მოტანილია ცხრილებში 1 და 2.

ცხრილი 1.

№ №	საღებრის ხსნარი (მლ) C=0.05 გ/ლ	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ხსნარი (მლ) C=1.0 გ/ლ	CaO-ს ხსნარი (მლ) C=0.03 გ/ლ	შედეგები
1	20	20	—	ნალექი არ გამოიყოფა, pH=6 ± 7
2	20	10	10	გამოიყოფა ნალექი, ხსნარი უფერულდება 92%-ით
3	20	20	20	გამოიყოფა ნალექი, ხსნარი უფერულდება 97%-ით

ცხრილი 2.

№№	საღებრის ხსნარი (მლ) C=0.05 გ/ლ	Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·9H ₂ O ხსნარი (მლ) C=1.0გ/ლ	CaO-ს ხსნარი (მლ) C=0.03 გ/ლ	შუამკვამი
1	20	10	10	ნალექი არ გამოიყოფა, pH=10 ± 11
2	20	20	20	გამოიყოფა ნალექი, ხსნარი უფერულდება 97%-ით

ცხრილებიდან ჩანს, რომ როგორც ორვალენტური, ასევე სამვალენტური რკინის სულფატი ჩაუქრალი კირის თანაობისას წმენდს ხსნარებს “პირდაპირი წითელი - 2C” საღებარისაგან. გამოთვლებმა გვიჩვენა, რომ კოაგულანტების დანახარჯები საკმაოდ დიდია: 1გ საღებარზე იხარჯება საშუალოდ 25 - 30 გ რკინის მარილი და 2 - 3 გ ჩაუქრალი კირი.

ამრიგად, საამქროების ჩამდინარე წყლების გაწმენდა დაკავშირებულია კოაგულანტების დიდ დანახარჯებთან. ამიტომ, ხელოვნურად მიღებული არაორგანული კოაგულანტების გამოყენება არ არის მიზანშეწონილი ტექნიკურ-ეკონომიური თვალსაზრისით. ამისათვის მიზნად დავისახეთ შეგვეჩინა ისეთი პირობები, რომ კოაგულანტად გამოვეყენებინა საქართველოში არსებული ბენტონიტები, კერძოდ, ასკანის თიხა. თუ საღებრის ხსნარს ემატებოდა მხოლოდ ასკანის მშრალი თიხა, პრაქტიკული შედეგები არ მიიღებოდა. ამიტომ გამოვიყენეთ შემდეგი მეთოდი: საღებრის ხსნარს ვამატებდით ჯერ კალციუმის ოქსიდს, შემდეგ კი ასკანის თიხას. ამ დროს წარმოიქმნებოდა მღვრიე ხსნარი, რომელიც 20 - 30 წუთის განმავლობაში იწმინდებოდა და გამოილექებოდა შეფერილი ნალექი, ხსნარი კი უფერულდებოდა. გაუფერულების ხარისხი დამოკიდებულია თიხის და კალციუმის ოქსიდის და საღებრის ხსნარის მოცულობით თანაფარდობაზე. ასკანის თიხის და კალციუმის ოქსიდის მასები რჩებოდა, შესაბამისად, 10გ და 2გ, იცვლებოდა მხოლოდ დასამუშავებელი ხსნარის მოცულობა 250 მლ-დან 600 მლ-მდე. გაწმენდის ხარისხი მცირდებოდა 97%-დან 92%-მდე. გარკვეული დროის განმავლობაში შეიმჩნეოდა შემდეგი მოვლენა - დამუშავებული ხსნარების დაფოენების შემდეგ, თუ დაფოენების დრო იყო 1 კვირა, მაშინ ცვლილებას ადგილი არ ჰქონდა, ხოლო 2 - 3 კვირით დაფოენებისას ხსნარების შეფერილობა ნაწილობრივ აღდგებოდა. ეს, სავარაუდოდ, განპირობებულია ნალექის კრისტალიზაციით, რის შედეგადაც იცვლება ადგილის ხარისხი. ხსნარის გაუფერულების გასაზრდელად გამოვიყენეთ გაწმენდის კომბინირებული მეთოდი: ხსნარს ჯერ ვუმატებთ კოაგულანტს, შემდეგ კი ფილტრატს ვამუშავებთ ოზონ - ჰაერის ნაკადით. ამ დროს მიიღწევა სრული გაუფერულება. ცნობილია, რომ ოზონი, როგორც ძლიერი დამაჟანგებელი, შლის ორგანულ მოლეკულებს, რაც იწვევს ჩამდინარე წყლების გაწმენდას და ამავე დროს დეზოდორაციას. გამოთვლებმა გვიჩვენა, რომ “პირდაპირი წითელი - 2C”-ის 100მლ ხსნარის (C=0.05 გ/ლ) სრული გაწმენდისათვის საჭიროა დაახლოებით ხუთი წუთი, თუ ოზონის კონცენტრაცია ოზონ - ჰაერის ნაკადში შეადგენს 4 მგ/ლ და ნაკადის სიჩქარეა 0.8 მ/წთ.

ჩატარებული ცდები ქალაქ თბილისის სამღებროების “პირდაპირი წითელი - 2C” - საღებრის შემცველი წყლების მაგალითზე გვიჩვენებს, რომ შესაძლებელია ორსაფეხურიანი გაწმენდა. შერჩეულია პირობები, რომლის დროსაც ეფექტურია ასკანის თიხის და ჩაუქრალი თიხის გამოყენება შემდგომი ოზონირებით, რაც თვალნათლივ ამტკიცებს შერჩეული მეთოდის მაღალ ეფექტურობას.



ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Краснобородько И.Г.* Деструктивная очистка сточных вод от красителей. Ленинград: «Химия», 1998, с. 192.
2. *Яковлев С.В., Ласков Ю.М.* Очистка сточных вод предприятий лёгкой промышленности. Москва: Стройиздат, 1972.
3. *Орлов В.А.* Озонирование воды. Москва: Стройиздат, 1984.
4. *Кульский Л.А.* Основы химии и технологии воды. Киев: «Наукова думка», 1991, с. 568.
5. *Вейцер Ю.И., Луценко Г.Н., Цветкова А.И., Тугушева Н.Ю.* Водоснабжение и санитарная техника, 1987, № 6, с. 6-8.

COMBINED METHOD FOR PURIFICATION OF INDUSTRIAL SEWAGE CONTAINING ORGANIC DYES

Ivan Kartsivadze, Genrieta Shanidze, Nino Kvirkvelia, Merab Panchvidze
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

Possibility for the use of ferric and ferrous sulfates as coagulating agents, for purification of industrial sewage, containing organic dye – “direct red – 2c”, has been established. Local natural coagulating agents (Ascana clay, Limestone) have been selected and the possibility of their use for purification of sewage was shown. An estimation of their efficiency was carried out in comparison with synthesized coagulating agents. High efficiency of the use of ozonization has been established for tertiary treatment of sewage from dyes.

КОМБИНИРОВАННАЯ ОЧИСТКА ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

И.Н.Карцивадзе, Г.В.Шанидзе, Н.М.Квирквелия, М.В.Панчвидзе
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе

РЕЗЮМЕ

Установлена возможность применения сульфатов двух- и трёхвалентного железа в качестве коагулянтов для очистки сточных вод, содержащих краситель «прямой красный – 2С». Подобраны местные природные коагулянты (глины Аскана, гашёная известь) и показана возможность их использования для очистки сточных вод от красителей. Приведена оценка их эффективности по сравнению с синтезированными коагулянтами. Установлена высокая эффективность применения процесса озонирования для доочистки сточных вод от красителей.



სპილენძ (II) იონების უმცველი ჩამდინარე წყლების იონმიმოცვლითი მეთოდით გაწმენდის ოპტიმალური პირობების დადგენა

მანანა მამარადაშვილი, რიმზეტ თუშურაშვილი, მერაბ ფანჩიძე

რაფიელ ავლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

საქართველოში არსებული გალვანური საამქროების და სხვა საწარმოების სპილენძ(II) – იონების შემცველი ჩამდინარე წყლების გასუფთავების საკითხი ძალზე აქტუალურია, ვინაიდან ამ საწარმოებიდან გამოსული წყალი დიდი რაოდენობით შეიცავს აღნიშნულ იონებს.

ჩამდინარე წყლების გასუფთავებისათვის ჩვენს მიერ აღრე გამოყენებული რადიაციულ – ქიმიური და რეაგენტული მეთოდები ხასიათდებათ რიგი ნაკლოვანებებით, როგორცაა ენერჯის და ნედლეულის დიდი ხარჯი, ქიმიური რეაქტივებით გაჭურჭყიანება და სხვა [1].

ცნობილია სინთეზური იონმიმოცვლითი ფისების გამოყენება მძიმე მეტალებით დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გასუფთავებისათვის. უნდა აღინიშნოს, რომ იონმიმოცვლითი მეთოდი გამოსადეგია წყალხსნარებიდან მთელ რიგ ლითონთა იონების გამოსაყოფად [2].

წარმოდგენილი ნაშრომის მიზანს შეადგენდა გალვანური საამქროებისა და სხვა საწარმოებიდან გამოსული სპილენძ(II) – იონების შემცველი ჩამდინარე წყლების გასუფთავება ამ იონებისაგან.

ამ მიზნით მოდელურ სპილენძ(II) – იონების შემცველ წყალხსნარებში გამოყენებული იქნა იონმიმოცვლითი ფისები.

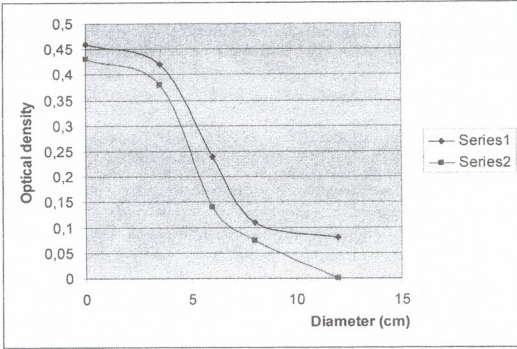
სპილენძ(II)–იონების კონცენტრაცია ისაზღვრებოდა სპექტროფოტომეტრ “სპექტრომომ” –ის, CF-14 და ფოტოკოლორიმეტრების KFK-2 და KFK-3 გამოყენებით.

სპილენძ(II)–იონების გამოყოფის ოპტიმიზაციის მიზნით შესწავლილი იქნა პროცესის ჩატარების სხვადასხვა პირობები: ცენტრიფუგირება, სანჯღრეველას გამოყენება, ჭურჭლის გეომეტრიული ფორმისა და ზომის გავლენა. მოდელურ სისტემებზე ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ სპილენძ(II) –იონების კათიონიტ KY-23 სრულ აღსორბციაზე გავლენას ახდენს ჭურჭლის ზომა. კერძოდ, ჭურჭლის ფსკერის დიამეტრის $d=2$ სმ და სანჯღრეველას გამოყენების შემთხვევაში 15 წუთის განმავლობაში აღსორბციის სიდიდე მხოლოდ 0,1%-ია, მაშინ როცა იმავე დროში ჭურჭლის ფსკერის დიამეტრის 12 სმ-მდე გაზრდა იწვევს პროცესის ბოლომდე მიყვანას (100%) (ნახაზი 1).

ნახ. 2-ზე მოტანილი მონაცემები გვიჩვენებს, რომ აღსორბციაზე დიდ გავლენას ახდენს პროცესის ჩატარების პირობები. ასე მაგალითად, მხოლოდ აღსორბენტის დამატების შემთხვევაში პროცესი 180 წთ-ში ზორციელდება 40%-ით, აღსორბენტის დამატებისა და სანჯღრეველას გამოყენებით იმავე დროში 88%-ით, ხოლო ცენტრიფუგირების შემთხვევაში- 100%-ით.

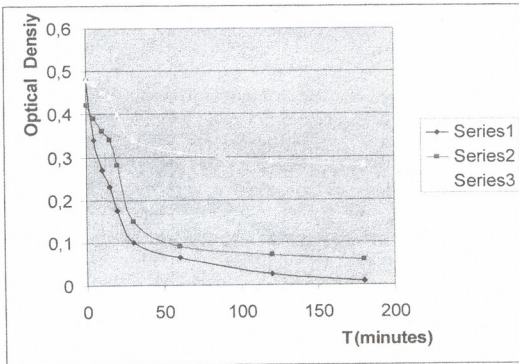
ნახაზების 1 და 2 მონაცემები გვიჩვენებს, რომ სპილენძ(II)–იონების აღსორბცია კათიონიტ KY-23-ზე მიმდინარეობს რაოდენობრივად (ნახაზი 1.2, ნახაზი 2.3).

იონმიმოცვლითი ფისების სამრეწველო გამოყენების ეკოლოგიური სისუფთავე და ეკონომიურობა განისაზღვრება ნამუშევარი ფისების მრავალჯერადი გამოყენების შესაძლებლობით.



ნახ. 1. სისტემა Cu – KY-23 1:11 (გრანულირებული)

- 1 – ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება ჭურჭლის ფსკერის დიამეტრზე (პროცესის ჩატარების დრო 5 წთ)
- 2 – ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება დამოკიდებულება ჭურჭლის ფსკერის დიამეტრზე (პროცესის ჩატარების დრო 15 წთ)

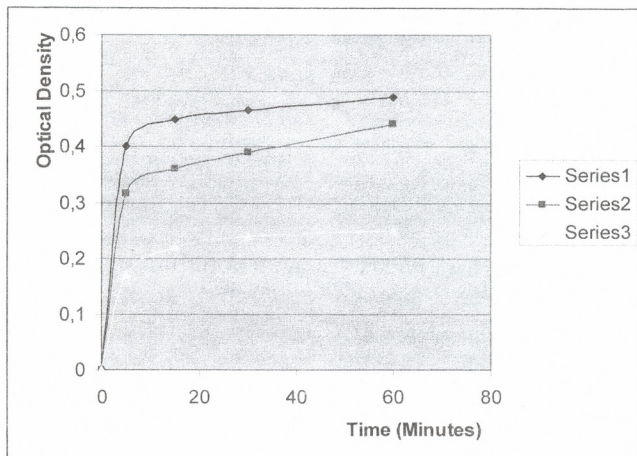


ნახ. 2. სისტემა Cu – KY-23 1:11 (გრანულირებული)

- 1 – მორევის გარეშე, 2 – მორევით, 3 – ცენტრიფუგირებით

სპილენძ (II) – იონების ადსორბციის შემდეგ კათიონიტ KY-23-ზე სამუშაო მიმართული იქნა გამოყენებული კათიონიტის რეგენერაციაზე, რაც შესაძლებელია სხვადასხვა ქიმიური რეაგენტის გამოყენებით (რეაგენტული რეგენერაცია). ჩვენს მიერ მოსინჯულია კათიონიტ KY-23-ის მრავალჯერადი გამოყენების შესაძლებლობა რეაგენტ ტრილონ-B-ს საშუალებით [3], რომელიც სპილენძ(II)-იონებთან წარმოქმნის მყარ კომპლექსურ ანიონს – $Cu[edta]^{2-}$ [4].

მიღებული მონაცემები გვიჩვენებს, რომ სპილენძ(II)–იონების რეგენერაცია კათიონიტ KY-23–დან მიმდინარეობს სრულად, სანჯღრეველას გამოყენებით (ნახაზი 3.1), მაშინ როცა იგივე პროცესს მხოლოდ რეაგენტის დამატებით და სანჯღრეველას გამოყენების გარეშე სჭირდება რამოდენიმე დღე.



ნახ. 3. სისტემა Cu – KY-23 1:11 (გრანულირებული)

1 – სანჯღრეველას გამოყენებით, 2 – ცენტრიფუგირებით, 3 – მორევის გარეშე

ამრიგად, ჩატარებული კვლევები გვაძლევს საფუძველს დავადგინოთ სპილენძ (II) იონების აღსორბციის ოპტიმალური პირობები: $\text{pH} \approx 8$, სპილენძ (II) იონების და კათიონიტ KY-23-ის წონითი თანაფარდობა 1:11, ჭურჭლის ფსკერის დიამეტრი $d = 12$ სმ და სანჯღრეველას გამოყენება (ნახ 1.2). რეგენერაციის დროს სპილენძ (II) იონებსა და კომპლექსონს შორის ოპტიმალური წონითი თანაფარდობა შეადგენს 1 : 5,5, შესაბამისად.

მიღებული შედეგები გვიჩვენებს კათიონიტ KY-23 გამოყენების მაღალ ეფექტურობას სპილენძ(II) იონების შემცველი ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Тушурაშвили Р.Г., Чикваидзе Н.М., Панчвиძე М.В., Асланишвили Н.А.* Известия АН Грузии, сер. хим., 1997, т. 23, № 1-4, с. 56–59.
2. *Ермоленко И.Н., Буглов Е.Д., Довгалев С.И.* Известия АН БССР. сер. хим., 1966, №4, с. 127–129.
3. *Тушурაშвили Р.Г., Чикваидзе Н.М., Мамардашвили М.И., Асланишвили Н.А.* Известия АН Грузии, сер.хим., 2007, т. 33, № 1, с. 14–16.
4. *Короткина Л.Г., Баев Ф.Г.* ЖПХ, 1967, т.40, №7, с. 1626–1628.



DETERMINATION OF OPTIMAL CONDITIONS FOR ION EXCHANGE PURIFICATION OF SEWAGE, CONTAINING COPPER (II) IONS

Manana Mamaradashvili, Rimzet Tushurashvili, Merab Panchvidze
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

The possibility of the purification of copper (II) containing sewage by use of cationite KY-23 and of the determination of optimal conditions has been studied. The effect of centrifugalizing, agitation, geometric shape and size of the vessel on the process efficiency was investigated for its optimization. The possibility of the regeneration of ion – exchange resin by reactant – Trilon – B was shown, providing repeated use of cationite KY-23.

УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ИОННООБМЕННОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ИОНЫ МЕДИ (II)

М.И.Мамардашвили, Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе

РЕЗЮМЕ

Изучена возможность очистки медьсодержащих сточных вод с помощью катионита КУ–23, установлены оптимальные условия очистки. Исследовано влияние центрифугирования, встряхивания, геометрической формы и размера сосуда на эффективность процесса с целью его оптимизации. Показана возможность регенерации ионнообменной смолы реагентом трилон–Б, что обеспечивает многократное использование катионита КУ–23.

ВЛИЯНИЕ ЛОМОНТИТА НА СОРБЦИЮ ТОКСИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ (Cs, Sr) В НЕКОТОРЫХ ПОЧВАХ ВОСТОЧНОЙ ГРУЗИИ

С.Л.Уротадзе, Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, Л.К.Джапаридзе, Е.Ш.Салуквадзе, Ц.С.Габелия, Л.Д.Кашия

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

Урожайность сельскохозяйственных культур в основном определяется интенсивностью применения минеральных удобрений, хотя их массовое использование имеет свои отрицательные стороны. При внесении удобрений в почву растениями усваивается только их часть (около 50%), остальное уносится дождевыми и грунтовыми водами, загрязняя окружающую среду. Ставится вопрос о выявлении возможности уменьшения доз минеральных удобрений, тем самым улучшения экосостояния окружающей среды с сохранением высокой урожайности.

Следует отметить, что в большинстве развитых стран в растениеводстве применяют природные алюмосиликаты – цеолиты (клиноптилолит, филлипсит, шабазит) – как добавки к минеральным удобрениям [1]. Цеолиты способствуют кондиционированию почвы, оптимизации водного режима и воздухопроницаемости; положительно влияют на микробный пейзаж почвы. Наиболее благоприятно воздействие цеолитов проявляется на бедных и неплодородных почвах.

Высокая селективность природных цеолитов к крупным катионам щелочных, щелочноземельных и тяжелых металлов, позволяет использовать их для предохранения растений от попадания в них токсических (Sr, Cs) металлов [2]. Оседая в почве, эти металлы в значительном количестве переходят в растения, через них попадают в организмы животных и людей, в которых аккумулируются и отравляют их.

Известно, что высокая динамическая обменная емкость по ^{137}Sr и ^{90}Cs характерна для природного цеолита – клиноптилолита с высоким содержанием катионов кальция [3], однако для указанных целей возможно применение и других природных цеолитов.

Целью нашего исследования была изучение возможности применения природного цеолита – ломонтитсодержащего туфа с высоким содержанием катионов кальция (Грузия), для обогащения некоторых неплодородных почв восточной Грузии (Лагодехи, Качрети), относящихся, соответственно, к аллювиально-кислым и серым слабо насыщенным [4]. Объектами исследования служили образцы почв вышеупомянутых районов, а также ломонтитсодержащий туф грузинского месторождения [5]. Физико-химические свойства почв (природная влажность, удельный вес, капиллярная водоемкость, содержание растворимых органических и неорганических соединений в водной вытяжке, а также динамическая обменная емкость (ДОЕ) по отношению к стронцию) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические показатели почв

Образцы почв	Природная влажность, %	Удельный вес, г/см ³	Капиллярная водоемкость, %	Содержание в водной вытяжке			Динамическая обменная емкость (ДОЕ), мг.экв/г	
				рН	Общее содержание растворимых соединений, %			
					неорганические	органические		сумма
Качрети	7,50	1,09	37,7	7,70	1,93	0,02	1,95	1,3
Лагодехи	4,40	0,98	24,49	7,65	2,08	0,01	2,09	1,1

В эксперименте почвы обогащались мелкоразмельченным ломонтитом (Lau) в количестве 10, 20, 30 % от объема почвы. Образцы весом 100 г помещались в стеклянные цилиндрические колонки диаметром 8 см и высотой 24 см. Для определения сорбционной способности подготовленных образцов почв были использованы 0,25; 0,5 и 1 N растворы хлоридов стронция и цезия, которые при комнатной температуре пропускались (объемная скорость – V = 5 мл/мин) через сорбционные колонки; содержание катионов стронция и цезия в фильтратах определялось методом ионной



хроматографии. Полученные результаты представлены в таблице 2, где также приведены вычисленные значения динамической обменной емкости (ДОЕ) почв по отношению к указанным катионам.

Таблица 2. Количество сорбированных почвами катионов Cs и Sr и вычисленные значения динамической обменной емкости

Образцы почв	Количество сорбированных катионов, %		ДОЕ, мг.экв/г	
	Cs	Sr	Cs	Sr
Качрети – чистая почва (контрольная)	29,2	31,5	1,2	1,3
Почва + 10 % Lau	39,8	42,6	2,3	2,5
Почва + 20 % Lau	50,1	55,2	2,5	2,8
Почва + 30 % Lau	58,2	65,7	2,9	3,1
Лагодехი – чистая почва (контрольная)	27,1	30,1	1,02	1,1
Почва + 10 % Lau	37,2	38,9	2,0	2,3
Почва + 20 % Lau	46,5	52,4	2,3	2,6
Почва + 30 % Lau	55,4	62,5	2,5	2,9

Согласно полученным результатам, внесенный в почву ломонтит сохраняет высокую селективность по отношению к катионам Cs и Sr, следовательно – будет способствовать уменьшению миграции указанных в системе почва – растение.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н. Филizова Л.Д. Природные цеолиты, Москва: «Химия», 1985, 224 с.
2. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Нестеров Н., Лабутин В.Г. Природные цеолиты в сельском хозяйстве. Тбилиси: «Мецნიერება», 1997, с. 149.
3. Градев Г.Д. и др. Исследование в области обезвреживания жидких, твердых и газообразных радиоактивных отходов и дезактивация зараженных поверхностей. Материалы IV научно-технической конференции СЭВ. Москва: Атомиздат, 1978, с.125-134.
4. ურუშაძე თ. საქართველოს ნიადაგების რუკა (1:500000), თბილისი, კარტოგრაფიკა, 2000.
5. Уротадзе С.Л., Осипова Н.А., Квернадзе Т.К. Установление экспериментальных рядов селективности ломонтита относительно катионов щелочноземельных металлов и магния. GEN, Тбилиси, №3 2000, ст. 125-126.

ლომონტიტის გავლენა ტოქსიკური ელემენტების (Cs, Sr) სორბციაზე აღმოსავლეთ საქართველოს ზომიერ ნიადაგებში

სპარტაკ უროტაძე, თამარ კვერნაძე, ნანა ოსიპოვა, ლეილა ჯაფარიძე, ეთერ სალუკვაძე, ციალა გაბელია, ლეილა კაშია

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
რეზიუმე

შესწავლილია ბუნებრივი ცეოლით-ლომონტიტით გამდიდრებული აღმოსავლეთ საქართველოს (ლაგოდეხი, კაჭრეთი) ნიადაგების შეკვების უნარი ტოქსიკური ელემენტების Cs და Sr-ის კათიონების მიმართ. დადგენილია, რომ ნიადაგში შეტანილი ლომონტიტი ინარჩუნებს მაღალ იონიშორცვლით უნარიანობას და გამდიდრებულ ნიადაგებში გამოიწვევს აღნიშნული კათიონების მიგრაციის შემცირებას სისტემაში ნიადაგი – მცენარე.

INFLUENCE OF LAUMONTITE ON SORPTION OF TOXIC ELEMENTS (CS, SR) BY SOILS OF EASTERN GEORGIA

Spartak Urotadze, Tamar Kvernadze, Nana Osipova, Leila Japaridze, Eter Salukvadze, Tsiala Gabelia, Leila Kashia
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Sorption properties of soils from the regions of Eastern Georgia (Lagodekhi, Kachreti), enriched by natural zeolite Laumontite, have been studied towards Cs and Sr cations. It is shown that Laumontite remains high ion exchange capacity and its introduction into the soil can cause diminution of migration of Cs and Sr cations in the system soil – plant.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПУТЕЙ ТРАНСФОРМАЦИИ БЕНЗИМИДАЗОЛЬНЫХ ФУНГИЦИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ

М.Ш.Джапаридзе, З.А.Кураташвили, И.Г.Абдушелишвили, Б.С.Церетели

Грузинский государственный сельскохозяйственный университет

Бензимидазольные фунгициды широко используются при защите винограда от болезней.

Первым, весьма эффективным препаратом, производным 2-аминобензимидазола, оказался метиловый эфир 1-(бутилкарбамоил)-бензимидазол-2-карбаминовой кислоты или беномил. В водных растворах беномил быстро гидролизуетсся с образованием метилового эфира бензимидазол-2-карбаминовой кислоты или карбендазима; поэтому предполагают, что фунгитоксическая активность беномила частично, а возможно и целиком, связана с образованием этого продукта, устойчивого к распаду [1].

Карбендазим, кроме бензимидазолей, определяет физиологическую активность еще двух фунгицидов – тиффаната и метилтифаната. Эти фунгициды, в виде защитных и лечебных препаратов системного действия, используются против грибковых заболеваний фруктов и овощей [2].

В живых организмах карбендазим претерпевает превращение с различной интенсивностью. Вместе с тем, надо отметить, что в литературе данных о его непосредственном превращении в микроорганизмах мы не смогли обнаружить, хотя спектр фунгитоксической активности карбендазима достаточно хорошо изучен [1].

При обработке плодов фунгицидами большая часть их липофильных молекул адсорбируется на кутикуле и постепенно растворяется в ее воске. Такой препарат и продукты его превращения практически не смываются дождем, поэтому в определенной концентрации сохраняются в плоде.

В начальном этапе переработки винограда фунгициды и продукты их превращения растворяются в виноградном соке и принимают участие в процессе алкогольного брожения, при котором должна происходить микробиологическая трансформация фунгицидных остатков, что обуславливает их полную детоксикацию путем окисления углеродного скелета до углекислого газа.

Цель настоящей работы – выявление возможностей микробиологической трансформации бензимидазольных фунгицидных препаратов. Для решения этой задачи необходим препарат с меченым радиоактивным углеродом, так как эти исследования учитывают одновременный анализ не только исходного фунгицида, но и продуктов его превращения. С этой целью в эксперименте использовали меченый углеродом (^{14}C) карбендазим, удельной радиоактивности 36 мегабеккерель на 1 г.

Алкогольное брожение проводили с помощью чистой культуры дрожжей *Saccharomyces vini* var. *Kakhuri-42*, *Saccharomyces oviformis* var. *GIV-50* и *Saccharomyces cerevisiae* IOC B-2000.

В виноградный сок из Ркацители (среда брожения), предварительно очищенный центрифугированием (2000 об/мин в течение 10 мин.) и стерилизованный при 112°C (1,5 атм в течение 40 мин.), вносили 2 % чистой культуры дрожжей. Брожение проходило при $25-27^{\circ}\text{C}$. На третий день по 3 см³ бродящей массы помещали в респирометры аппарата Варбурга; в центральный стакан респирометра добавляли 0,6 см³ 20%-ного раствора КОН вместе с фильтровальной бумагой, а в соседние стаканы – по 1 см³ истинного раствора фунгицида (2,5 мг/дм³) или его микросуспензии в воде (50 мг/дм³) и чистую воду

(контроль). Инкубацию проводили в течение 4 ч при 30⁰С и частоте 80 колебаний в минуту. Измеряли поглощение кислорода и радиоактивность выделившегося углекислого газа.

Продукты превращения фунгицида определяли тонкослойной хроматографией и последующей автордиографией [3-4].

Согласно полученным данным, 2,5 мг/дм³ фунгицида во всех случаях в малой степени стимулирует поглощение кислорода (таблица 1).

Tab. 1. Распределение радиоактивности в продуктах брожения

Вариант опыта	Поглощенный кислород, %	Радиоактивность		
		Дрожжи	Вино	Сок
<i>S. vini var Kakhuri-42</i>	100	-	-	-
Ркацитელი + 2,5 мг/дм ³ фунгицида	102	9,2	90,1	0,7
Ркацитელი + 50 мг/дм ³ фунгицида	68	43,6	56,3	>0,1
<i>S. oviformis var. GIV-50</i>	100	-	-	-
Ркацитელი + 2,5 мг/дм ³ фунгицида	104	8,7	90,5	0,8
Ркацитელი + 50 мг/дм ³ фунгицида	66	41,5	58,4	>0,1
<i>S. cerevisiae IOC B-200</i>	100	-	-	-
Ркацитელი + 2,5 мг/дм ³ фунгицида	105	8,8	90,4	0,8
Ркацитელი + 50 мг/дм ³ фунгицида	65	41,7	58,2	>0,1

Надо отметить, что такая концентрация фунгицида соответствует насыщенному водному раствору при данной температуре (30⁰С) и находится в пределах реально используемых в виноградарстве концентраций. Высокую концентрацию фунгицида использовали в виде суспензии в воде, хотя после ее внесения в среду брожения при непрерывном всрыхивании растворимость фунгицида значительно повышалась. К тому же оказалось, что высокая концентрация фунгицида (50 мг/дм³) значительно ингибирует процесс поглощения кислорода.

Такое влияние фунгицида на дыхание дрожжей отражает физиологические изменения, вызываемые этим фунгицидом [1].

При введении меченого радиоактивным углеродом субстрата выделение радиоактивного углекислого газа является непосредственным показателем микробиологического окисления (биотное превращение) этого субстрата. Следовательно, можно сказать, что углеислый газ, выделенный вследствие окисления молекул фунгицида – результат микробиологической трансформации: даже при низкой концентрации фунгицид усваивается дрожжами только в незначительном количестве (окисленный до углекислого газа меченый углерод составляет всего 0,7-0,8 % его общего количества, находящегося в среде брожения).

При повышении концентрации карбеназида в среде брожения, вследствие его токсического влияния, количество окисленных до углекислого газа молекул резко падает (меньше 0,1 % общего количества меченого углерода).

Оболочка клетки дрожжей (цитоплазменная мембрана), охватывающая протоплазму клетки и представляющая для нее осмотический барьер, состоит из белок-полисахаридных и липидных молекул. Естественно, что на такой липофильной поверхности интенсивно адсорбируется не только исходный сильно гидрофобный фунгицид, характеризующийся низкой растворимостью в воде, но и продукты его превращения. Действительно, по нашим данным, приблизительно 40-45 % внесенного в ферментативную среду меченого углерода адсорбируется дрожжами. Здесь надо учесть то обстоятельство, что вместе с массой дрожжей осаждается основное количество фунгицида, внесенного в виде суспензии (в случае использования истинного раствора низкой концентрации, количество радиоактивного углерода включенного в биомассу дрожжей не превышает 10 % общего количества).



Типичную картину распределения меченого углерода фунгицида между продуктами алкогольного брожения дают эксперименты с использованием истинного раствора фунгицида, так как в этом случае погрешность, вызванная осаждением фунгицида из микросуспензии исключается: вследствие алкогольного брожения в среднем 90 % фунгицида и находящихся в среде брожения продуктов его превращения переходят в вино. В зависимости от включения карбендазима и продукта его превращения в продуктах алкогольного брожения существенной разницы не отмечено.

Исходя из полученных данных, можно сказать, что параметры брожения, производимые испытываемыми штаммами дрожжей, совпадают между собой.

Анализ растворимой фракции среды брожения показывает, что в ней представлены соответствующий фунгицид и продукты его превращения (таблица 2).

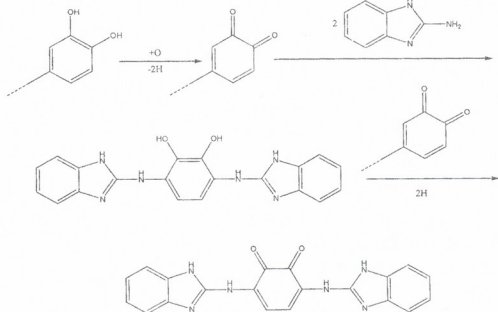
Tab. 2. Продукты превращения фунгицида

Варианты опыта	Меченый фунгицид и продукт его превращения в процессе брожения, %	
	карбендазим	2-аминобензимидаazole
Ркацители + <i>S. vini</i> + 2,5 мг/дм ³ фунгицида	94	6
Ркацители + <i>S. oviformis</i> + 2,5 мг/дм ³ фунгицида	93	7
Ркацители + <i>S. cerevisiae</i> + 2,5 мг/дм ³ фунгицида	91	9

Из продуктов превращения фунгицида идентифицирован 2-аминобензимидаazole, который образуется в среде брожения при использовании всех штаммов дрожжей и является результатом абиотного превращения фунгицида [5]. Обращает на себя внимание, что в процессе нашего эксперимента (слабокислая среда) после 4 часов инкубации в среде брожения остаются значительное количество исходного фунгицида (90-95 %). Остальная часть радиоактивности приходится на продукт превращения карбендазима – 2-аминобензимидаazole.

Полученные результаты показывают, что в процессе алкогольного брожения абиотное превращение исследуемого фунгицида протекает достаточно высокой скоростью.

Согласно нашим данным, микробиологическая трансформация бензимидазольных фунгицидных препаратов в условиях алкогольного брожения не является активной: в основном имеют место процессы окислительного превращения по механизму хинон-аминокислотного взаимодействия [6], предположительного по схеме:



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Умаров А.А. Бензимидазолы, их регуляторные свойства и функции. Ташкент: «Фан», 1990, 132 с.
2. Справочник по пестицидам. Гигиена применения и токсикология. (Ред. Павлов А.В.). Киев: «Урожай», 1986, 351 с.
3. Робертс Т. Радиохроматография. Москва: «Мир», 1981, с. 75-131
4. Sanchez-Rasero F., Romero T.E., Dios C.G. Determination of Carbendazim in the Presence of Some Soil Constituents. J. Chromatography, 1991, v. 538, №2, p. 480-483.
5. Ugrekhelidze Sh., Tsereteli B., Bochoridze L. Effect of Zineb and Carbendazim on the Alcoholic Fermentation. Bull. Georg. Acad. of Sci., 1997, v. 155, №1, p. 123-125.
6. Церетели Б.С., Стуруа З.Ш., Чхარтишвили Н.Н. Взаимодействие конденсированного танина с аминокислотами. Виноград и вино России, 1998, № 3, с. 43-44.

ბენზიმიდაზოლური ფუნგიციდური პრეპარატების ტრანსფორმაციის გზების შესწავლა

მურმან ჯაფარიძე, ზიგფრიდ კურატაშვილი, ინგა აბდუშელიშვილი, ბენედიქტე წერეთელი
საქართველოს სახელმწიფო სასოფლო სამეურნეო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ნაშრომში განხილულია ბენზიმიდაზოლური ფუნგიციდური პრეპარატების ტრანსფორმაციის შესაძლო გზები საფუარის სხვადასხვა წმინდა კულტურებით გამოწვეულ ალკოჰოლური დუღილის პროცესში. დადგენილია, რომ ფუნგიციდის ნებისმიერი კონცენტრაციის შემთხვევაში მისი ძლიერი ტოქსიკურობის გამო, ნახშირორჟანგში ნიშანდებული ნახშირბადის შემცველობა ძლიერ დაბალია, რაც მიუთითებს ფუნგიციდის მიკრობიოლოგიური ტრანსფორმაციის უმნიშვნელო მიმდინარეობას. გარდაუქმნელი ფუნგიციდის გარკვეული რაოდენობა ადსორბირდება საფუარებით და გადადის ლექში, ხოლო გარკვეული ნაწილი რჩება ღვინოში, რომელიც განიცდის ძირითადად აბიოტურ ტრანსფორმაციას.

RESEARCH OF TRANSFORMATION WAYS OF BENZIMIDAZOLE FUNGICIDE PREPARATIONS

Murman Japaridze, Zigfrid Kuratashvili, Inga Abdushelishvili, Benedikt Tsereteli
Georgian Agricultural State University

SUMMARY

Ways of transformation of benzimidazole fungicide preparations in the alcoholic fermentation process caused by the different pure cultures of yeasts are described in this contribution. It is detected that because of high toxicity of fungicide at its any concentration, amount of labeled carbon in CO₂ is very low, this fact indicates that the process of fungicide microbiological transformation is very insignificant. One part of untreated fungicide is absorbed by yeasts and precipitated, another part remains in wine and mainly undergoes abiotic transformation.



ძიმიური ტიპნოლოგია

ატმოსფეროს მატეოროლოგიური მახასიათებლების გავლენა
საკონსტრუქციო მასალების კოროზიაზე

ღია აზვლედინი, დალი რამაზაშვილი, ირინე ლორთქიფანიძე, ეთერ გოზალიშვილი,
მანანა მიქაბერიძე

ფერდინანდ თავაძის მეტალორგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ჩვენს მიზანს შეადგენდა დაგვედინა, როგორ მოქმედებდა გარკვეული საკონსტრუქციო მასალების ატმოსფერულ კოროზიაზე ტროპიკული და ნოტიო სუბტროპიკული ჰავა. გამოსაკვლევად არჩეული იყო ფ.თავაძის ინსტიტუტში შექმნილი ქრომმანგანუმისა და ქრომნიკელმანგანუმის უჟანგავი ფოლადები. მათი ჩამონათვალი და მექანიკური თვისებები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. ქრომმანგანუმისა და ქრომნიკელმანგანუმის უჟანგავი ფოლადების მექანიკური თვისებები

ასალა	დენადობის ზღვარი თი,2 მპა	სიმტკიცის ზღვარი თხ, მპა	სიბლანტე, დ, ჯ/სმ ²	თერმული დამუშავების სახე
07X13AΓ20-4C-46 უჟანგავი, ქრომმანგანუმისანი აუსტენიტური ფოლადი	350	675	320	წროთობა 970-1000°C ჰაერზე ან წყალში
07X13H4AΓ20-4C-52 უჟანგავი, ქრომნიკელმანგანუმისანი, აუსტენიტური ფოლადი	340	650	350	წროთობა 970-1000°C ჰაერზე ან წყალში
06X6Γ15C4-4C-60 უჟანგავი, ეკონომიურად ლევირებული, აუსტენიტური ფოლადი	450	800	260	თერმული დამუშავების გარეშე
08X25Γ15C ქრომმანგანუმისანი ფოლადი	510	580		

ცდები ბუნებრივ პირობებში ტარდებოდა პარალელურად კუბის რესპუბლიკის ქ. ჰავანას მახლობლად მდებარე „ბალია ვირიატოს“ და ქ. ბათუმის ატმოსფერულ სადგურებზე სამი წლის განმავლობაში.

კუბის რესპუბლიკის ზღვისპირა სადგურზე ქ. ჰავანასთან, სადაც ჰავა ტროპიკულია, იანვრის საშუალო ტემპერატურა 22,5°C, აგვისტოსი - 27,8°C; ნალექის წლიური რაოდენობა ~1300 მმ-ია. ზღვისპირა რაიონების ატმოსფერო შემოდგომაზე და ზამთარში უფრო აგრესიულია, რამდენადაც ჰაერის მასების მძლავრ მოძობას ატმოსფეროში თან მიყვება ზღვის წყლის მტვრად ქცეული ნაწილაკები, რომლებიც შეიცავენ ზღვის მარილებს და ლითონის ზედაპირზე მოხვედრისას იქცევიან კოროზიის გამომწვევად.

ბათუმი და მისი შემოგარენი კლიმატური პარამეტრებით ნოტიო სუბტროპიკულ ჰავას განეკუთვნება. მისი კლიმატის ფორმირებას სამი ფაქტორი განაპირობებს: კავკასიონის

მდებარეობა, შავი ზღვის სითბური ბალანსი და კოლხიდის დაბლობის რელიეფური პირობები. აქ დიდი რაოდენობითაა ნალექი 2500-3000 მმ. წელიწადში. საშუალო წლიური ტემპერატურა 14°C-ია, ჰაერის საშუალო ფარდობითი ტენიანობა 77%. მნიშვნელოვანია მზის ნათების ხანგრძლივობაც, იგი ყველაზე მაღალ სიდიდეს აღწევს ივნისში-230 სთ. თვეში.

ატმოსფერულ სადგურებზე ბათუმსა და ჰავანაში მუდმივად ხდებოდა ჰაერის ტემპერატურის, ნალექის ხანგრძლივობის და მისი რაოდენობის აღრიცხვა, ქარის სიძლიერის, მზის ნათების ხანგრძლივობის და ინტენსივობის განსაზღვრა. აგრეთვე ტარდებოდა მტვრის ანალიზი. SO₄-ის და Cl-იონების რაოდენობა ჰაერში განისაზღვრებოდა აბსორბციული მეთოდით ორ კვირაში ერთხელ.

ნიმუშების გამოსაცდელი სტენდები განლაგებული იყო ღია მოედანზე, სადაც არ იყო მცენარეები, რომლებიც შეაკავებდნენ მზის სხივებს.

გამოსაცდელი ნიმუშის (ფოლადის ფირფიტის) სტენდზე განლაგების ორიენტაცია გავლენას ახდენს კოროზიის სიჩქარეზე, რამდენადაც ნიმუშის მდებარეობაზეა დამოკიდებული მის ზედაპირზე მოხვედრილი ნესტის და ჰაერის მავნე მინარევების რაოდენობა. მინარევები, რომლებიც არ შეიდანა ჰაერის შემადგენლობაში (SO₂, SO₃, H₂S, NH₃Cl₂, HCl) ლითონის ზედაპირის ნესტის ფენაში მოხვედრისას ზრდიან მის ელექტროკამტარობას და კოროზიის პროდუქტების ჰიგროსკოპულობას, მოქმედებენ როგორც დეპასიტატორები ან კომპლექსწარმოქმნელები. მყარი ნაწილაკები, რომლებიც ჰაერიდან ზვდებიან ლითონის ზედაპირზე შეიძლება იქცნენ კოროზიის გამომწვევად, მაგალითად NaCl, Na₂SO₄.

ჩვენს მიერ ატმოსფერულ სტენდებზე განლაგებული ნიმუშები ორიენტირებული იყო სამხრეთისაკენ, პორიზონტის მიმართ 45° კუთხის დახრილობით, ნიმუშის “ზურგის” მხარე მიმართული იყო ზღვისკენ. ნიმუშები ერთმანეთთან შეხებაში არ იყო.

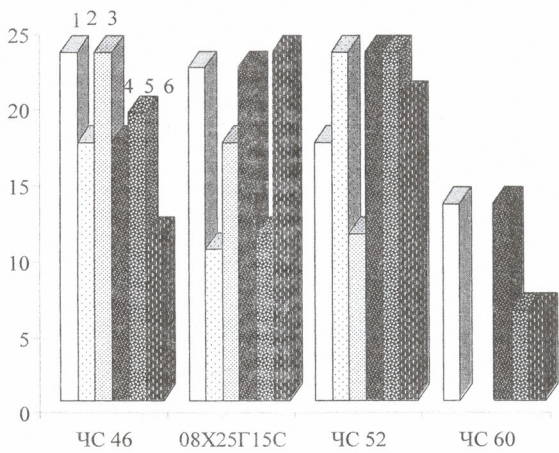
ბათუმის ატმოსფერულ სადგურზე გამოცდილმა ნიმუშებმა, რომლებიც სამი წლის განმავლობაში იყო ექსპონირებული, გამოავლინა ამ ნიმუშების მაღალი კოროზიული მედეგობა. ვიზუალურად ყველა ნიმუშს ჰქონდა შენარჩუნებული პირვანდელი სახე; არ ჰქონდათ დაკარგული ლითონური ბზინვარება და მათ ზედაპირზე არ აღინიშნებოდა კოროზიის არავითარი ნიშნები, ნიმუშებს არ ჰქონდა წონითი დანაკარგები.

ქ. ჰავანის ატმოსფერულ სადგურზე ჩატარებული პარალელური გამოცდები მნიშვნელოვნად განსხვავდება ბათუმში მიღებული შედეგებისაგან. აქ უკვე პირველივე თვიდან დაიწყო ნიმუშებზე კოროზიის პროცესი. ექვსი თვის შემდეგ კოროზიას განიცდიდა ფოლად 4C 46-ის 80%, ფოლად 4C 52-ის 40%, ფოლად 4C 60-ის 25%, ფოლად 08X25 Γ15-ის 60%. უფრო მეტად განიცდიდა კოროზიას ნიმუშების ზღვისკენ მიმართული მხარე.

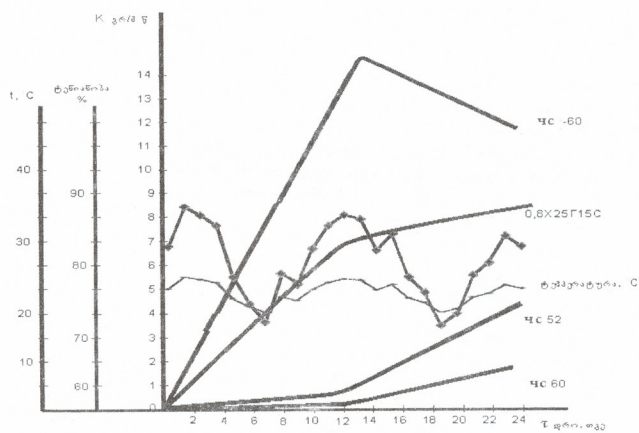
12 თვის ექსპონიციის შემდეგ ფოლადების ზედაპირი დაფარული იყო მკვრივი ღია ყავისფერი ფურჩით, ზოგან უფრო მუქი ლაქებით. კოროზიის პროდუქტების მოცილების შემდეგ გამოჩნდა წერტილოვანი დაზიანებები- პიტინგები. გამოცდილი ფოლადებიდან მხოლოდ ფოლადი 4C 60 არ იყო დაფარული კოროზიის პროდუქტებით. ამ ფოლადის ნიმუშების 45% განიცდიდა თანაბარზომიერ კოროზიას. ნიმუშებს ნაწილობრივ ჰქონდათ დაკარგული ლითონური ბზინვა. გაწმენდის შემდეგ არ გამოვლინდა პიტინგები.

ფოლადების მდგრადობის შესაფასებლად იზომებოდა ნიმუშის ზედაპირზე პიტინგის სიხშირე, პიტინგის სიღრმე, კოროზიით დაზიანებული ზედაპირის % და კოროზიული შრის სისქე, კოროზიის სიჩქარე K, გრ/მ² წელიწადში. ფოლადების მდგრადობაზე ვიზუალური დაკვირვების შედეგები ასახულია ნახაზზე 1.

ფოლადი 4C 60 12 თვის ექსპონიციის შემდეგ პიტინგურ კოროზიას არ განიცდიდა. 24 თვის შემდეგ კი ზედაპირის 80% დაფარა ლაქებით და 1-2 მმ დიამეტრის წერტილებით. ზედაპირზე წარმოქმნილი თხელი ფურჩი იყო ღია ყავისფერი, თითქმის გამჭვირვალე, კოროზია მიმდინარეობდა არათანაბრად. ამ ფოლადის ნიმუშებზე ყველაზე ნაკლებად მიმდინარეობდა კოროზიის პროცესი, თუმცა ცალკეულ ღრმა პიტინგები მაინც არსებობდა.



ნახ. 1. ფოლადების კოროზიული რღვევის საშუალო მაჩვენებლების დიაგრამა პირობით ერთეულებში 12 (1-3) და 24 (4-6) თვის ექსპოზიციის შემდეგ: 1,4 – კოროზიული შრის სისქე; 2,5 – პიტინგის სიხშირე; 3,6 – პიტინგის სიღრმე



ნახ. 2. ჰაერის ტემპერატურის და ტენიანობის გავლენა ფოლადების კოროზიის სიჩქარეზე

ნახაზზე 2 მოცემულია ატმოსფერულ კოროზიაზე ლითონების გამოცდის შედეგები ჰაერის ტემპერატურის და ფარდობითი ტენიანობის გათვალისწინებით.

24 თვიანი მონაცემებით ფოლად 4C 46-სთვის საწყის ეტაპზე კოროზიის სიჩქარე იზრდებოდა, შემდეგ კი პროცესი ნელდებოდა და მცირდებოდა 1,3-ჯერ.

ეს შეიძლება აიხსნას კოროზიის პროდუქტების დაგროვებით და მზის რადიაციის გავლენის გამო მათი შემჭიდროვებით. ცნობილია, რომ ლითონზე კარგად შეჭიდული კოროზიის პროდუქტები მეტ-ნაკლებად დამცავ მოქმედებას ახდენენ და დროთა განმავლობაში ამცირებენ კოროზიის სიჩქარეს. დანარჩენ ფოლადებზე ეს პროცესი არ შეინიშნებოდა. პირიქით, ექსპოზიციის დროის გაზრდით იზრდებოდა ფოლადების კოროზიის სიჩქარეც.

მდგრადი ლითონებისთვის კოროზიულ არესთან გარკვეული ურთიერთქმედების შემდეგ სწრაფად ხდება ლითონის ზედაპირის გარდაქმნა და მთავრდება ერთი ან რამდენიმე მოლეკულური ზედაპირული დამცავი ფენის წარმოქმნით, რომელიც მაღალი რაოდენობით შეიცავს მდგრად მალევირებელ კომპონენტს Ni, Si და სხვა. შედარებით ნაკლებად მდგრად ლითონებში ზედაპირული დამცავი ფენის წარმოქმნის პერიოდი შეიძლება დიდხანს გაგრძელდეს და გამოიწვიოს ზედაპირის ღრმა ცვლილებები. წარმოიქმნას სახეშეცვლილი სქელი ფენები, რომელთაც არ ექნებათ კარგი დამცავი თვისებები. ამით შეიძლება აიხსნას ფოლად 4C 52 და 08X25F15C-ზე კოროზიული პროცესის ზრდა.

ქრომანმანუშიანი შენადნობების შემთხვევაში ატმოსფერული კოროზიის სიჩქარე ყოველთვის არ არის პირდაპირდამოკიდებულაში მალევირებელი ელემენტების კონცენტრაციასთან [2]. ფოლადი 08X25F15C, რომელიც 25% ქრომს და 15% მანგანუმს შეიცავს, ამჟღავნებს ნ-ჯერ ნაკლებ მდგრადობას, ვიდრე ფოლადი 4C-60 (მისი კოროზიის სიჩქარე 24 თვის გამოცდის შემდეგ 1.4 გ/მ²წელი), რომელიც 19%-ით ნაკლებ ქრომს შეიცავს და 15% მანგანუმს, თუმცა 4C-60-ის უკეთესი მდგრადობა შეიძლება მასში 4% სილიციუმის შემცველობით აიხსნას.

ნებისმიერი შენადნობის კოროზიული მედეგობა ატმოსფეროში ბევრადაა დამოკიდებული მალევირებელი ელემენტების სწორი შერჩევისა და მათი პროცენტული თანაფარდობისაგან, აგრეთვე მოცემული რაიონის კლიმატური თავისებურებისა და ჰაერის დაბინძურების ხარისხისაგან. მეტად მნიშვნელოვანია ჰაერის ნაკადების მოძრაობის სიჩქარე და მიმართულება. ქარის სიჩქარე ხელს უწყობს ჰაერში ქლორ-იონების კონცენტრაციის მატებას, რაც კოროზიის სიჩქარის ზრდაში გამოიხატება. ნიმუშების ის მხარე, რომელიც ზღვისკენაა მიმართული, საიდანაც ძირითადად მოემართება ზღვის მარილებით გაჯერებული ჰაერის ნაკადი, განიცდის უფრო ინტენსიურ კოროზიას.

36 თვის ექსპოზიციის შემდეგ გამოტანილ იქნა დასკვნა, რომ გამოცდილი ფოლადებიდან, შედარებით ნაკლებად განიცდის კოროზიას ფოლადი 4C-60. ამ ფოლადის ნიმუშების 20% ინარჩუნებს ლითონურ ბზინვარებას, ზღვის მხარეს მიმართულ ზედაპირზე კი ხდება კოროზიის პროდუქტების დაგროვება. ფოლად 4C-52-ის 10% არ განიცდის კოროზიის, ხოლო რაც შეეხება ფოლად 4C-46 და 08X25F15C, მათი კოროზიისადმი მდგრადობა მოცემულ პირობებში დაბალია, კოროზიის არ განიცდის ზედაპირის მხოლოდ 2-3%.

ზღვისპირა ატმოსფეროში კოროზიაზე მოქმედი ძირითადი ფაქტორებია ტენიანობა და მინარევები, რომლებსაც შეიცავს ჰაერი. ამ მინარევების არ არსებობისას კოროზია უმნიშვნელო ყველაზე მაღალი ტენიანობის პირობებშიც კი. ამის მაგალითია ქ. ბათუმსა და ქ. ჰავანას ატმოსფერულ სადგურებზე ჩატარებული 3 წლიანი გამოცდების შედეგები. ბათუმის ჰავა, მაღალი ატმოსფერული ნალექებით (2500-3000 მმ/წელი) და ქლორ-იონის დაბალი (5-12 მგ/მ² დღე-ღამეში) შემცველობით, არ იყო აგრესიული. აქ ფოლადების კოროზია ნულის ტოლი იყო, ხოლო ნაკლები ატმოსფერული ნალექების (1300-1500 მმ/წელი) და ქლორ-იონების (937 მგ/მ² დღე-ღამეში) და სულფატების (73 მგ/მ² დღე ღამეში) მაღალი შემცველობის ჰაერში, ქ.

პაენას ატმოსფერულ სადგურზე იგივე შემადგენლობის ნიმუშები განიცდიან მნიშვნელოვან კოროზიას.

ლაბორატორიულ პირობებში ქლორიონის შემცველ ხსნარებში ფოლადების ქცევას, მისი პასივაციის და კინეტიკის განვითარებას, ვაკუირდებოლით ანოდური პოტენციოსტატური მრუდების მეშვეობით. სპეციალური მეთოდით ვაგენდით გარღვევის პოტენციალს, ანუ იმ მაქსიმალური დადებითი პოტენციალის სიდიდეს, როცა ხდება დამკავი ფურჩის გარღვევა და პიტინგის წარმოქმნა. პასივაციის მოვლენის შესასწავლად ვიღებდით ანოდური დამუხტვის მრუდებს. ამ მრუდების მიხედვით შეიძლება მსჯელობა ფოლადების მდგრადობასა და მისი პიტინგური კოროზიისადმი მიდრეკილებაზე.

კვლევებმა გვიჩვენა, რომ ფოლადები 4C-60 და 4C-52 იმყოფებიან პასიურ-აქტიური მდგომარეობის ზღვარზე და აქტიურ მდგომარეობაში გადასვლას შეესაბამება პიტინგის წარმოქმნა. ფოლად 4C-60-ზე ხდება რეპასივაცია და საკმაოდ დიდი დროის განმავლობაში აქტიურად მოქმედი პიტინგები არ წარმოიქმნებიან განსხვავებით ფოლად 4C-52-გან.

ფოლად 4C-46 და 08X25Г15C-ზე პოტენციოსტატური მრუდების თანახმად პასივობის უბანი სუსტად არის გამოკვეთილი, რაც მათი ანოდური გახსნის დაუბრკოლებელ მიმდინარეობაზე მეტყველებს. ასეთივე შედეგებია მიღებული სხვა ცდებითაც.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Morcillo M., Chico B., Mariaca L., Otero E.* Salinity in marine atmospheric corrosion: its dependence on the wind regime existing in the site. *Corrosion Science*, 2000, v. 42, No 1, p. 91-104.
2. *Кемхадзе В.С.* Коррозия и защита металлов во влажных субтропиках, Москва: «Наука», 1983, с. 63.
3. *Tsutsumi Y., Nishikata A., Tsuru T.* Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under droplet of chloride solutions. *Corrosion Science*, 2007, v. 49, No 3, p. 1394-1407.

INFLUENCE OF ATMOSPHERE METEOROLOGICAL FACTORS ON CORROSION OF CONSTRUCTION MATERIALS

Lia A. Akhvlediani, Dali R. Ramazashvili, Irine N. Lordkipanidze, Ether I. Gozalishvili,
Manana P. Mikaberidze
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science

SUMMARY

Chrome-manganese steels had been tested at the atmospheric stations of Batumi and Havana (Cuba) cities during three years. At the atmospheric station of Batumi the steels revealed high corrosion resistance. The same steels at the seaside station of Havana were undergone significant corrosion, which was explained by the high content of chlorides and sulfates in the atmosphere.

ВЛИЯНИЕ МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ АТМОСФЕРЫ НА КОРРОЗИЮ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Л.А.Ахвледяни, Д.Р.Рамазашвили, И.Н.Лордкипанидзе, Э.И.Гозалишвили, М.П.Микаберидзе
Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

РЕЗЮМЕ

Хромомарганцевые стали испытывались на атмосферных станциях городов Батуми и Гавана (Куба) в течении трёх лет. На атмосферной станции г. Батуми стали выявили высокую коррозионную стойкость. Те же стали на приморской станции г. Гавана подверглись значительной коррозии, что объясняется высоким содержанием хлоридов и сульфатов в атмосфере.

ძიმიური ტექნოლოგია

მაღნეუმის სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის პირო-ჰიდრომეტალურბოვილი
გადამუშავების ნარჩენებიდან ოქროსა და ვერცხლის ამოღება
თიოკარბამიდული მეთოდით

რუსუდან ჩაგელიშვილი, ვახტანგ გაფრინდაშვილი, გურამ გველეხიანი*, მარინე ავალიანი,
ლიანა წყალობაძე

*რაფიელ ავლადის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
ფურდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

მაღნეუმის საბადოს სპილენძ-თუთიის მადანი (Cu - 1,0 - 1,5%, Zn - 0,6%), რომელიც ძირითადად წარმოდგენილია მინერალებით: სფალერიტი, კოველინი, გალენიტი, პირიტი, აგრეთვე ბორნიტი და ქალკოზინი, შეიცავს ოქროსა და ვერცხლს სამრეწველო ოდენობით (Au ~ 1 გ/ტ, Ag ~ 5 გ/ტ). ეს განაპირობებს აღნიშნული მადნის კომპლექსური გადამუშავების მიზანშეწონილობას - სპილენძისა და თუთიის თანმიმდევრულად ოქროსა და ვერცხლის ამოღებას.

მაღნეუმის სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის გადამუშავებას მიეძღვნა მნიშვნელოვანი კვლევები [1]. ამ ნაშრომის გათვალისწინებით ჩატარებულ იქნა კვლევითი სამუშაოები და შემუშავებულ იქნა სპილენძ-თუთიის მადნიდან სპილენძისა და თუთიის ამოღების ტექნოლოგიური სქემა [2], რომელიც ითვალისწინებს მადნიდან სპილენძ-თუთიის ფლოტაციური კოლექტიური კონცენტრატის მიღებას, კონცენტრატის მასულფატიზირებელ გამოწვას, ნამწვის ნიტრალურ გამოტუტვას, მყარი ნარჩენის მუავა გამოტუტვას, მიღებული ხსნარებიდან სუბაიშის, როგორც ძირითადი პროდუქტის, სელექტიურ კრისტალიზაციას, თუთიის ელექტროექსტრაქციას ფხვნილის სახით და თითბერის ლიგატურის მიღებას.

ზემოთ მოტანილი ტექნოლოგიური სქემით სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის პირო-ჰიდრომეტალურბოვილი გადამუშავების მყარი ნარჩენი შეიცავს 14-16 გ/ტ ოქროს, 18-20 გ/ტ ვერცხლს, რაც მიგვანიშნებს მისი გადამუშავების აუცილებლობაზე.

წინამდებარე ნაშრომში აღნიშნული ნარჩენებიდან ოქროსა და ვერცხლის ამოსაღებად შემოთავაზებულია ციანიდური მეთოდის ალტერნატიული და ტექნოლოგიურად შედარებით ხელსაყრელი - თიოკარბამიდული მეთოდი [3-5].

კვლევის პირველ ეტაპზე ოქროსა და ვერცხლის შემცველი პირველადი ნარჩენების დამუშავება ხდებოდა თიოშარდოვანას ხსნარით. შესრულებული კვლევების [5, 6] გათვალისწინებით ოქროსშემცველი ნარჩენების გამოსატუტად ოპტიმალურად მიჩნეულ იქნა ხსნარი შემდეგი შემადგენლობით: $CS(NH_2)_2$ - 2%, H_2SO_4 - 1%, $Fe_2(SO_4)_3$ - 1%. გამოტუტვა - პულპის მექანიკური მორევით, პულპაში თანაფარდობა თხ : მყ = 5 : 1, გამოტუტვის ხანგრძლივობა - 4 სთ. ამ პირობებში ოქროსა და ვერცხლის შემცველი ნარჩენების თიოკარბამიდული ხსნარით პირდაპირი დამუშავების შედეგად Au-ის და Ag-ის ამოღების ხარისხმა შეადგინა 70% და 60% შესაბამისად.

კითხვობილი ლიონების ამოღების ხარისხის გაზრდის მიზნით მიზანშეწონილად მივიჩნიეთ კონცენტრატის პირველადი ჰიდრომეტალურბოვილი გადამუშავების [2] ნარჩენების დამუშავებელი გამოწვა.

პირიტი და ოქროსშემცველი მაღალი სიმკვრივის სხვა სულფიდური მინერალები ოქროს დებრესორებია, რომლებიც ხსნარებით პირდაპირ გამოტუტვას არ ექვემდებარებიან, გამოწვის შედეგად გადადიან ფხვიერ გემატოტში, რომლის შედეგადაც ხდება სულფიდებითან ასოცირებული ოქროს ზედაპირის გამოთავისუფლება [7]. ოქროსშემცველი სულფიდური

მადნების გადამუშავებისას დამჟანგველი გამოწვა რეკომენდირებულია აგრეთვე ნაშრომების [8, 9] ავტორთა მიერ.

ვერცხლისთვის დამჟანგველი გამოწვის ოპტიმალური ტემპერატურა, რომელიც უზრუნველყოფს ვერცხლის მარტივი და რთული სულფიდების დაშლას, ანუ პირიტში, ქალკობირიტში და სხვა სულფიდებში ჩამალული ვერცხლის ზედაპირის გახსნას – არის 600°C [9]. ამ ავტორის მიერ რეკომენდირებულია ვერცხლისშემცველი სულფიდების გამოწვა ჩატარდეს ორ სტადიად: პირველი – 450 – 550°C ტემპერატურის პირობებში, რაც უკვე განხორციელდა სპილენძ-თუთიის კონცენტრატიდან ფერადი მეტალების ამოღების ტექნოლოგიის პირობებში [2], მეორე – 550-650°C ტემპერატურაზე. ავტორები [8] თვლიან, რომ ოქროსშემცველი პირიტული კონცენტრატების დამჟანგველი გამოწვის ოპტიმალური ტემპერატურა 500-700°C ფარგლებშია.

აღნიშნულის გათვალისწინებით, ექსპერიმენტების სერიაში საცდელი ნიმუშის გამოწვა ჩატარებული იქნა მუფევის ლუმულში 500-700°C ფარგლებში. მიღებული ნაშვების მჟავა გამოტუტვის (50ვ/ლ H₂SO₄, 70-80°C ტემპერატურა, ხანგრძლივობა – 1 სთ) შემდეგ დარჩენილი Au-ის და Ag-ის შემცველი მასის გამოტუტვა შესრულდა თიოზარდოვანას ხსნარით ზემოთ აღნიშნულ რეჟიმში. შედეგები (ცხრილი 1) მიგვანიშნებენ, რომ ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხი ნარჩენების 600°C-ზე დამჟანგველი გამოწვის პირობებში მნიშვნელოვნად მაღალია, ვიდრე 500°C და 700°C-ზე გამოწვის პირობებში. ოქროს ამოღების ხარისხი 83,5% -ს შეადგენს, ხოლო ვერცხლისა – 70,7 %-ს.

ცხრილი 1. სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის პირო-ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების ნარჩენების დამჟანგველი გამოწვის ტემპერატურის გავლენა ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხზე

(გამოწვის ხანგრძლივობა – 2 სთ, ThiO-ს ხსნარი: CS(NH₂)₂ – 2%, H₂SO₄ – 1%, Fe₂(SO₄)₃ – 1%, გამოტუტვის ხანგრძლივობა – 4 სთ, ოხ : მჟ = 5 : 1)

ცდის №	გამოწვის ტემპ., °C	გამოტუტვის ხარისხი, %				
		Au	Ag	Cu	Zn	Fe
1	500	62,4	57,4	5,9	2,2	2,8
2	600	83,5	70,7	1,7	1,8	2,9
3	700	78,5	66,2	5,6	5,5	2,9

აღნიშნული ექსპერიმენტები ჩატარებულია თიოზარდოვანას ხსნარით ნალექის ოთხსაათიანი გამოტუტვის პირობებში. კვლევები [4] მიგვანიშნებენ, რომ ოქროს ამოღების ხარისხის გაზრდა 90% - დე და მეტად, შესაძლებელია გამოტუტვის ხანგრძლივობის გაზრდით. 8სთ-იანი გამოტუტვა მიჩნეულია ოპტიმალურად.

ოქროს ამოღების მაღალი ხარისხი ფიქსირდება იმ შემთხვევაში, როდესაც გადამუშავების პირველ ეტაპზე [2] სპილენძ-თუთიის კონცენტრატი გამოწვარია 600°C-ზე და მიღებული ნაშვების მჟავა და ნეიტრალური გამოტუტვის შემდეგ დარჩენილი მასის განმეორებითი გამოწვა შესრულებულია 600°C-ზე, ხოლო ნაშვების გამოტუტვა ხდებოდა მჟავა ხსნარით. ასეთ შემთხვევაში მიღებული ნარჩენიდან თიოზარდოვანას ხსნარით ოქროს ამოღების ხარისხმა 89,7% შეადგინა.

ჩატარებულ იქნა კვლევები ოქროს ამოღების ხარისხზე სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის მასულფატიზირებელი გამოწვის ხანგრძლივობის გავლენის დასადგენად. გამოწვის ხანგრძლივობის 2 საათიდან 6 საათამდე გაზრდით და განმეორებითი დამჟანგველი გამოწვის შემდეგ ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხი 5-7%-ით იზრდება.

ოქროსშემცველი ნარჩენების 500-800°C-ზე განმეორებითი გამოწვა ჩატარდა აგრეთვე მასტური ტიპის მილისებრ ლუმულში 1 საათის განმავლობაში. ნაშვვი, როგორც სხვა

შემთხვევაში, ფერადი მეტალების მოცილების მიზნით დამუშავდა გოგირდმჟავას ხსნარით. შედეგები, რომლებიც მოტანილია ცხრილ 2-ში, გვიჩვენებენ, რომ ოქროს ამოღების ხარისხის გაზრდა შესაძლებელია 9.5-9.6%-დე ნარჩენის 700°C-ზე გამოწვეით შახტური ტიპის ლუმელში, ვერცხლის შემთხვევაში 600°C-ზე ზემოთ გამოწვის ტემპერატურის აწვევა იწვევს ვერცხლის ამოღების ხარისხის შემცირებას, რაც სხვა გამოკვლევებითაც [9] დასტურდება.

ცხრილი 2. სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის პირო-ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების ნარჩენების შახტურ ლუმელში გამოწვის ტემპერატურის გავლენა თიოზარდოვანას ხსნარით ოქროსა და ვერცხლის ამოღების ხარისხზე

(გამოწვის ხანგრძლივობა – 1 სთ, ThiO -ს ხსნარი: $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ – 2%, H_2SO_4 – 1%, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – 1%, გამოტუტვის ხანგრძლივობა – 4 სთ, თხ : მყ = 5 : 1)

ცდის №	გამოწვის ტემპერატურა, °C	ამოტუტვის ხარისხი, %	
		Au	Ag
1	500	69,7	72,9
2	600	87,2	82,4
3	700	95,9	69,6
4	800	91,7	54,1

ექსპერიმენტული გამოკვლევების შედეგებმა აჩვენა, რომ თიოკარბამიდული მეთოდის გამოყენებით შესაძლებელია სპილენძ-თუთიის კონცენტრატის პირო-ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების ნარჩენებიდან ოქროსა და ვერცხლის ამოღება მაღალი მაჩვენებლებით – 95,9% და 82,4% შესაბამისად.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Гаприндашвили В.Н.* Комплексная переработка медных и цинковых колчеданных руд. Тбилиси: «Мецნიერება», 1973.
2. *Гвелесиანი Дж., Лежава Т., Гагნიдзе Ц., Мампория М., Гвелесиანი Г., Гвахария В., Мечурчлишвили Т.* Комплексная переработка медно-цинковой руды Маднеульского месторождения, Обогащение руд, Санкт-Петербург, N3, 2006. с. 44.
3. *Дементьев В.Е.* Развитие идей И.Н.Плаксина в научных разработках Иргиредмета. Материалы Международного совещания «Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов и прогрессивные технологии их переработки». Плаксинские чтения 2004, Иркутск, с. 7.
4. *Алгебраистова Н.К., Рюмин А.И., Перфильева Н.С.* Технологическая оценка эффективности нецианистых растворителей золота в процессе кучного выщелачивания. Материалы Международного совещания «Современные методы оценки технологических свойств труднообогатимого и нетрадиционного минерального сырья благородных металлов и алмазов и прогрессивные технологии их переработки». Плаксинские чтения 2004, Иркутск, с.101.
5. *გველეხიანი გ., გაფრინდაშვილი ვ., მეჭურჭლიშვილი თ., შავგულიძე ვ., ჩაგელიშვილი რ. და სხვ.* მადნეულის საბადოს ოქროს და ვერცხლის შემცველი კვარციტების გადამუშავების თიოკარბამიდული პროცესის კვლევა. საქ. მეცნ. აკადემიის მაცნე. ქიმიის სერია, 1999, ტ. 25, N 3-4, გვ. 315-328.
6. *Чагелишвили Р.Д., Гаприндашвили В.Н., Гвелесиани Г.Г. и др.* Переработка баритозолотосодержащей руды Маднеульского месторождения. Обогащение руд. Санкт-Петербург, N4, с. 35, 2004.



7. *Лодейчиков В.В.* Упорные золотые руды и основные принципы их металлургической переработки. Гидрометаллургия золота. Москва: «Наука», 1980, с. 13.
8. *Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др.* Металлургия благородных металлов. Москва: «Металлургия», 1987, с. 119.
9. *Зеленов В.И.* Методика исследования золото- и серебросодержащих руд. Москва: «Недра», 1989, с. 209.

EXTRACTION OF GOLD AND SILVER BY THIOCARBAMIDE METHOD FROM RESIDUES OF PYRO-HYDROMETALLURGICAL TREATMENT OF COOPER-ZINC CONCENTRATE OF MADNEULI

Rusudan Chagelishvili, Vakhtang Gaprindashvili, Guram Gvelesiani*, Marine Avaliani,
Liana Tskhalobadze

Rafiel. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

**Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science*

SUMMARY

A thiocarbamide method - an alternative way of cyanide's method to extract gold and silver from the residues (Au - 14-16 g / t Ag - 18-20 g / t) after the removal of non-ferrous metals owing to hydrometallurgical process due to the collective processing flotation concentrate copper-zinc ores of Madneuli deposit. After a preliminary oxidative roasting of residues on the temperature of 600-700 °C, is achieved the high extraction of gold and silver: Au - 95, 9%, Ag - 84.4.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ТИОКАРБАМИДНЫМ МЕТОДОМ ИЗ ОСТАТКОВ ПИРО-ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МАДНЕУЛЬСКОГО МЕДНО-ЦИНКОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Р.Д. Чагелишвили, В.Н. Гаприндашвили, Г.Г. Гвелесиани*, М.А. Авалиани, Л.А. Цкалобадзе

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

**Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе*

РЕЗЮМЕ

Предложен тиокарбамидный метод извлечения золота и серебра из остатков (Au – 14-16 г/т, Ag – 18-20 г/т) пиро-гидрометаллургической переработки (для удаления цветных металлов) коллективного флотационного концентрата медно-цинковой руды Маднеульского месторождения. После предварительного окислительного обжига остатков при температурах 600-700°C данным методом достигнута высокая степень извлечения золота и серебра: Au – 95, 9%, Ag – 84,4%.



ნახშირბადიანი ფოლადების კოროზიისაგან დაცვა გეოთერმალურ წყლებში

ირინე ლორთქიფანიძე, დალი რამაზაშვილი, ლია ახვლედიანი, მანანა მიქაბერიძე,
ეთერ გოზალიშვილი, ლონდა თავაძე

ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ცნობილია, რომ ზოგიერთ მარილთა ანიონებს გააჩნიათ აგრესიულ ელექტროლიტებში ლითონთა კოროზიული რღვევის პროცესის დამუხრუჭების უნარი ანუ ინჰიბიტორული თვისებები. კოროზიისაგან დაცვის სხვა მეთოდებთან შედარებით ინჰიბიტორებით დაცვის უპირატესობა მდგომარეობს იმაში, რომ მათი გამოყენება შესაძლებელია ნაწილობრივ დაზიანებულ მომუშავე სისტემებშიც მასალისა და კონსტრუქციის შეუცვლელად. ერთ არეში ვარგისი ინჰიბიტორები შეიძლება არ მოქმედებდნენ ან აჩქარებდნენ კიდევ რღვევის პროცესს სხვა გარემოში. მოქმედების ხასიათისგან დამოკიდებულებით არჩევენ ფურჩწარმოქმნულ ანუ პასივატორებს და აღსორბირებად ინჰიბიტორებს. ჩვენი კვლევის ინტერესს წარმოადგენდა პასივატორები.

პასივატორების სახით გამოიყენება ისეთი ნივთიერებები, რომლებიც ლითონთა იონებთან წარმოქმნიან უხსნადი ნაერთების დამცველ ფურჩს, უპირატესად ჟანგეულებს. ამ ჯგუფს მიეკუთვნებიან ჟანგბადი, ჰიდროქსიდის იონები, ქრომატები, ნიტრიტები, ნიტრატები, ფოსფატები, მოლიბდატები და სხვა. ჩვენს მიერ შესწავლილი იყო კალიუმის ბიქრომატის, ნატრიუმის ნიტრიტის და დიამონიუმფოსფატის მაინჰიბირებელი თვისებები ნახშირბადიანი ფლ. 3 მარკის ფოლადის მიმართ თბილისის გეოთერმალურ წყალში, რომელიც წარმოადგენდა სულფატურ-ჰიდროკარბონატულ-ნატრიუმ-კალციუმიანი და სულფატურ-ქლორიდულ-ნატრიუმ-კალციუმიანი წყლების ნარევს.

გაზომილი იყო ელექტროდული პოტენციალების ცვლილება დროში, რომელთა მნიშვნელობები წყალბადის სტანდარტული ელექტროდის მიმართ მოყვანილია ცხრილში 1; გადაღებული იყო კათოდური და ანოდური პოტენციოკინეტიკური პოლარიზაციული მრუდები; გამოყენებული იყო მასის დანაკარგით კოროზიის სიჩქარის განსაზღვრის მეთოდი; კოროზიის სიჩქარის ფარდობითი სიდიდე ფასდებოდა აგრეთვე „ფლ.3-W“ წვეილში წარმოქმნილი დენის სიდიდების გაზომვით 300 საათის განმავლობაში და მათი საშუალო მნიშვნელობების გადაყვანით გ/მ² სთ განზომილებაში (ცხრილი 2). ფოსფატების თანაობისას ლითონზე წარმოიქმნება ჟანგეულის ფურჩი და კათოდი დეპოლარიზდება. ნიტრიტების და ქრომატების თანაობისას ძირითადად წარმოიქმნება γ -Fe₂O₃. ნიტრიტებში, გარდა ამისა, შესაძლებელია იყოს γ -FeO-OH. ეს ნაერთები ბლოკირებას უკეთებენ ფორებს და პოტენციალი შეიძლება გაკეთილშობილდეს პასიური უბნების შესაბამის სიდიდებამდე.

ჩვენს მიზანს შეადგენდა დაგვედინა, როგორ მოქმედებდა გარკვეულ საკონსტრუქციო მასალების ატმოსფერულ კოროზიაზე ტროპიკული და ნოტიო სუბტროპიკული ჰავა. გამოსაკვლევეად არჩეული იყო ფ.ნ. თავაძის ინსტიტუტში შექმნილი ქრომმანგანუმიანი და ქრომნიკელმანგანუმიანი უჟანგავი ფოლადები. მათი ჩამონათვალი და მექანიკური თვისებები მოცემულია ცხრილში 1.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, ქრომატ- და ნიტრიტ-იონები მნიშვნელოვნად აკეთილშობილებენ ფოლადის ელექტროდულ პოტენციალს, რაც ზრდის მის კოროზიამდევობას (ცხრილი 1). სუფთა გეოთერმალურ წყალში ფლ. 3-ზე კათოდური და ანოდური პროცესები მიმდინარეობენ დამუხრუჭების გარეშე, რაც განაპირობებს მის კოროზიულ არამდგრადობას. „ფლ.3-W“ წვეილით გაზომილი კოროზიის საშუალო სიჩქარე ტოლია 0.1012 გ/მ² სთ-ის, კოროზია ატარებს თანაბარზომიერ ხასიათს.

ცხრილი 1. ანიონების გავლენა ფლ. 3-ის ელექტროდული პოტენციალების კინეტიკაზე, ვოლტი

არე*	წუთები					სათები				
	1	5	10	15	30	1	3	24	120	150
1	-0.38	-0.40	-0.40	-0.40	-0.42	-0.42	-0.45	-0.46	-0.48	-0.48
2	0.22	0.22	0.20	0.14	0.12	0.10	0.12	0.10	0.08	0.02
3	0.06	0.06	0.05	0.04	0.06	0.06	0.10	0.08	0.06	0.06
4	-0.06	-0.10	-0.08	-0.06	-0.14	-0.14	-0.10	-0.06	-0.38	-0.34

კალიუმის ბიპრომატი 0.001% კონცენტრაციის დროს პირველ სამ სათში კოროზიის სიჩქარეს ორი რიგით ამცირებს. შემდგომში შეინიშნება სიჩქარის ზრდა და საბოლოო $K=0.0104$ გ/მ²სთ (ცხრილი 2). დაცვითი ეფექტი ტოლია 89.7%-ის. ბიპრომატის კონცენტრაციის გაზრდა 0.05%-მდე კიდევ უფრო მეტად ამუხრუჭებს რღვევის პროცესს და დაცვითი ეფექტი აღწევს 95,7%-ს. ბიპრომატის კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა არამიზანშეწონილია, რადგანაც მისი 0,1% კონცენტრაციის დროს საწყისი სიჩქარე საკმაოდ მაღალია - საშუალო $K=0,0214$ გ/მ² სთ.

ცხრილი 2. ანიონების კონცენტრაციის გავლენა ფლ3-ის კოროზიის ფარდობით სიჩქარეზე, გ/მ² სთ

არე**	მარილების კონცენტრაცია %						
	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.3	0.05
2	0.0104	0.00738	0.00439	0.00425	0.0214	-	-
3	0.0820	0.06250	0.05744	0.04100	-	-	-
4	0.1000	0.09900	0.08540	0.06325	0.0611	0.0543	0.0303

ანოდურ პოლარიზაციულ მრუდზე 0,05-0,4 ვოლტის ზღვრებში ჩნდება შენელებული გახსნის უბანი, რომლის შესაბამისი $K=0,0573$ გ/მ² სთ. მასის დანაკარგით გათვლილი $=0,08987$ გ/მ² სთ. ბიპრომატის კონცენტრაციის გაზრდა 0,5%-მდე კიდევ უფრო ამცირებს გახსნის სიჩქარეს და პოტენციალების იმავე ზღვრებში $K=0,0013$ გ/მ² სთ. შესაბამისი მასის დანაკარგით გათვლილი სიჩქარე ამავე რივისაა და ტოლია 0,00223 გ/მ² სთ-ის. 0,4-0,8 ვოლტის ზღვრებში გახსნის სიჩქარე აღწევს 0,078 გ/მ² სთ-ს. 1,25 ვოლტზე ხდება დამცველი ფურჩის გარღვევა. ქრომატები განეკუთვნებიან შერეული ტიპის ინჰიბიტორებს. საკვლევე არეში მათ გამოავლინეს ანოდური ტიპისთვის დამახასიათებელი ბუნება, დაამუხრუჭეს ანოდური გახსნის პროცესი, ხოლო კათოდურზე არ მოუხდენიათ გავლენა.

ნატრიუმის ნიტრიტი 0,001%-დან დაწყებული ფოლადის კოროზიის სიჩქარეს ამცირებს ერთი რიგით (ცხრილი 2) და 0.05%-ის შესაბამისი დაცვითი ეფექტი 59,5%-ს აღწევს. კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა კოროზიის სიჩქარეზე მნიშვნელოვნად აღარ მოქმედებს. ნიტრიტები განეკუთვნებიან ანოდური ტიპის ინჰიბიტორებს. 0,1% კონცენტრაციის დროს კათოდური პროცესის სიჩქარე არ იცვლება, ხოლო ანოდურ მრუდზე აღინიშნება გახსნის სიჩქარის შენელება და -0,05-0,8 ვოლტის ზღვრებში $K=0,0834$ გ/მ² სთ. 0,5% დამატებისას ანოდური პროცესი კიდევ უფრო მუხრუჭდება და 0,05-0,8 ვოლტის ზღვრებში $K=0,026$ გ/მ²-სთ. აღსანიშნავია, რომ ამავე ხსნარებში მასის დანაკარგით გათვლილი $=0$ და ლითონის ზედაპირს შენარჩუნებული აქვს პირვანდელი კრიალა სახე. როგორც ჩანს, პოლარიზაციულ მრუდზე აისახა არა ლითონის ზედაპირზე, არამედ ფურჩზე მიმდინარე პროცესები.

* 1 – სუფთა წყალი; 2 – 0.1% $K_2Cr_2O_7$ -ის დანამატი; 3 – 0.1% $NaNO_2$ -ის დანამატი; 4 – 0.1% $(NH_4)_2HPO_4$ -ის დანამატი.

**არეები პირველი ცხრილის ანალოგიურია

დიამონიუმფოსფატიც $0,001-0,5\%$ -ის ზღვრებში ერთი რიგით ამცირებს კოროზიის სიჩქარეს და $0,5\%$ შემცველობისას დაცვითი ეფექტი 70% -ს აღწევს. საწყის ეტაპზე კოროზიის სიჩქარე დროში მცირდება, მაგრამ შემდგომში შეინიშნება მისი ზრდის ტენდენცია. $0,5\%$ -ის შემცველ ხსნარში მასის დანაკარგით განსაზღვრული $K=1,172$ გ/მ² სთ. ფოლადის ზედაპირზე ჩნდება მონაცრისფრო შავი ლაქები, რომლებიც წყლულოვანი კოროზიის კერებს წარმოადგენენ. დიამონიუმფოსფატი ზრდის ფოლადის მიდრეკილებას წყლულების განვითარებისადმი და მოსალოდნელია მისი თანაობისას კოროზიამ მიიღოს საშიში ხასიათი.

ფოსფატები მიეკუთვნებიან ანოდური ტიპის ინჰიბიტორებს. პოლარიზაციული მრუდების შესწავლისას დადგინდა, რომ დიამონიუმფოსფატის დამატებით $0,1\%$ -დან იწყება ანოდური პროცესების დამუხრუჭება და $0-0,43$ ვოლტის ზღვრებში $K=0,078$ გ/მ² სთ. მხოლოდ $0,3\%$ -დან იწყება ფოლადის პასივაცია და აქტიური გახსნის უბნის შემდეგ $0,1-1,3$ ვოლტის ზღვრებში $K=0,052$ გ/მ² სთ, ხოლო $0,4\%$ -ისთვის პოტენციალების ამავე ზღვრებში $K=0,0391$ გ/მ² სთ. კათოდურ მრუდებზე ანიონების კონცენტრაციის გავლენა არ შეინიშნება. მასის დანაკარგით გათვლილი $K=0,08987$ გ/მ² სთ. დაცვითი ეფექტი ტოლია $56,5\%$ -ის.

ფურწარმოქმნილი ინჰიბიტორების დაცვითი ეფექტი დამოკიდებულია მათ უწყვეტ მიწოდებაზე ლითონის ზედაპირთან და თანაბარზომიერი მაქსიმუმული ფურჩის არსებობაზე. ინჰიბიტორის კონცენტრაციის ვარდნამ გარკვეულ კრიტიკულ მნიშვნელობაზე დაბლა შეიძლება გამოიწვიოს კოროზიის არა თუ შემცირება, არამედ გაძლიერებაც. დიამონიუმფოსფატის შემთხვევაში კოროზიის სიჩქარის ზრდა დროში გამოწვეულია არა მარტო მისი კონცენტრაციის შემცირებით ელექტროლიტში, არამედ უნაგბადის არასაკმარისი მიწოდებით, რომლის გარეშე ფოსფატები დაბალეფექტურია. ამიტომ წერტილებში, სადაც ფოსფატები გროვდება სქელი ნალექის სახით, ვითარდება წყლულები. გარდა ამისა, დიამონიუმფოსფატი წარმოადგენს ბიოაქტიურ ნივთიერებას, რომელსაც შეუძლია გამოიწვიოს მთელი სისტემის ბიოკოროზია. ამდენად სისტემებში, რომლებშიც გეოთერმალური წყლები გამოიყენება სითბურ წყაროდ, ნახშირბადიანი ფოლადის კონსტრუქციების კოროზიისგან დასაცავად ფოსფატები არ გამოდგება, მიზანშეწონილია ოპტიმალური კონცენტრაციის ქრომატების და ნიტრიტების გამოყენება.

PROTECTION OF CARBON STEELS FROM CORROSION IN GEOTHERMAL WATERS

Irina Lordkipanidze, Dali Ramazashvili, Lia Akhvlediani, Manana Mikaberidze, Eter Gozalishvili, Londa Tavadze
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science

SUMMARY

The effect of dichromate of potassium, nitrite of sodium and diammonium phosphate on corrosion resistance of carbon steel in the Tbilisi geothermal water is investigated. It is established that phosphate are not suitable as the inhibitor, since they contribute to the development of honeycomb (pitting) corrosion. In the systems, in which are used geothermal waters as the heat source, for the protection of steel constructions corrosion should be recommend using of nitrites and chromates.

ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ ОТ КОРРОЗИИ В ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ВОДАХ

И.Н.Лордкипанидзе, Д.Р.Рамазашвили, Л.А.Ахвледяни, М.П.Микаберидзе, Э.И.Гозалишвили, Л.Ф.Тавадзе
Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

РЕЗЮМЕ

Исследовано влияние бихромата калия, нитрита натрия и диамонийфосфата на коррозионную стойкость углеродистой стали в Тбилисской геотермальной воде. Установлено, что фосфаты не пригодны в качестве ингибитора, т.к. они способствуют развитию язвенной коррозии стали. В системах, в которых используются геотермальные воды в качестве источника тепла, рекомендуется для защиты стальных конструкций от коррозии использовать нитриты и хроматы.

ВЛИЯНИЕ ЛАТЕНТНОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

М.М.Шаламберидзе, З.В.Копадзе, Н.З.Ломтадзе

Кутаисский государственный университет им. А.К. Церетели

Процесс переработки полимерных материалов во многом зависит от их реологического поведения и различных аномалий, сопровождающих технологические аспекты литья. Определение и регулирование оптимальных реологических свойств полимерных композиционных материалов на основе бутадиен-стирольных каучуков – задача весьма важная [1-2].

Основные технологические характеристики литьевых подошвенных материалов на основе бутадиен-стирольных каучуков с латентным отвердителем во многом зависят от их реологического свойства, от которого зависит текучесть и технологические процессы переработки материалов.

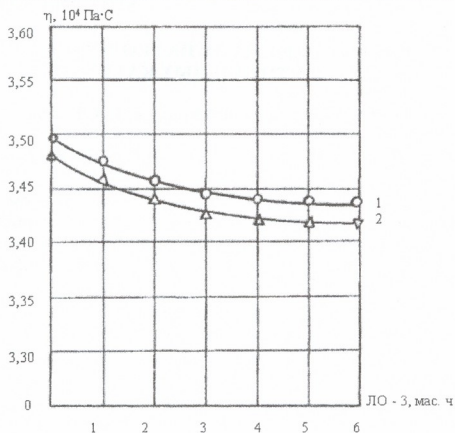
При исследовании реологических свойств основным технологическим параметром была температура литья полимерных материалов. Реологические характеристики бутадиен-стирольных каучуков определяли в температурном интервале 150 – 170⁰С, обеспечивающем наибольшую активность латентного отвердителя ЛО-3 (латентные отвердители – это соединения проявляющие свою активность при повышенных температурах). Реологические свойства полимерных материалов определяли на пластографе ротационного типа "Брабендер" (Германия).

В полимерную смесь вводили латентный отвердитель (ЛО-3) от 1 до 6 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

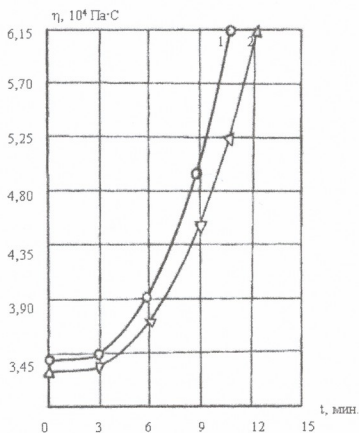
На рисунке 1 представлены результаты исследования влияния содержания латентных отвердителей на реологические свойства бутадиен-стирольных каучуков. Как видно из рисунка, вязкость полимеров снижается с введением латентного отвердителя. Максимальное снижение вязкости полимеров наблюдается в пределах 3,0 – 3,5 мас.ч. отвердителя на 100 мас.ч. каучука. Для каучука СКС-30 АРК вязкость снижается на 0,07·10⁴Па·С (кривая 1), а для каучука СКС-30 АРКМ-15 вязкость снижается на 0,09·10⁴Па·С (кривая 2). Выявлено, что при таком количественном соотношении латентного отвердителя ЛО-3 и каучука достигаются наилучшие показатели деформационно-прочностных свойств материалов [3]. Падение вязкости полимерных систем, в свою очередь, создает хорошие условия на обувных предприятиях для их производства, которые непосредственно связаны с лучшим заполнением пресс-форм и повышением качества выпускаемой продукции.

В работе была также исследована зависимость влияния времени пластикации на вязкость полимерных смесей с латентным отвердителем ЛО-3.

На рисунке 2 представлены реокинетические кривые бутадиен-стирольных каучуков с латентным отвердителем ЛО-3 в температурном интервале 150-170⁰С (температура литья данных полимерных композиционных материалов). Как видно из рисунка, в течение 3 мин. вязкость полимерных материалов не меняется. В интервале времени до 6 мин. вязкость повышается на 0,3·10⁴Па·С для каучука СКС-30 АРК (кривая 1) и на 0,25·10⁴Па·С для каучука СКС-30 АРКМ-15 (кривая 2). При дальнейшем продолжении пластикации (9 минут и выше) происходит значительное повышение вязкости полимерных материалов.



რის. 1. Влияние содержания латентного отвердителя ЛО - 3 на вязкость бутадиен-стирольных каучуков. 1 – СКС – 30 АРК; 2 – СКС – 30 АРКМ-15



რის. 2. Влияние времени пластикации на вязкость бутадиен-стирольных каучуков с латентным отвердителем ЛО - 3. 1 – СКС – 30 АРК; 2 – СКС – 30 АРКМ-15

Реокинетические исследования вышеуказанных полимеров с латентным отвердителем ЛО-3 показали, что процесс их структурирования можно разделить на три стадии. На первой стадии (до 3 мин.) происходит активация латентного отвердителя ЛО-3 с образованием реакционно-способных групп, которые при взаимодействии с бутадиен-

стирольными каучуками начинают процесс сшивания. На второй стадии (до 6 мин.) происходит процесс взаимодействия отвердителя с каучуком, и как видно из рис. 2, вязкость полимерной системы увеличивается. На этой стадии происходит процесс разветвления макромолекул, охватывающий полный объем материала, но отсутствует единая пространственная химическая сетка. На третьей стадии (9 мин. и более) происходит максимальное повышение вязкости полимерных материалов, которое непосредственно связано с процессом сшивания – образованием единой пространственной химической сетки, при этом текучесть полимерных материалов значительно падает.

Результаты исследования показали, что бутадиен-стирольные каучуки с латентным отвердителем ЛО-3 обладают лучшими реологическими свойствами, чем их серные вулканизаты. Кроме того, при серной вулканизации в полимерную систему требуется вводить активаторы, замедлители подвулканизации, ускорители вулканизации и другие агенты, что создает большие трудности в технологическом процессе и лишние затраты реагентов в производстве синтетических материалов для низа обуви.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Вострокнутов Е.Г., Виноградов Г.В.* Реологические основы переработки эластомеров. Москва: «Химия», 1988, 227 с.
2. *Малкин А.Н., Куличихин С.Г.* Реология в процессах образования и превращения полимеров. Москва: «Химия», 1985, 240 с.
3. *Шаламберидзе М.М., Полухина Л.М.* Влияние латентного отвердителя на физико-механические свойства бутадиен-стирольных сополимеров. Кожевенно-обувная промышленность, 2003, № 5, с. 33-34.

ლატენტური გამამყარებლის ბავლენა ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების რეოლოგიურ თვისებებზე

მერაბ შალამბერიძე, ზურაბ კოპაძე, ნატალია ლომთაძე
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

გამოკვლეულია ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების CKC-30APK და CKC-APKM-15 რეოლოგიური თვისებები ლატენტური გამამყარებლის ЛО-3 ფუძეზე. ექსპერიმენტული გზით დადგენილია ლატენტურ გამამყარებლიანი (ЛО-3) ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების ტექნოლოგიური თვისებების უპირატესობა შესაბამის გოგირდოვან ვულკანიზატებთან.

INFLUENCE OF LATENT SOLIDIFIER ON REOLOGICAL PROPERTIES OF BUTADIENE-STYRENE RUBBERS

Merab Shalamberidze, Zurab Kopadze, Natalia Lomtadze
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

SUMMARY

Reological properties of CKC-30APK and CKC-APKM-15 butadiene-styrene rubbers based on the latent solidifier LO-3 have been studied. Advantage of technological properties for the LO-3-solidified butadiene-styrene rubbers in comparison with corresponding sulfuric vulcanisates is testified experimentally.

ქიმიური ტექნოლოგია

ხილ-ბოსტნეულის კონსერვების სტერილიზაციის ინტენსიფიცირება
(ორთქლკონტაქტური გაცხელების მეთოდით)

ნინო კიკნაძე, ზურაბ კონცელიძე, რუსლან დავითაძე

შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი (ბათუმი)

ხილ-ბოსტნეულის კონსერვების სტერილიზაციის ინტენსიფიცირებისათვის, ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია ორთქლკონტაქტური გაცხელების მეთოდი, რომელიც ეკონომიურად მომგებიანია ტრადიციულ ავტოკლავურ მეთოდთან შედარებით. ხილ-ბოსტნეულის კონსერვებში აღნიშნული ტექნოლოგიით გასტერილებულ პროდუქტებში გაცილებით მცირდება მვირფასი ხარისხობრივი მაჩვენებლების (შშრალი ზნაღი ნივთიერების, შაქრების, მჟავების, C-ვიტამინის) დანაკარგი ნელ ნელეულზე გაანგარიშებით. ასევე მცირდება სტერილიზაციის პროცესის ხანგრძლივობა და პროდუქციას გააჩნია საუკეთესო გარეგნული სახე.

კონსერვებმა, როგორც პეტეროგენული სისტემების სტერილიზაციისათვის უწყვეტი მოქმედების სტერილიზატორებმა ჯერჯერობით ვერ ჰპოვეს ფართო გამოყენება ისეთი ტექნიკური და ტექნოლოგიური მიზეზების გამო, როგორცაა: აპარატის სიძვირე, სიდიდე, ტარის შერჩევა, ზუფის ახდის ან ქილის მსხვრევის საშიშროება სტერილიზაციის პროცესში. უწყვეტი მოქმედების აპარატები გამოიყენება ნატურალური წვენების ან პიურეს მაგვარი კონსერვების სტერილიზაციისათვის, რომლებიც საჭიროებენ მაღალი ხარისხის ექსტრაქტირებას (ჰაერის სრული მოცილება) და რომლებსაც დაფასობის ან მოხუფვის დროს უნდა გააჩნდეთ სტერილიზაციის ტემპერატურასთან მიახლოებული ტემპერატურა.

პეტეროგენული კონსერვების სტერილიზაციისათვის პრაქტიკაში დღემდე სარგებლობენ ავტოკლავური მეთოდით, რომლის არსი მდგომარეობს შემდეგში: ავტოკლავებში, ანუ დიდ სასტერილიზაციო ქვაბებში, რიგებად ეწყობა ქილები, რომელთა რაოდენობა დამოკიდებულია ტარის ზომებზე. ავტოკლავი ივსება 50-60°C გაცხელებული წყლით და თანდათან ზრდიან ტემპერატურას 100-120 °C-მდე. სტერილიზაციის პროცესის ხანგრძლივობა დაახლოებით 3 სთ-ია. ავტოკლავური სტერილიზაციის მეთოდი ხასიათდება რიგი ნაკლოვანებებით, კერძოდ, დაბალი მწარმოებლურობით და ენერჯის დიდი დანახარჯით [1].

პეტეროგენულ კონსერვებზე (განსაკუთრებით კომპოტებზე) მაღალი მოთხოვნა განპირობებულია სოციალურ-ფსიქოლოგიური ფაქტორებითაც, რადგან კომპოტები მიეკუთვნებიან კონსერვების იმ კატეგორიას, რომლებშიც მნიშვნელოვნად უნდა იყოს შენარჩუნებული პროდუქტის საწყისი ორგანოლეპტიკური თვისებები. ეს კი შესაძლებელია მხოლოდ პროდუქტის ხანმოკლე თერმული დამუშავებით, რაც ხშირად თავიდან ვერ გვაცილებს სტერილიზაციის ლევალობას, დამატებითი ტექნოლოგიური ხერხების ჩატარების გარეშე [2]. ერთ-ერთ ასეთ ტექნოლოგიურ ხერხს, ჩვენი აზრით, წარმოადგენს პროდუქტის საწყისი ტემპერატურის სწრაფი გაზრდა სტერილიზაციის პროცესში, რაც გაცილებით უკეთეს შედეგს იძლევა, სტერილიზაციის ავტოკლავურ მეთოდთან (ხარშვა რამდენიმე საათის განმავლობაში) შედარებით [3,4].

ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე, დღეისათვის საკონსერვო წარმოების პრაქტიკაში საჭიროა ფართოდ დაინერგოს ორთქლკონტაქტური სტერილიზაციის მეთოდი, რომელიც, ჩვენი აზრით, წარმოადგენს გაცილებით ეკონომიურ და ადვილად განსახორციელებელ ტექნოლოგიურ პროცესს. ორთქლკონტაქტური მეთოდით სტერილიზაციის ვახორციელებთ შემდეგი თანმიმდევრობით: ქილამი ჩაყრილ ხილს, თხევადი ფაზის შეყვანამდე, გაცხელების მიზნით წინასწარ ვამუშავებთ წყლის ორთქლით 30-60 წამის განმავლობაში, ხილის სახეობისა და ქილის ტევადობის მიხედვით. ამ დროს ხდება პროდუქტის საწყისი



ტემპერატურის სწრაფი გაზრდა. შემდეგ ქილაში შევკვავდა თხევადი ფაზა (წყალი ან სიროფი) და ვხუფავდით. ქილაში წარმოქმნილი კონდენსატი და ჰაერი, რომელიც იმყოფება ნაყოფთაშორის სივრცეში და თვით ნაყოფშიც, ეშვებიან ფსკერზე, ხოლო ორთქლი იკავებს გამოთავისუფლებულ ადგილებს და ამავდროულად აცხლებს ნაყოფებს.

ჩვენი კვლევის ობიექტებს წარმოადგენდა ხილის სახეობები – ვაშლი და ტყემალი, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან თავისი ზომებით და კონსისტენციით. ექსპერიმენტის შედეგები მოყვანილია ცხრილში 1. მიღებული მონაცემები ცხადყოფს, რომ სტერილიზაციის ორთქლკონტაქტური მეთოდი გამოირჩევა მთელი რიგი უპირატესობებით, ტრადიციულ ავტოკლავურ მეთოდთან შედარებით. ეს უპირატესობა პირველ რიგში გამოიხატება ხილში შემავალი ძვირფასი კომპონენტების დანაკარგის შემცირებაში. კერძოდ, ავტოკლავურ მეთოდთან შედარებით, ჩვენს მიერ შემოთავაზებული ორთქლკონტაქტური მეთოდით ვაშლისა და ტყემლის კომპოტების სტერილიზაციისას, მშრალი ხსნადი ნივთიერებების, შაქრების, მჟავების დანაკარგი შემცირებულია 15-17-ჯერ, ხოლო C-ვიტამინის – 2,3 - 2.6-ჯერ. ამასთან, სტერილიზაციის პროცესის ხანგრძლივობა შემცირებულია 300-360-ჯერ და პროდუქტს გააჩნია საუკეთესო გარეგნული სახე (ნაყოფი არ არის დეფორმირებული).

ამრიგად, ჩვენს მიერ შემოთავაზებული ორთქლკონტაქტური სტერილიზაცია ქილაში გაცილებით ეკონომიურად მომგებიანია ტრადიციულ ავტოკლავურ მეთოდთან შედარებით. ამ ტექნოლოგიით გასტერილებულ პროდუქტში საგრძნობლად შემცირებულია ძვირფასი ხარისხობრივი კომპონენტების დანაკარგი ნედლ ნედლეულზე გადაანგარიშებით, ასევე სტერილიზაციის პროცესის ხანგრძლივობა და ამასთან, პროდუქციას გააჩნია საუკეთესო გარეგნული სახე.

ცხრილი 1. ორთქლკონტაქტური სტერილიზაციის მეთოდის უპირატესობა ტრადიციულ ავტოკლავურ მეთოდთან შედარებით

დაკონსერვების მეთოდი	დანაკარგი ნედლ ნედლეულზე გადაანგარიშებით, %				პროცესის ხანგრძლივობა წამებში	პროდუქციის გარეგნული სახე
	მშრალი ხსნადი ნივთიერებები	შაქრები	მჟავები	C ვიტამინი		
ტრადიციული ავტოკლავური	2.75	31.9	26.2	45.0	7200-9000	კარგი
შემოთავაზებული ორთქლკონტაქტური	0.17	2.1	1.75	19.5	20-25	საუკეთესო
დანაკარგის შემცირება	15-16-ჯერ			2.3-ჯერ	360-ჯერ	

ვაშლის კომპოტი 3 ლ ქილაში

ტრადიციული ავტოკლავური	2.75	31.9	26.2	45.0	7200-9000	კარგი
შემოთავაზებული ორთქლკონტაქტური	0.17	2.1	1.75	19.5	20-25	საუკეთესო
დანაკარგის შემცირება	15-16-ჯერ			2.3-ჯერ	360-ჯერ	

ტყემლის კომპოტი 3 ლ ქილაში

ტრადიციული ავტოკლავური	1.52	12.6	15.5	28.0	7200-9000	კარგი
შემოთავაზებული ორთქლკონტაქტური	0.09	0.8	0.95	10.8	20-30	საუკეთესო
დანაკარგის შემცირება	16-17-ჯერ			2.6-ჯერ	300-360 ჯერ	



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабарин В.П., Мазохина-Поринякова Н.Н., Рогачев В.И.* Справочник по стерилизации консервов. Москва: «Агропромиздат», 1987, 271 с.
2. *Бабарин В.П., Цескис А.Л.* Расчет температуры кондуктивнопрогреваемых продуктов в пастеризаторах непрерывного действия. Консервная и овощесушильная промышленность, 1984, № 6, с. 29-30.
3. *Концелидзе З.И., Верхивкер Я.Г., Гоголишвили З.М.* Модификация устройства для нагрева плодов и овощей в таре с целью интенсификации процесса стерилизации консервов. Тезисы докл. научно-технической конференции, Батуми, 1985, с. 38-39.
4. *Концелидзе З.И., Кобелева С.Н., Верхивкер Я.Г.* Исследование нагрева плодов насыщенным водяным паром в стеклянной таре вместимостью 3 литра. Тезисы докл. научно-технической конференции, Тбилиси, 1987, кн. 1, с. 85-87.

BOTTLED FRUIT AND VEGETABLE STERILISATION INTENSIFICATION BY STEAMCONTACTIVE WARM UP METHOD

Nino Kiknadze, Zurab Kontselidze, Ruslan Davitadze
Shota Rustaveli State University (Batumi)

SUMMARY

For the intensification of bottled fruit and vegetable sterilization, it is offered to use steamcontactive warm up method which is economically profitable compared with traditional method (which takes much more time). The loss of precious qualitative substances (dry instant substances, sugar, acids, c-vitamin) in the products sterilised by the abovementioned method is rather less if calculated on raw materials. Also reduces sterilization duration and the product has the best appearance.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА СТЕРИЛИЗАЦИИ ПЛОДООВОЩНЫХ КОНСЕРВОВ МЕТОДОМ ПАРОКОНТАКТНОГО НАГРЕВА

Н.О.Кикнадзе, З.И.Концелидзе, Р.Н.Давитадзе
Государственный университет Шота Руставели (Батуми)

РЕЗЮМЕ

Предложен метод пароконтактного нагрева с целью интенсификации процесса стерилизации гетерогенных консервов, который является экономически выгодным, по сравнению с традиционным автоклавным методом. Отмеченная технология позволяет сократить в стерильном продукте потери ценных качественных показателей: растворимых сухих веществ, сахаров, витамина С, в пересчете на сырье. Также сокращается продолжительность процесса стерилизации и продукция имеет отличный внешний вид.

სამედიცინო საშენიანო ფორიანობის შესწავლა

ელისაბედ ბუაძე, მაია შარაბიძე, რუსუდან ბოჭორიშვილი, ნატო ფაილოძე

ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ფორიანობა სამედიცინო საფენების ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი მაჩვენებელია. და მას დიდ ყურადღებას აქცევენ სანიტარულ-ჰიგიენურ და სამკურნალო ნაწარმებისათვის, მითუმეტეს თუ ეს საფენი ასევე განკუთვნილია სამკურნალო მიზნებისათვის.

ცნობილია დიდი რაოდენობის სამუშაოები, რომლებიც ჩატარებული იყო ტრიკოტაჟის ფორიანობის განსაზღვრის მიზნით [1-9]. ამ სამუშაოებში ტრიკოტაჟის ფორიანობის ცნება წარმოდგენილია, როგორც მისი მოცულობითი მასის შეფარდება ბოჭკოს სიმკვრივესთან. მოცულობით მაჩვენებლად მიღებულია ძაფის მოცულობის შეფარდება ბოჭკოს აბსოლუტურ მოცულობასთან. მაშასადამე, ორივე შემთხვევაში ფაქტიურად მოცემულია ტრიკოტაჟის ფაშარიანობის დახასიათება.

პროფ. გ.კუკინმა და ა.სოლოვიოვმა [10] შემოიღეს ცნება ზოგადი მოცულობითი და ზედაპირული ფორიანობისა. ზოგადი ფორიანობა ახასიათებს ბოჭკოს, ძაფების შიგნით და მათ შორის არსებულ ჰაერის მანძილის პროცენტულ წილს. მოცულობით ფორიანობა განსაზღვრავს ძაფების შორის ჰაერის მანძილს პროცენტებში. ზედაპირული ფორიანობა მიუთითებს გამჭოლი ფორების ფართის პროცენტულ შეფარდებას ტრიკოტაჟის ელემენტის ფართის მიმართ.

ჩვენ განვსაზღვრეთ გამჭოლი ფორიანობა სამივე სახის ხლართისათვის, რომლებიც გამოვიყენეთ ექსპერიმენტისათვის. ამისათვის გამოვიყენეთ შემდეგი ფორმულები:

გამჭოლი ფორიანობის საერთო რიცხვი კულირული სადა ხლართისათვის განისაზღვრება ფორმულით: $n = 2P_T \cdot P_B$,

სადაც, P_T – მარწყუების სვეტების რაოდენობაა ნაწარმის 10 მმ სივანეში;

P_B – მარწყუების სვეტების რაოდენობა ნაწარმის 10 მმ სივარძეში.

რიცხვი 2 იძლევა გამჭოლი ფორის ყველა სახეობის გათვალისწინების შესაძლებლობას.

მაშინ გამჭოლი ფორების ფართი (S_O), S ფართზე, გამოიანგარიშება ფორმულით:

$$S_O = nS,$$

$$S_O = 2P_T \cdot P_B \cdot S.$$

გამჭოლი ფორის ფართი შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგნაირად:

$$S = \frac{AB - F(\lambda_{\text{HP}} - 4F)}{2},$$

სადაც, $A = \frac{10}{P_T}$ – მარწყუების ბიჯი, მმ;

$B = \frac{10}{P_B}$ – მარწყუების რიგის სიმაღლე, მმ;

λ_{HP} – ძაფის პროექციის სივარძე ჰორიზონტალურ სიბრტყეზე, მმ;

$$\lambda_{\text{HP}} = \pi(0,5A + F) + 2\sqrt{B^2 + F^2}$$

მარწყუების კონტაქტის წერტილებში მისი კვეთი ელემენტის ელიფსის ფორმას, რომელსაც აქვს დიდი და მცირე ნახევარღერძები შესაბამისად $\frac{F_{\text{III}}}{2}$ და $\frac{F_T}{2}$; F_T ძაფის სიშსხოა, რომელიც უდრის

f ;

F_{III} – ძაფის განი, რომელიც არის გაბრტყელების ან გადაადგილების შედეგი.

პროფ ა. დალიდოვიჩმა დაადგინა ნართის და ძაფის სივანის დამოკიდებულება მისი ზაზობრივი სიმკვრივის მიმართ:

$$F_{III} = K_2 \sqrt{T} .$$

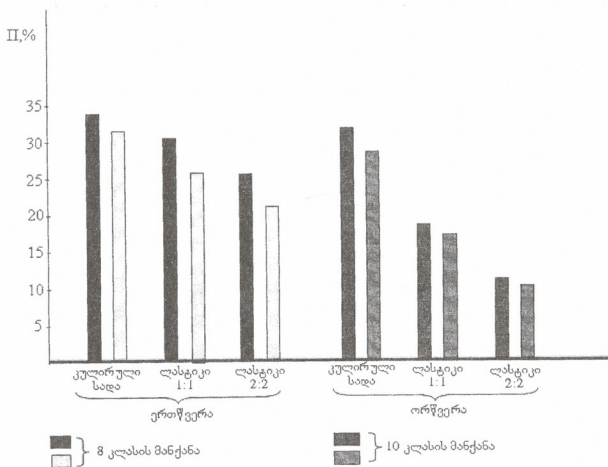
გამჭოლი ფორიანობა Π_{CK} – არის გამჭოლი ფორების ჯამების პროცენტული შეფარდება ტრიკოტაჟის ელემენტის ფართთან, რომელზედაც ისინი არიან განლაგებულნი:

$$\Pi_{CK} = \frac{2S}{AB} \cdot 100 .$$

ამ ფორმულების გათვალისწინებით მიღებული შედეგები მოტანილია ცხრილში 1 და წარმოდგენილია ნახაზზე 1.

ცხრილი 1. ფორიანობა, %

ხლართის სახე	მანქანის კლასი	
	8 კლასის	10 კლასის
კულირული სადა ერთწვერა	34,7	31,5
ლასტიკი 1:1 ერთწვერა	30,22	25,9
ლასტიკი 2:2 ერთწვერა	25,9	21,87
ლასტიკი 1:1 ორწვერა	18,7	17,5
ლასტიკი 2:2 ორწვერა	11,9	10,25
კულირული სადა ორწვერა	33,5	28,3

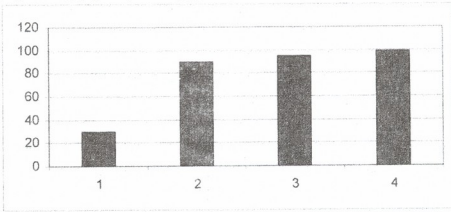


ნახ. 1. ფორიანობის დამოკიდებულება ხლართის სახეობაზე

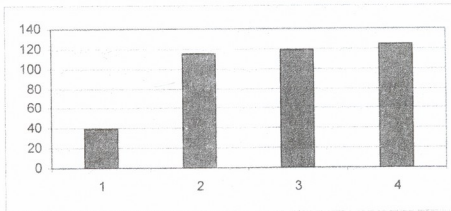
როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, სამკურნალო საფენებს უნდა ახასიათებდეს მაღალი კაბილარობის უნარი, რომელიც ასრულებს დრენაჟის როლს, რაც მნიშვნელოვანია ჭრილობების შესაზორცებლად და ასევე დაკავშირებულია ხლართის სახეზე და მის ფორიანობაზე.



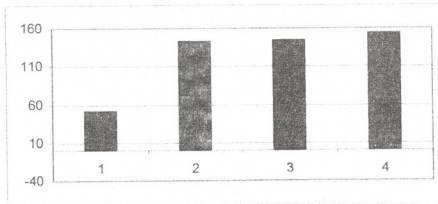
ტრიკოტაჟულ ტილოებთან ერთად ჩვენ შესაძარებლად ჩავატარეთ ექსპერიმენტი ბამბის ქსოვილზე – მიტკალიზე. მონაცემები წარმოდგენილია ნახაზებზე 2 – 5.



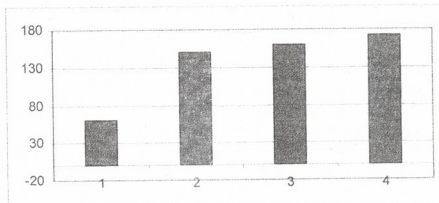
ნახ. 2. კაპილარობის დამოკიდებულება ხლართზე 5 წუთის განმავლობაში



ნახ. 3. კაპილარობის დამოკიდებულება ხლართზე 10 წუთის განმავლობაში



ნახ. 4. კაპილარობის დამოკიდებულება ხლართზე 20 წუთის განმავლობაში



ნახ. 5. კაპილარობის დამოკიდებულება ხლართზე 30 წუთის განმავლობაში
 1 – მიტკალი; 2 – კულირული სადა; 3 – ლასტიკი 2:2; 4 – ლასტიკი 1:1

როგორც ჩანს, ყველაზე კარგი კაპილარობა ახასიათებს ტრიკოტაჟის ტილოს ხლართით ლასტიკი 1:1, რაც შეესაბამება მიღებულ ფორიანობის შედეგებსაც. რაც შეეხება კულირულ სადა ხლართს, მართალია მისი ფორიანობა უკეთესია ლასტიკი 1:1 ფორიანობაზე, მაგრამ კაპილარობა ნაკლებია, რადგან ქსოვილი სქელია, ხოლო ბამბის მიტკალის ქსოვილი საფენად არ გამოდგება.

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ეროვნული ფონდის ხელშეწყობით (№GNSF/ST06/7-061

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Шалов И.И.* Об оценке объемности нитей и трикотажа. Текстильная промышленность, 1964, №1.
2. *Маргалин И.С.* Объемная пряжа. ЦИНТИИлегпром, 1961.
3. Измерение объемной пряжи. "Экспресс-информация" №5, 1962.
4. *Мазов Ю.Ф.* Метод определения удельного объема эластичных нитей. Химические волокна, 1964, № 3.
5. *Садикова Ф.Х.* Некоторые механические и физические свойства капроновых извитых нитей типа эластик. Текстильная промышленность, 1964, № 1.
6. *Munden D.I., Fletcher W.A.* Hostelling und Eigenschaften gestrichter Stretch. Artikh- Textile-Praxis's, 1957, № 46.
7. *Кальницкий Л.Б.* О пористости трикотажа. Текстильная промышленность, 1963, № 5.
8. *Шорин В.И., Усенко Т.Д.* Параметры, влияющие на величину объемного заполнения трикотажа, используемого в качестве армирующего наполнителя для пластмасс. Текстильная промышленность, ЦНИИТЭлегпром, 1971.
9. *Гензер М.С.* Лечебный трикотаж. Москва: «Легкая индустрия», 1975.
10. *Куклин Г.И., Соловьев А.Н.* Текстильное материаловедение. Москва: «Легкая индустрия», 1967.

STUDY OF MEDICAL CLOTH'S POROSITY

Elizaveta Buadze, Maia Sharabidze, Rusudan Bochorishvili, Nato Pailodze
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

SUMMARY

In the work the porosity and capillarity of the cloth manufactured from different loops of textile linen have been studied. It has been established that textile linen is characterized by the best capillarity of loops knitted by lasting 1:1 which corresponds the result of obtained porosity. As for the simple sunk loop its porosity is better than porosity of lasting 1:1 but capillarity is less as the fabric is thick and cotton calico cant be used as medical cloth.

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОСТИ МЕДИЦИНСКИХ САЛФЕТОК

Е.Буадзе, М.Шарабидзе, Р.Бочоришвили, Н.Паилодзе
Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели

РЕЗЮМЕ

В работе изучена пористость медицинских салфеток, изготовленных их трикотажного полотна разного переплетения. Согласно полученным результатам установлено, что самой хорошей капиллярностью характеризуется трикотажное полотно с переплетением «ластик 1:1». Несмотря на более высокую пористость кулирного переплетения, оно отличается низкой капиллярностью, что связано с большой толщиной полотна, и хлопчатобумажная ткань для медицинских салфеток в данном случае непригодна.



საქართველოს სამეცნიერო საზოგადოებრიობამ დიდი დანაკლისი განიცადა – გარდაიცვალა ღვაწლმოსილი ქართველი მეცნიერ-მეტალურგი, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის აკადემიკოსი, მეცნიერების დამსახურებული მოღვაწე, სახელმწიფო პრემიის ლაურეატი, საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის პრეზიდენტის წევრი, ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილების აკადემიკოს-მდივანი ბატონი გურამ გველეხიანი.

ბატონმა გურამმა თავისი აქტიური და ნაყოფიერი სამეცნიერო მოღვაწეობის ხანგრძლივი პერიოდის განმავლობაში მნიშვნელოვანი და არსებითი წვლილი შეიტანა მეტალურგიისა და ფიზიკური ქიმიის წამყვანი დარგების განვითარების საქმეში.

მან შექმნა მეტალურგიული პროცესების თერმოდინამიკის სპეციალისტთა სკოლა და საფუძველი ჩაუყარა საქართველოში ამ დარგის განვითარებას.

მის მიერ გამოკვლეულია და შესწავლილია თანამედროვე ტექნიკისათვის მნიშვნელოვანი მთელი რიგი პროცესები, რომელთა უმეტესობა შეტანილია მონაცემთა ბანკში და ფუნდამენტურ ცნობარებში.

ადგილობრივი მინერალური ნედლეულიდან ფერადი ლითონების მიღების სხვადასხვა ოპტიმალური პროცესების გამოკვლევისა და შესწავლის საკითხებზე გამოქვეყნებული მისი ნაშრომები აღინიშნა პეტრე მელიქიშვილისა და გიორგი ნიკოლაძის საპატიო პრემიებით. ბატონი გურამი დაჯილდოებული იყო საქართველოს სახელმწიფო პრემიით, იყო ორასამდე სამეცნიერო ნაშრომის, 5 მონოგრაფიისა და 2 სახელმძღვანელოს ავტორი. მისი ხელმძღვანელობით მომზადებულია 20 მეცნიერებათა კანდიდატი და 5 მეცნიერებათა დოქტორი.

ბატონი გურამი 15 წელი ხელმძღვანელობდა საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიის განყოფილებას და ქვეყნისათვის საკმაოდ მძიმე პერიოდში ბევრი სასიკეთო საქმე გააკეთა მეცნიერებისათვის და განყოფილებაში შემაჯავლი ინსტიტუტებისათვის.

იგი ორი ათეული წელი ხელმძღვანელობდა ფთავაძის მეტალურგიისა და მასალათგამძლეობის ინსტიტუტის ლაბორატორიას, 10 წლის განმავლობაში იყო ამავე ინსტიტუტის დირექტორის მოადგილე სამეცნიერო დარგში, ხანგრძლივად და ერთგულად ემსახურებოდა ახალგაზრდა სამეცნიერო კადრების აღზრდის საქმეს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტში.

ბატონი გურამი ასევე აქტიურ მონაწილეობას იღებდა საზოგადოებრივ საქმიანობაში. წლების განმავლობაში იგი იყო საქართველოს სახელმწიფო პრემიების კომიტეტის წევრი, სწავლულ ექსპერტთა საბჭოს წევრი, ამ საბჭოს ქიმიისა და მეტალურგიის დარგობრივი სექციის თავმჯდომარე, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტისა და ფთავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტის საკვალეფიკაციო საბჭოების წევრი და სხვა.

ბატონ გურამის ფართო სამეცნიერო-პედაგოგიური და საზოგადოებრივი მოღვაწეობის პარალელურად არ შეიძლება არ აღინიშნოს მისი გამორჩეული თვისებებიც, რომლითაც ბუნებამ უხვად დააჯილდოვა, ჭეშმარიტი ინტელიგენტი ოჯახის შთამომავალი, იგი იყო სიკეთით სავსე,

სადა და გულშემატკივარი პიროვნება, რის გამოც დიდი სიყვარული და პატივისცემა დაიმსახურა საზოგადოებაში.

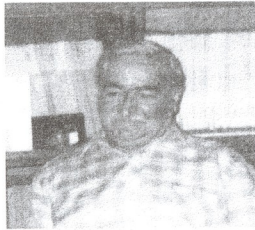
საქართველოს სამეცნიერო საზოგადოებრიობა და საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ჟურნალ "მაცნე"-ს რედაქცია ღრმა მწუხარებას გამოთქვამს გამოჩენილი ქართველო მეცნიერის, მამულიშვილის და კოლეგის, ღირსეული პიროვნების, ბატონ გურამ გველესიანის გარდაცვალების გამო და გულწრფელ თანაგრძნობას უცხადებს მის ოჯახს.

CONDOLENCE

Untimely deceased Guram Gvelesiani, wonderful person, outstanding scientist and teacher, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Member of Georgian National Academy of Sciences, for a long time Academician-Secretary of Department of Chemistry and Chemical Technology of Georgian National Academy of Sciences. Georgian scientific society sincerely condolences about such irreplaceable loss and shows profound sympathy for his family and colleges.

СОБОЛЕЗНОВАНИЕ

Безвременно ушел из жизни Гурам Георгиевич Гвелесиани, замечательный человек, известный ученый и педагог, доктор химических наук, профессор, член Национальной Академии наук Грузии, долгие годы бывший академиком-секретарем отделения химии и химической технологии АН Грузии. Научная общественность Грузии глубоко скорбит по поводу этой невозможной утраты и выражает соболезнование семье покойного и всем его коллегам.



პროფესორ რომან გიგაურის ხსოვნას

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ზოგადი და არაორგანული ქიმიის კათედრის გამგეს, დიდ მამულშიწილს და მეცნიერს, მრავალი თაობის აღმზრდელს, პეტრე მელიქიშვილის სახელობის პრემიის ლაურეატს, ტექნიკის მეცნიერებათა დოქტორს, პროფესორ რომან გიგაურს მიმდინარე წელს დაბადებიდან სამოცდაათი წელი შეუსრულდებოდა.

რომან გიგაური დაიბადა მცხეთის რაიონის სოფელ ნავდარანთკარში. საშუალო სკოლაში იგი თავიდანვე გამოირჩეოდა დიდი სიბეჯითით და სწავლისადმი უსაზღვრო სიყვარულით. სკოლის დამთავრების შემდეგ იგი წარმატებით აბარებს მისაღებ გამოცდებს თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტზე. ნიჭიერმა ახალგაზრდამ მაშინვე მიიპყრო პროფესორ-მასწავლებელთა ყურადღება. სწავლობდა ბეჯითად, აქტიურ მონაწილეობას ღებულობდა კათედრის კვლევით საქმიანობაში.

უნივერსიტეტის დამთავრების შემდეგ მან სწავლა გააგრძელა ასპირანტურაში. სწორედ ასპირანტურაში სწავლის პერიოდში დაინტერესდა იგი დარიშხანით.

დარიშხანი საქართველოს ერთ-ერთი გამორჩეული წიაღისეული სიმდიდრეა. რაჭისა და ცანის მადნები უნიკალურია მთელს მსოფლიოში დარიშხანის მაღალი პროცენტული შემცველობით. სწორედ ამიტომ გასული საუკუნის 90-იან წლებამდე საქართველოში აწარმოებდნენ არა მარტო განსაკუთრებული სისუფთავის მეტალურ დარიშხანს, არამედ მის ნაერთებსაც (სულ 16 დასახელების პრეპარატს). სწორედ დარიშხანის ნაერთების კვლევას ჩაუღდა სათავეში რ. გიგაური გასული საუკუნის 70-იან წლებში. ამ მიზნით იგი ხანგრძლივი სამეცნიერო მივლინებით გაემგზავრა ყაზანის ქიმიურ-ტექნოლოგიურ ინსტიტუტში, რომელიც იმ დროისათვის ფოსფორისა და დარიშხანის სამეცნიერო სკოლის ცენტრად იყო აღიარებული. მას ხელმძღვანელობდა მსოფლიოში გამოჩენილი მეცნიერი, სახელმწიფო პრემიის ლაურეატი, პროფესორი გილმ კამაი. რ. გიგაური გ. კამაის საყვარელი ასპირანტი გახლდათ. სწორედ მისი ხელმძღვანელობით დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია 1971 წელს თემაზე: „დარიშხანოვანი მჟავას ეთერების მიღების საკითხისათვის“. დისერტაცია დარიშხანის ნაერთების გამოყენების პრაქტიკულ საკითხებს ეხებოდა, რაც იმ დროისათვის იშვიათ მოვლენას წარმოადგენდა. დაცვის შემდეგ იგი კვლავ დიდი ენერჯით განაგრძობს მუშაობას ამ მიმართულებით.

1987 წელს რომან გიგაური ქალაქ ყაზანის ქიმიურ-ტექნოლოგიურ ინსტიტუტში იცავს სადოქტორო დისერტაციას. დაცვას ესწრებოდნენ მსოფლიოში გამოჩენილი ქიმიკოსები. სწორედ მათ მიერ ითქვა პირველად, რომ დარიშხანის კვლევის ცენტრმა ყაზანიდან თბილისში გადმოინაცვლა. ეს იყო ჩვენი თანამემამულის ჭეშმარიტი აღიარება.

ბატონი რომანი იყო უზომოდ შრომისმოყვარე და ნიჭიერი მეცნიერი. მან არ იცოდა, რა იყო დაღლა, არ იცოდა დასვენება. მისი და მისი მოწაფეების მიერ რაჭის საბოლოო-ქიმიურ კომბინატში დანერგილ იქნა ზესუფთა მეტალური დარიშხანის, სამკლორიანი დარიშხანის, სხვადასხვა მეტალთა არსენატების და ჰიდროარსენატების მიღების ხერხები, რომელმაც ჩვენს ქვეყანას მილიონობით ლარის მოგება მისცა. იგი იყო საქართველოში დარიშხანის და სურმის ქიმიის ფუძემდებელი. ხელმძღვანელობდა მაგისტრანტებს, ასპირანტებს და მაძიებლებს. მისი ხელმძღვანელობით და კონსულტაციით დაცული იქნა 33 საკანდიდატო და სადოქტორო დისერტაცია. მას უამრავი შრომები ჰქონდა გამოქვეყნებული რუსეთის ცენტრალურ და საზღვარგარეთის სხვადასხვა ჟურნალებში. მთლიანობაში იყო 400-ზე მეტი სამეცნიერო



შრომის ავტორი, აქედან 100-მდე ყოფილი საბჭოთა კავშირის საავტორო მოწმობა გამოგონებაზე და საქართველოს პატენტი იყო.

მთელი ცხოვრების მანძილზე იგი თავდაუზოგავად შრომობდა. წერდა სამეცნიერო სტატიებს, რეცენზიებს, სახელმძღვანელოებს, ლიტერატურულ ნარკვევებს. 2005 წელს დაიბეჭდა მოგონებების კრებული, რომელიც მის ბავშვობას ეძღვნება და დიდი ინტერესით იკითხება. მეორე დიდი მოცულობის ავტობიოგრაფიულ მოგონებებს იგი სიცოცხლის ბოლო წუთამდე წერდა. ეს წიგნი უთუოდ მალე იხილავს დღის სინათლეს და მკითხველი მას აუცილებლად გაეცნობა.

ბატონი რომანი იყო ჭეშმარიტად ქართველი კაცის განსახიერება. თავისი პატიოსნებით, მაღალი ზნეობით, სამშობლოს უსაზღვრო სიყვარულით, სიკეთით, ვაჟკაცობით, პირდაპირობით და პირში სიმართლის თქმის უნარით.

მას უსაზღვროდ უყვარდა თავისი მშობლები, დედამამიშვილები, ახლობლები, ნათესავები და მეგობრები. უსაზღვროდ უყვარდა თავისი მეუღლე ქალბატონი მედიკო ინჯია, რომელმაც თავიდან ბოლომდე გაუწია ღირსეული მეორე ნახევრობა.

უამრავ კარგ თვისებებს შორის, რომელიც ახასიათებდა ბატონ რომანს, არ შეგვიძლია არ აღვნიშნოთ ერთი თვისება – გარდაცვლილისადმი უსაზღვრო პატივისცემის გრძნობა. ძალიან ხშირად თავს მოგვიყრიდა ხოლმე უახლოეს მეგობრებს და თვითონ გაგვახსენებდა იმ ქვეყნად წასული ჩვენი მასწავლებლების თუ მეგობრების დაბადების ან გარდაცვალების დღეებს. ჩვენც აუცილებლად მივდიოდით საფლავზე და თითო ჭიქით ვსვამდით მათ მოსაგონარს. კიდევ ერთი თვისება ჰქონდა გამორჩეული. უახლოესი ადამიანის დაკრძალვის შემდეგ იგი ყველაზე ბოლოს ტოვებდა დასაფლავების ადგილს. ამით თითქოს უფრო ღიდ სიყვარულს გამოხატავდა წასული ადამიანის მიმართ.

ძნელია და დღესაც გვიჭირს იმასთან შეგუება, რომ ჩვენს შორის აღარ არის ბატონი რომანი. მისი მოგონება მარად იცოცხლებს ჩვენს ხსოვნაში.

შოთა სამსონია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის წევრ-კორესპონდენტი, ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის მიმართულების სრული პროფესორი

გიორგი ჩაჩავა

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ასოცირებული პროფესორი,

CONDOLENCE

Untimely deceased Roman Gigauri, wonderful person, outstanding scientist and teacher, Doctor of Chemical Sciences, Professor. Georgian scientific society sincerely condolences about such irreplaceable loss and shows profound sympathy for his family and colleges.

СОБОЛЕЗНОВАНИЕ

Безвременно ушел из жизни Роман Гигаури, замечательный человек, известный ученый и педагог, доктор химических наук, профессор. Научная общественность Грузии глубоко скорбит по поводу этой невосполнимой утраты и выражает соболезнование семье покойного и всем его коллегам.

ინფორმაცია ავტორებისათვის

ჟურნალი "საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია" აქვეყნებს სტატიებს ქიმიური მეცნიერების დარგში ქართულ, ინგლისურ და რუსულ ენებზე; მიმოხილვებისა და ინფორმაციული ხასიათის მასალების წარმოდგენა შესაძლებელია სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებით. გამოსაქვეყნებელი მასალის მოცულობა, ფორმატი და მისი წარმოდგენის სხვა პირობები შეთანხმებული უნდა იყოს პასუხისმგებელ მდივანთან, ავტორებმა ტექსტი უნდა წარმოადგინონ ელექტრონულ ფორმაში, Microsoft Word ფაილის (*.doc ან *.rtf) სახით, ნახაზები და სურათები – jpg-ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება.

INFORMATION for AUTHORS

The journal "Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series" is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertising materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (*.doc or *.rtf), figures and pictures – as jpg-files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал "Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая" публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (*.doc или *.rtf), рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде jpg-файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку.

