

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

**ქიმიის სერია**

**CHEMICAL SERIES**

**СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

**ISSN – 0132 – 6074**

**ტომი**

**2009 № 4 Volume 35**

**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**

**2009 № 4 Volume 35**

**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 35 № 4

Том

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

2009

## სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ი.ბარათაშვილი, ი.რუჟილო (პოლონეთი),  
ე.ქემერტელიძე, შ.სამსონია, გ.ცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გ.ციციშვილი,  
ვ.ციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კ.ჯაფარიძე (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 ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1–დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე:  
www.ipoc.org.ge

## EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, 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 Proceedings (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, К.Г.Джапаридзе  
(заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружило (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 журнала (начиная с тома 33, № 1) смотрите на веб-сайте  
www.ipoc.org.ge

## შინაარსი

ატომობანული ქიმიის

- ო.ლეკაშვილი, ც.კაკულია, ლ.ჯანიაშვილი, ნ.ქავთარაძე, მ.ბეროშვილი, რ.ჭელია.* აცეტილბონიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილ კომპლექსების მიღების ზოგიერთი საკითხი 429
- ნ.ქავთარაძე, რ.ჭელია, ლ.ნადარია, ნ.ჯალაბაძე.* ამორფული ტყვიის ვოლფრამატის მიღება და მისი გარდაქმნა ნანოკრისტალურ სცინტილაციურ ფხვნილად 433
- მ.რუსია, მ.კობალეიშვილი, ქვიორვაძე, ნ.სალარაძე, კ.რუსია.* დარიშხანის(V)-სურმა(V)-ოქსიდის მიღების ახალი შესაძლებლობა\* 443

ელექტროქიმიის

- დ.ფეტეიაშვილი, კ.სულაბერიძე, გ.ბეზარაშვილი, ლ.ლურჯუმელია, გაბაშიძე.* სხვადასხვა შედგენილობის მყარ ზედაპირებზე ჟანგბადის ატომთა ჰეტეროგენული რეკომბინაციის გამოკვლევა\* 447
- მ.მიქაბერიძე, დ.რამაზაშვილი, ლ.ახვლედიანი, ევოზალიშვილი, გ.გორდეზიანი.* Ti-Ni-Ge სისტემის ნანოკრისტალურ შენადნობთა ელექტროქიმიური კვლევა\* 452

ფიზიკური ქიმიის

- ო.ჭელიძე, მ.ხონაშვილი, ი.გურგენიძე, მ.ჩანკაშვილი, ნ.იმნაძე, ნ.ნიჟარაძე.* ფსიქოტროპული პრეპარატების – ტრიფტაზინისა და ციკლოდოლის ელექტროქიმიური, სპექტროფოტომეტრული და ქრომატოგრაფიული კვლევა 453
- ო.ჭელიძე, ლ.ენუქიძე, ნ.ხავთასი, მ.ჩანკაშვილი, ი.ხარისჩარიშვილი.* ბიონიმიუში (ხის ფოთლებში) მძიმე მეტალების დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიისა და რენტგენო-ფლუორესცენტული სპექტროსკოპიის მეთოდებით მიღებული შედეგების შედარებითი შეფასება\* 460
- რ.თუშურაშვილი, მ.ფანჩიძე, გ.შენიძე.* საღებრის “პირდაპირი წითელი - 2C”-ს წყალხსნარების რადიაციულ – ქიმიური გარდაქმნა\* 463
- ი.ნახუცრიშვილი, ო.მიქაძე, გ.მიქაძე, ნ.მაისურაძე.* Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის წარმომქმნელი შენადნობების მაღალ-ტემპერატურული ჟანგვის პროცესში დიფუზიის ეფექტური ზედაპირის ცვლილებების შესახებ\* 466
- ე.ქაჩიბაია, რ.ახვლედიანი, რ.იმნაძე, თ.პაიკიძე.* Li-იონური აკუმულატორებისათვის საკათოდე მასალებად მაღალვოლტიანი ნიკელ-მანგანუმიანი ოქსიდური შპინელების შემუშავება\* 472
- გ.გვეგიაძე, რ.გულიაევა, ო.დავარაშვილი, მ.მაგანია, მ.ენუქაშვილი, ა.ფაშაევი, ვ.ალიევი, ვ.ზლომანოვი.* ტყვიის ტელურიდების ეპიტაქსიალური ფენების ზოგიერთი მახასიათებლების შესწავლა\* 475
- მ.ზაუტაშვილი, თ.კორძაზია, ნ.ფირცხალავა, ნ.ბურკიაშვილი, ი.რუბაშვილი.* ცეოლითების გავლენა იონჯასა და მჟაუნას აღმოცენების უნარზე\* 478
- ო.დავარაშვილი, ლ.ბიჩკოვა, მ.ენუქაშვილი, მ.მაგანია.* IV-VI ნახევარგამტარებში დენის გამტართა დაბალი კონცენტრაციები “უარყოფითი” წნევების პირობებში\* 484
- ო.ჭელიძე, ლ.ენუქიძე, მ.ჩანკაშვილი, ნ.ხავთასი, ი.ხარისჩარიშვილი.* საქართველოს ძირითადი ქალაქების მოსახლეობის თმაში ზოგიერთი მძიმე ლითონის შემცველობის კვლევა დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიისა და რენტგენო-ფლუორესცენტული სპექტროსკოპიის მეთოდებით\* 488
- კ.ხარატურიანი, ლ.მახარაძე, გ.მჭედლიშვილი.* გაფუებული პერლიტის დაყოფითი თვისებები\* 494
- კ.ხარატურიანი, ლ.მახარაძე, გ.მჭედლიშვილი.* ნავთობის მსუბუქი ფრაქციების ქრომატოგრაფიული კვლევა გაფუებული პერლიტის გამოყენებით\* 498

\* რეზიუმე

<i>გ.ჯინჭარაძე, ბ.გოგიჩაიშვილი, ნ.ბოკუჩავა, დ.ჯინჭარაძე.</i> წყალტუბოს მინერალური წყლების რაციონალური გამოყენების ფიზიკურ-ქიმიური ასპექტები *	502
<b>მათემატიკური ქიმია</b>	
<i>გ.ჩაჩავა, ნ.ოსიანიკოვა, მ.გვერდწითელი.</i> სილიციუმის ჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა	503
<i>ნ.კუპატაძე, მ.გვერდწითელი.</i> P(III) ჰალოგენიდების მათემატიკური გამოკვლევა	504
<i>გ.ჩაჩავა, მ.გვერდწითელი, მ.გვერდწითელი.</i> Pb(II) ჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა*	505
<b>ფარმაცოქიმია</b>	
<i>ლ.კინწურაშვილი.</i> ოჯახ <i>Ranunculaceae</i> - ს საქართველოში გავრცელებული ზოგიერთი სახეობის ალკალოიდები *	507
<b>აბრარული ქიმია</b>	
<i>შ.ჯაფარიძე, ვ.დოლიძე, შ.შათირიშვილი, ბ.წერეთელი.</i> ბენტონიტებით დამუშავების გავლენა თეთრი ღვინომასალების დაწმენდასა და სტაბილიზაციაზე	508
<b>ბარემოს ქიმია</b>	
<i>რ.თუშურაშვილი, გ.შანიძე, მ.ფანჩიძე, ც.ბასილაძე.</i> მანგანუმის ნაერთების გამოყენება ორგანული საღებრების შემცველი ჩამდინარე წყლების გაწმენდის მიზნით	511
<b>ქიმიური ტექნოლოგია</b>	
<i>რ.დუნდუა, გ.გობეჩია, ნ.ბუთლიაშვილი.</i> მანგანუმის დიოქსიდის შემცველი წარმოების ნარჩენების გადამუშავება	515
<i>მ.შარაბიძე, თ.მოსეშვილი, ე.გამყრელიძე.</i> მაღალმოდულური ვისკოზის ლეგვის შესაძლებლობების კვლევა	520
<i>რ.გოცირიძე, ნ.მხეიძე, მ.ფიფაიშვილი, ს.მხეიძე.</i> საყოფაცხოვრებო მოხმარების მიკროფილტრაციული მოწყობილობა სასმელი წყლის ბიოლოგიური გაუსნებოვნებისთვის	523
<i>ჯ.გველესიანი, თ.ლეჟავა, მ.მამფორია.</i> სპილენძის კოლჩედანური ფლოტაციური კონცენტრატის დესულფურიზაცია ჟანგბადის გარემოში	527
<i>მ.კერესელიძე, ი.ფულარიანი, ვ.ბაძოშვილი, ა.რუხაძე.</i> დარიშხანის შემცველი მადნებიდან მაღალი სისუფთავის დარიშხანისა და მისი ზოგიერთი ნაერთის მიღების ახალი ტექნოლოგიის დამუშავება	532
<i>თ.ჩახუნაშვილი, თ.მესტიერიშვილი, ნ.ბუთლიაშვილი, გ.გობეჩია, მ.დადუნაშვილი, ჟ.ქებაძე, თ.როყვა, დ.ეჭეთიძეშვილი.</i> მანგანუმშემცველი ნედლეულის აღდგენითი გამოწვის პროცესის სრულყოფა	535
<i>ო.ლომთაძე, მ.ჟღენტაძე, გ.ჩიმაკაძე.</i> ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების საწინააღმდეგო ახალი პროლონგირებული თვისების პრეპარატები*	543
<i>მ.დათუაშვილი, ნ.დოლიძე, ლ.ლურსმანაშვილი, ი.უგრეხელიძე, ქ.ჩირვაძე.</i> სამხედრო უნიფორმის პაკეტის ქვეშ არსებული მიკროკლიმატის დამოკიდებულება გამოყენებული ნედლეულის ბოჭკოვან შემადგენლობაზე	544
<i>მ.შალამბერიძე, ნ.ლომთაძე, მ.გრძელიძე.</i> წრფივი და სტრუქტურირებული საფეხსაცმელე თერმოსალტოპლასტების თერმოდინამიკური თვისებები *	548
<b>ქიმიის ისტორია</b>	
<i>თ.ცინცაძე, მ.რუხაძე, ლ.ხიდაშელი, რ.ჩაგუნავა.</i> თბილისის თერმული წყლების ანალიზის ისტორიისთვის	549
<i>ც.რამიშვილი, ვ.ციციშვილი.</i> ჰალოგენების ჟანგბადიანი მჟავების ქართული სახელწოდებების შესახებ	552
<b>ინფორმაცია ავტორებისათვის</b>	554

\* რეზიუმე

CONTENTS

**INORGANIC CHEMISTRY**

- O.Lekashvili, T.Kakulia, L.Janiasihvili, N.Kavtaradze, M.Beroshvili, R.Chedia.* Some Subjects on the Preparation of Rhenium Carbonyl Complexes Containing Acetonitrile Ligands\* 432
- N.Kavtaradze, R.Chedia, L.Nadaria, N.Jalabadze.* Preparation of Amorphous Lead Tungstate and its Transformation in Nanocrystalline Scintillation Powder\* 438
- M.Rusia, M.Kopaleishvili, K.Giorgadze, N.Sagaradze, K.Rukhaia.* New Ways Of Getting Arsenic Sulphide - Arsenic(V)-Stibium (V)-Oxide\* 443

**ELECTROCHEMISTRY**

- D.Petviashvili, K.Sulaberidze, G.Bezarashvili, L.Gurchumelia, G.Abashidze.* Investigation of Heterogeneous Recombination of Oxygen Atoms on Solid Surfaces of Different Composition 444
- M.Mikaberidze, D.Ramazashvili, L.Akhvlediani, E.Gozalishvili, G.Gordeziani.* Electrochemical Investigation Of Nanocrystalline Ti-Ni-Ge System Alloys 448

**PHYSICAL CHEMISTRY**

- T.Chelidze, M.Khokhashvili, I.Gurgenidze, M.Chankashvili, N.Nizharadze, N.Imnadze.* Investigation of Psychotropic Preparations Triptasine and Cyclodole by Electrochemical, Spectrophotometric and Chromatografic Methods\* 457
- T.Chelidze, L.Enukidze, N.Khavtasi, M.Chankashvili, I.Kharischarishvili.* The Determination of Heavy Metals in Biological Stuff by Differential-Impulse Polarographic and Roentgeno-Fluorescence Spectrometer Methodes of Analysis\* 460
- R.Tushurashvili, M.Panchvidze, G.Shanidze.* Radiation – Chemical Transformation of Aqueous Solutions of the Dye “DIRECT RED – 2C”\* 463
- I.Nakhutsrishvili, O.Mikadze, G.Mikadze, N.Maisuradze.* On Changes of Effective Diffusion Areas in High Temperature Oxidation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Forming Alloys\* 466
- E.Kachibaia, R.Akhvlediani, R.Imnadze, T.Paikidze.* Elaboration of High Voltage Nickel – Manganese Oxides Spinels as Cathode Materials for Li- Ion Accumulators\* 472
- M.Enukashvili, R.Guljaev, O.Davarashvili, M.Dzaganija, M.Enukashvili, A.Pashaev, V.Aliyev, V.Zlomanov.* Study of Some Characteristics of Epitaxial Layers of Lead Tellurides\* 475
- M.Zautashvili, T.Kordzakhia, N.Pirtskhalava, N.Burkiashvili, I.Rubashvili.* Influence of Zeolites on the Germination Effect of Alfalfa and Sorrel\* 478
- O.Davarashvili, L.Bychkova, M.Enukashvili, M.Dzaganija.* Low Concentration of the Current Carriers in Doped IV-VI Semiconductors at "NEGATIVE" Pressure\* 484
- T.Chelidze, L.Enukidze, M.Chankashvili, N.Khavtasi, I.Kharischarishvili.* Research of the Content of Some Heavy Metals in the Samples of Hair Taken from Residents of Major Cities Using Methods of Differential-Impulsive Polarography and X-Ray Fluorescence Spectroscopy\* 488
- K.Khachaturian, L.Makharadze, G.Mchedlishvili.* Division Features of Swelled Perlite\* 494
- K.Khachaturian, L.Makharadze, G.Mchedlishvili.* Chromatographic Analysis for Oil Light Fractions With Using of Swelled Perlite\* 498
- G.Jincharadze, B.Gogichaishvili, N.Bokuchava, D.Jincharadze.* Physicochemical Aspects of Rational Use of Tskhaltubo Mineral Waters\* 502

**MATHEMATICAL COMPOUNDS**

- G.Chachava, N.Ovsyanikova, M.Gverdtsiteli.* Mathematical-Chemical Investigation of Silicon Halides\* 503

\* Summary

<i>N.Kupatadze, M.Gverdtsiteli.</i> Mathematical-Chemical Investigation of P(III) Halides *	504
<i>G.Chachava, M.Kvernadze, M.Gverdtsiteli.</i> Mathematical-Chemical Investigation of Pb(II) Halides	505
<b><u>PHARMACOCHEMISTRY</u></b>	
<i>L.Kintsurashvili.</i> Alkaloids of some Plants of Family <i>Ranunculaceae</i> , Growing in Georgia *	507
<b><u>AGRARIAN CHEMISTRY</u></b>	
<i>Sh.Japaridze, V.Dolidze, Sh.Shatirishvili, B.Tsereteli.</i> Influence of Bentonite Processing on Clarification and Stabilization of White Wine Materials*	510
<b><u>CHEMISTRY OF ENVIRONMENT</u></b>	
<i>R.Tushurashvili, G.Shanidze, M.Panchvidze, Ts.Basiladze.</i> Use of Manganese Compounds for Purification of Sewage, Containing Organic Dyes*	514
<b><u>CHEMICAL TECHNOLOGY</u></b>	
<i>R.Dundua, G.Gobechia, N.Butliashvili.</i> Processing of Residue Silt of Electrolytic Manganese Dioxide Production*	519
<i>M.Sharabidze, T.Moseshvili, E.Gamkrelidze.</i> Research of Possibilities of Dyeing High Module Viscose Fibers*	522
<i>R.Gotsiridze, N.Mkheidze, M.Pipaishvili, S.Mkheidze.</i> Household Microfiltration Device for Biological Disinfection of Water*	526
<i>J.Gvelesiani, T.Lezhava, M.Mamporia.</i> Desulphurization of Copper Pyrite Flotation Concentrates in Oxygen Medium*	531
<i>M.Kereselidze, I.Pulariani, V.Badzoshvili, A.Rukhadze.</i> Development of New Technology of Obtaining High Purity Arsenic and its Compounds from Arsenic Containing Ore*	534
<i>Th.Chakhunashvili, T.Mestvirishvili, N.Butliashvili, G.Gobechia, M.Dadunashvili, Zh.Kebadze, T.Rokva, D.Ekvtimishvili.</i> Improvement of the Process of Reduction Roasting of Manganese Containing Raw Materials*	539
<i>O.Lomtadze, M.Jgenti, G.Chimakadze.</i> New Preparations Against Ticks with Long Term Effect*	543
<i>M.Datuashvili, N.Dolidze, L.Lursmanashvili, I.Ugrekheldze, K.Chirgadze.</i> Dependence of the Microclimate Under the Package of Military Uniforms from the Fibrous Composition of the Materials Used*	546
<i>M.Shalamberidze, N.Lomtadze, M.Gdzeldze.</i> Thermodynamical Properties of Linier and Struqturized Thermoplastes for Shoes*	548
<b><u>HISTORY OF SCIENCE AND TECHNIQUE</u></b>	
<i>T.Tsintsadze, M.Rukhadze, L.Khidasheli, R.Chagunava.</i> For History of Tbilisi Thermal Water *	551
<i>Ts.Ramishvili, V.Tsitsishvili.</i> About Georgian Names For Oxigen Acids Of Halogens *	553
<b>INFORMATION for AUTHORS</b>	554

\* Summary



## СОДЕРЖАНИЕ

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- О.И.Лекашвили, Ц.В.Какулия, Л.К.Джаниашивили, Н.А.Кавтарадзе, М.Г.Берошвили, Р.В.Чедия.* Некоторые вопросы получения карбонильных комплексов рения, содержащих ацетонитрильные лиганды 432
- Н.А.Кавтарадзе, Р.В.Чедия, Л.В.Надария, Н.В.Джалабадзе.* Получение аморфного вольфрамата свинца и его преобразование в нанокристаллический сцинтиляционный порошок\* 438
- М.Ш.Русия, М.Т.Копалеишвили, К.П.Гиоргадзе, Н.Ш.Сагарадзе, К.Дж.Рухая.* Новая возможность получения оксида мышьяка(V) - сурьмы(V) 439

**ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

- Д.И.Петвиашвили, К.Т.Сулаберидзе, Г.С.Безарашвили, Л.В.Гурчумелиа, Г.С.Абашидзе.* Исследование гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на твердых поверхностях различного состава\* 447
- М.П.Микаберидзе, Д.Р.Рамазашивили, Л.А.Ахвледiani, Э.И.Гозалишвили, Г.А.Гордезиани.* Электрохимическое исследование нанокристаллических сплавов системы *Ti-Ni-Ge*\* 452

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

- Т.Р.Челидзе, М.О.Хохашивили, И.А. Гургенидзе, М.В.Чанкашвили, Н.Э.Имнадзе, М.Нижарадзе.* Электрохимическое, спектрофотометрическое и хроматографическое исследования психотропных препаратов – трифтазина и циклодола\* 457
- Т.Р.Челидзе, Л.Г.Енукидзе, Н.С.Хавтаси, М.В.Чанкашвили, И.З.Харисчаришвили.* Сравнительная оценка результатов определения тяжелых металлов в биопробах (листьях деревьев) методами дифференциально-импульсной полярографии и рентгено-флуоресцентной спектроскопии 458
- Р.Г.Тушурашвили, М.В.Панчвидзе, Г.В.Шанидзе.* Радиационно-химическое превращение водных растворов красителя “Прямой-красный 2С” 461
- И.Г.Нахуциришвили, О.И.Микадзе, Г.О.Микадзе, Н.И.Майсурадзе.* Об изменениях эффективной площади диффузии при высокотемпературном окислении  $Al_2O_3$ -формирующих сплавов 464
- Э.И.Качибая, Р.А.Ахвледiani, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе.* Разработка высоковольтных никель-марганцевых оксидных шпинелей в качестве катодных материалов Li-ионных аккумуляторов 467
- Г.Г.Гегиадзе, Р.Г.Гуляев, О.И.Даварашвили, М.А.Дзагания, М.И.Енукашвили, А.М.Пашаев, В.А.Алиев, В.П. Зломанов.* Изучение некоторых характеристик эпитаксиальных слоев теллурида свинца 473
- М.Г.Зауташивили, Т.Н.Кордзахия, Н.В.Пирицхалава, Н.О.Буркиашивили, И.М.Рубашивили.* К воздействию цеолитов на всхожесть семян люцерны и щавеля 476
- О.И.Даварашвили, Л.П.Бычкова, М.И.Енукашвили, М.А.Дзагания.* Низкие концентрации носителей заряда в легированных полупроводниках IV-VI при «отрицательных» давлениях 479
- Т.Р.Челидзе, Л.Г.Енукидзе, М.В.Чанкашвили, Н.С.Хавтаси, И.З.Харисчаришвили.* Исследование содержания некоторых тяжелых металлов в волосах жителей основных городов Грузии методами дифференциально-импульсной полярографии и рентгено-флуоресцентной спектроскопии 485
- К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе, Г.С.Мчедлишвили.* Разделительные свойства вспученного перлита 489
- К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе, Г.С.Мчедлишвили.* Вспученный перлит для хроматографического исследования легких фракций нефти 495

\* Резюме

<i>Г.Г.Джинчарадзе, Б.А.Гогичайшвили, Н.В.Бокучава, Д.Г.Джинчарадзе.</i> Физико-химические аспекты рационального использования Цхалтубских минеральных вод	499
<b><u>МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ</u></b>	
<i>Г.Н.Чачава, Н.Н.Овсяникова, М.И.Гвердцители.</i> Математико-химическое исследование галогенидов кремния*	503
<i>Н.О.Купатадзе, М.И.Гвердцители.</i> Математико-химическое исследование галогенидов Р(III)*	504
<i>Г.Н.Чачава, М.С.Квернадзе, М.И.Гвердцители.</i> Математико-химическое исследование Рb(II) галогенидов*	505
<b><u>ФАРМАКОХИМИЯ</u></b>	
<i>Л.Г.Кинцурашвили.</i> Алкалоиды некоторых растений семейства <i>Ranunculaceae</i> – лютиковых, произрастающих в Грузии	506
<b><u>АГРОХИМИЯ</u></b>	
<i>Ш.Джапаридзе, В.Долидзе, Ш.Шатиришвили, Б.Цертели.</i> Влияние бентонитовой обработки на осветление и стабилизацию белых виноматериалов *	510
<b><u>ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ</u></b>	
<i>Р.Г.Тушурашвили, Г.В.Шанидзе, М.В.Панчвидзе, Ц.М.Басиладзе.</i> Использование соединений марганца для очистки сточных вод, содержащих органические красители*	514
<b><u>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ</u></b>	
<i>Р.Г.Дундуа, Г.П.Гобечия, Л.С.Бутлиашвили.</i> Переработка остаточных шламов производства электролитической двуокиси марганца *	519
<i>М.Р.Шарабидзе, Т.В.Мосешвили, Е.А.Гамкрелидзе.</i> Исследование возможностей крашения сиблона*	522
<i>Р.Гоциридзе, Н.Мхеидзе, М.Пипаишвили, С.Мхеидзе.</i> Бытовое микрофильтрационное устройство для биологического обезвреживания воды*	526
<i>Дж.Гвелесиани, Т.Лежава, М.Мампория.</i> Десульфуризация медно-колчеданного флотационного концентрата в кислородной среде *	531
<i>М.В. Кереселидзе, Ю.И. Пулариани, В.И. Бадзошвили, А.Д. Рухадзе.</i> Разработка новой технологии получения мышьяка высокой чистоты и его некоторых соединений из руд, содержащих мышьяк *	534
<i>Т.А. Чахунашвили, Т.Ш.Мествиришвили, Н.С.Бутлиашвили, Г.П.Гобечия, М.Т.Дадунашвили, Ж.М.Кебадзе, Т.В.Роква, Д.И.Еквимишвили.</i> Усовершенствование процесса восстановительного обжига марганецсодержащего сырья *	539
<i>О.Г.Ломтадзе, М.С.Жгенти, Г.А.Чимакадзе.</i> Новые препараты пролонгированного действия против иксодовых клещей	540
<i>М.В.Датуашвили, Н.А.Долидзе, Л.Г.Лурсманашвили, И.Угрехелидзе, К.А.Чиргадзе.</i> Зависимость микроклимата под пакета военной униформы от волокнистого состава используемых материалов*	546
<i>М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе, М.Г.Грдзелидзе.</i> Термодинамические свойства линейных и структурированных термоэластопластов обувного назначения	547
<b><u>ИСТОРИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ</u></b>	
<i>Т.Г.Цинцадзе, М.В.Рухадзе, Л.В.Хидашели, Р.В.Чагунава.</i> Для истории анализа термальных вод Тбилиси*	551
<i>Ц.М.Рамишвили, В.Г.Цицишвили.</i> О грузинских названиях кислородных кислот галогенов*	553
<b>ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ</b>	554

\* Резюме

**აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი რენიუმის კარბონილ კომპლექსების მიღების ზოგიერთი საკითხი**

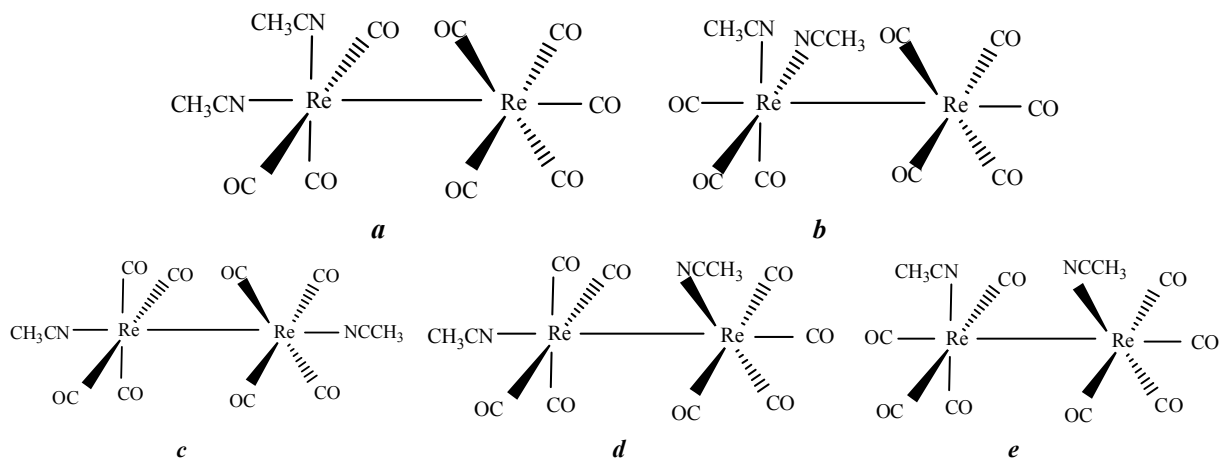
ოლიგო ლეკაშვილი, ციალა კაკულია, ლილი ჯანიაშვილი, ნინო ქავთარაძე\*, მარინე ბეროშვილი, როინ ჭელია\*

მეტალორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
\* პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

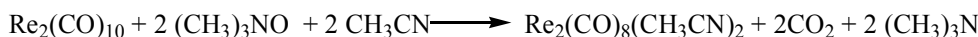
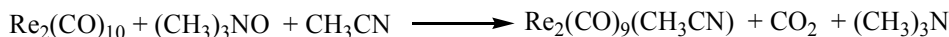
რენიუმის კარბონილის ნაწარმები ფართოდ გამოიყენება სხვადასხვა მეტალორგანული ნაერთების მისაღებად. განსაკუთრებით აღსანიშნავია უჯერი ჯგუფების შემცველი შეუღლებული ჰეტერომეტალური სისტემებისა და მრავალფეროვანი კლასტერების სინთეზის შესაძლებლობა [1-8]. ამ ნაერთების მისაღებად ძირითადად გამოიყენება დირენიუმის დეკაკარბონილი  $Re_2(CO)_{10}$ , რომლის წარმოება და გასუფთავება საკმაოდ ადვილი პროცესია [9]. მის შემადგენელ რენიუმის ატომებს ოქტაედრული სტრუქტურა გააჩნია. CO ჯგუფების ჩანაცვლება სხვა ლიგანდებით ადვილად ხორციელდება ტრიმეთილამინოქსიდის გამოყენებით [10-14]. წარმოქმნილ დირენიუმის კარბონილურ ნაწარმებს  $Re_2(CO)_{10-n}(L)_n$  ( $n=1,2$ ) ფართოდ იყენებენ, როგორც საწყის ნივთიერებებს მეტალორგანული ნაერთების სინთეზში და აგრეთვე  $^{186}Re$  და  $^{188}Re$  იზოტოპების შემცველი ნაერთების მისაღებად, რომლებიც რადიაქტიულ თერაპიულ აგენტებს წარმოადგენენ [15].

დირენიუმის შემცველი მეტალორგანული ნაერთების მისაღებად ძირითადად აცეტონიტრილის, როგორც ლაბილური ლიგანდის შემცველი დირენიუმის კარბონილური კომპლექსები  $Re_2(CO)_9(CH_3CN)$  და  $Re_2(CO)_8(CH_3CN)_2$  გამოიყენება. აცეტონიტრილის ლიგანდები საკმაოდ ლაბილურია და ისინი ადვილად შეიძლება ჩაინაცვლოს სხვა ლიგანდებით (ფოსფინებით, ამინებით, ფოსფიტებით), მათ შორის სამმაგი ბმების შემცველი ორგანული და მეტალორგანული მოლეკულებით.

$Re_2(CO)_{10}$  მოლეკულის სტრუქტურიდან გამომდინარე, ერთი ან ორი CO ჯგუფის ჩანაცვლების შემთხვევაში შესაძლებელია სხვადასხვა აღნაგობის კომპლექსების მიღება. მაგალითად, ორჩანაცვლებულ ნიტრილიან კომპლექსს  $Re_2(CO)_8(CH_3CN)_2$ , შემდეგი სტრუქტურები შეესაბამება:



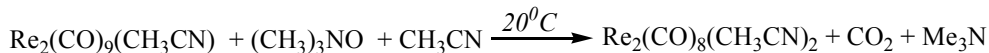
დირენიუმის დეკაკარბონილში CO ჯგუფების ჩანაცვლება ხორციელდება ტრიმეთილამინოქსიდის მეშვეობით:



რეაქციის დასრულების დეტექტირება ხდება როგორც იწ-სპექტროსკოპული, ასევე თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით [8-15]. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგნაირად: დირენიუმის დეკაკარბონილის ხსნარს აცეტონიტრილში ან დიქლორმეთან-აცეტონიტრილის ნარევიში ემატება აცეტონიტრილში ან დიქლორმეთან-აცეტონიტრილის ნარევიში გახსნილი ტრიმეთილამინოქსიდი. დიქლორმეთანის გამოყენების შემთხვევაში მიიღება 2,6-იზომერი  $Re_2(CO)_8(CH_3CN)_2$ , ხოლო გამხსნელად მხოლოდ აცეტონიტრილის გამოყენებისას მიიღება 2,6- და 2,3-იზომერების ნარევი, თანაფარდობით 2:1 [10]. ერთჩანაცვლებული დირენიუმის კომპლექსის  $Re_2(CO)_9(CH_3CN)$  მიღება საკმაოდ ადვილად მიმდინარეობს:  $Re_2(CO)_{10}$  ხსნარს

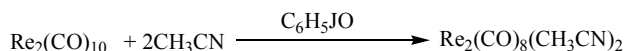
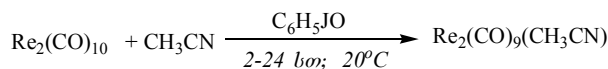
აცეტონიტრილში (მოლური თანაფარდობა  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} : \text{CH}_3\text{CN} \approx 1:1000$ ) ემატება მყარი  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ . იწ-სპექტროსკოპული მონაცემებით რეაქცია  $\sim 10$  წუთში მთავრდება (იწ-სპექტრში  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -ის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლი  $2074 \text{ სმ}^{-1}$  უბანში ქრება). ანალოგიურად ხორციელდება  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის სინთეზი:  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  ხსნარს აცეტონიტრილში ოთახის ტემპერატურაზე ემატება მყარი  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  ან მისი ხსნარი აცეტონიტრილში (მოლური თანაფარდობა  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} : \text{Me}_3\text{NO} = 1:2.05$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} : \text{CH}_3\text{CN} = 1:1000$ ). რეაქცია მიმდინარეობს ოთახის ტემპერატურაზე და მთავრდება 30 წთ-ში. თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით აღმოჩენილია ორი პროდუქტი: 2,6- და 2,3-იზომერები თანაფარდობით 2:1, გამოსავალი 70% შეადგენს.

ორჩანაცვლებული რენიუმის კომპლექსის მიღება ასევე შესაძლებელია ერთჩანაცვლებული დირენიუმის კომპლექსიდან:



რეაქციის მსვლელობას აკონტროლებენ იწ-სპექტრში  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$ -ის დამახასიათებელი შთანთქმის ზოლის ( $2105 \text{ სმ}^{-1}$ ) გაქრობით. რეაქციის პროდუქტების სარეაქციო ნარევიდან გამოყოფა ხდება ქრომატოგრაფიულად (სილიკაგელი, ელუენტი ჰექსანი/დიქლორომეთანი-1:1). მიიღება 2,6- და 2,3-იზომერები თანაფარდობით 2:1, გამოსავალი 84%.

რენიუმის კარბონილური კომპლექსები განსხვავებული მეთოდითაც არის მიღებული, რომელიც [8-10] ლიტერატურულ წყაროებში აღწერილ მეთოდებთან შედარებით უფრო რთულია, რადგან გამოიყენება ახლად მიღებული იოდოზობენზოლი და ამავე დროს, რეაქციის მიმდინარეობის ხანგრძლივობა დიდია (24 სთ-მდე) [16]:



ერთჩანაცვლებული კომპლექსის მიღების შემთხვევაში რეაქცია მაღალი გამოსავალით მიმდინარეობს (85-95%), ორჩანაცვლებულის შემთხვევაში კი გამოსავალი 80% შეადგენს.

აღწერილი მეთოდებით დირენიუმის კომპლექსების სინთეზი დიდი რაოდენობით აცეტონიტრილს მოითხოვს. გარდა ამისა, ყველა ლიტერატურულ წყაროში სინთეზები მცირე რაოდენობის რეაგენტებით ტარდება ( $0.5 \div 3$  მმოლი) და შესაბამისად, მცირე რაოდენობის პროდუქტი მიიღება. ამ მეთოდების რეალიზაციისას დიდი რაოდენობით აცეტონიტრილი, აღსორბენტი და ელუენტი იხარჯება; ამავე დროს, მინარევების შემცველობა სხვადასხვა ექსპერიმენტში მიღებულ პროდუქტში განსხვავებულია. აქედან გამომდინარე, წინამდებარე ნაშრომის ძირითადი მიზანია აცეტონიტრილ ლიგანდის შემცველი დირენიუმის კარბონილ კომპლექსების სინთეზის ისეთი პრეპარატიული მეთოდების შემუშავება, რომლებიც შესაძლებელს გახდის ერთი სინთეზის ფარგლებში  $6 \div 10$  გ  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$  ან  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$  მიღებას. ეს საშუალებას მოგვცემდა შემდგომ სერიულ მეტალორგანულ სინთეზებში ერთჯერადად მიღებული კომპლექსების გამოყენების. ჩვენს მიერ შემუშავებულ მეთოდს საფუძვლად დაედო ლიტერატურული წყარო [10], რომელშიც მიზნობრივ პროდუქტებს ლეზობენ აცეტონიტრილში, რომელიც ერთდროულად წარმოადგენს როგორც რეაგენტს, ასევე გამხსნელსაც.

$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  -  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  -  $\text{CH}_3\text{CN}$  სისტემაში რეაქცია ოთახის ტემპერატურაზე  $\sim 10$  წუთში მთავრდება. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო არე ძირითადად ორ ნაერთს,  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$  და  $\text{CH}_3\text{CN}$  შეიცავს. ასევე, ხსნარში არის  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ , რომელიც მცირე სიჭარბითაა აღებული ( $\text{Re}_2(\text{CO})_{10} : (\text{CH}_3)_3\text{NO} = 1 : 2.05$ ) და რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , რომელიც სარეაქციო არეში არგონის ბარბატირებისას ნაწილობრივ გამოიდევენება სარეაქციო ხსნარიდან. ამგვარად, რეაქციის დასრულების შემდეგ, სარეაქციო არე მხოლოდ ძირითადი პროდუქტისა და აცეტონიტრილისაგან შედგება. ჩვენ შესაძლებლად ჩავთვალეთ ამ სისტემის ხელმეორედ გამოყენება და იგივე სინთეზის გამოტარება მიღებული პროდუქტის  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$  გამოყოფის გარეშე. დადგინილია, რომ სარეაქციო ხსნარში  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  და  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$  ახალი ულუფების შეტანა არ იწვევს თანამდე პროცესებს და მხოლოდ ორჩანაცვლებული რენიუმის კარბონილის კომპლექსი წარმოიქმნება. სარეაქციო ნარევი ახალი ულუფის შეტანა 20 წთ-ის შემდეგ მოხდა სარეაქციო ნარევის ტემპერატურის უმნიშვნელო აწევისა ( $35^\circ\text{C}$ ) და არგონის ენერგიული ბარბატირების პირობებში. ცნობილ მეთოდთან [10] შედარებით, ჩვენს მიერ გამოყენებულია ორჯერ ნაკლები რაოდენობის აცეტონიტრილი და სარეაქციო არეში  $3 \div 5$  ჯერ მეტი დირენიუმის დეკაკარბონილი შეტანილი მიზნობრივი პროდუქტის გამოყოფის გარეშე. ამ მეთოდით შესაძლებელი გახდა ერთი ექსპერიმენტის პირობებში  $6 \div 10$  გ  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის მიღება (2,6- და 2,3-იზომერები თანაფარდობით 4:1).

დირენიუმის ერთნაწილად ნიტრილიანი კომპლექსის მიღება ჩვენს მიერ მოდიფიცირებული მეთოდით არის ჩატარებული.  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -ის ხსნარს აცეტონიტრილში აწვეთებენ  $\text{CH}_3\text{CN}$ -ში გახსნილ ტრიმეთილამინოქსიდს. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევეში მყარი კარბონილისა და ტრიმეთილამინოქსიდის ხსნარის შეტანა 5-ჯერ განხორციელდა, რის შედეგადაც  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$  90%-იანი გამოსავალი იქნა მიღებული.

შემუშავებულია 2,6-იზომერის გამოყოფის მეთოდი შედარებით მცირე რაოდენობის აღსორბენტით ( $m_{\text{SiO}_2}=100\text{გ}$ ). რეაქციაში გამოყენებული აცეტონიტრილი რეგენერაციის შემდეგ კვლავ იქნა გამოყენებული დირენიუმის აცეტონიტრილიანი კომპლექსის მისაღებად. ამრიგად,  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის სინთეზის ცნობილი მეთოდის ოპტიმიზაციით შესაძლებელი გახდა ერთი ექსპერიმენტის  $6\div 10\text{გ}$  აცეტონიტრილიანი კომპლექსის მიღება.

#### ექსპერიმენტული ნაწილი

**$\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის სინთეზი.** სამყელა კოლბას, რომელიც აღჭურვილია მაგნიტური მოძრევით, არგონის ბარბატიორით, უკუმაცივართა და თერმომეტრით, არგონის ნაკადში ახურებენ  $90^\circ\text{C}$ -მდე 30 წუთის განმავლობაში და შემდეგ აცივებენ. სარეაქციო კოლბაში შეაქვთ 400 მლ აცეტონიტრილი (არგონის ნაკადი), რომელშიც 30 წთ-ის განმავლობაში ატარებენ არგონს. შემდეგ შეაქვთ სუბლიმირებული 5 გ დირენიუმის დეკაკარბონილი, რომლის გახსნის შემდეგ სარეაქციო ნარევეს უმატებენ მყარ ტრიმეთილამინოქსიდს (1.2 გ). ტრიმეთილამინოქსიდი მიღებულია  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -ის გაუწყლოვებით დიმეთილფორამიდის მეშვეობით [14].  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -ის კვალის გაქრობის შემდეგ (თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული ანალიზი) სარეაქციო ხსნარს 20 წთ-ის შემდეგ ემატება დირენიუმის დეკაკარბონილისა (5 გ) და ტრიმეთილამინოქსიდის (1.2 გ) ახალი ულუფები. სარეაქციო ნარევის ტემპერატურას ზრდიან  $35^\circ\text{C}$ -მდე და არგონის ენერგიული ბარბატიორების პირობებში ხდება სარეაქციო არედან ტრიმეთილამინის ნაწილობრივ მოცილება. 40 წთ-ის შემდეგ სარეაქციო ნარევეში კვლავ შეაქვთ დირენიუმის დეკაკარბონილისა და ტრიმეთილამინოქსიდის დამატებითი პორცია. სარეაქციო ხსნარს ურევინ 35°C-ზე 40 წთ-ის განმავლობაში. რეაქციის დასრულების შემდეგ სარეაქციო ნარევეს აკონცენტრირებენ როტორულ ამორთქლებელზე ( $55\div 65^\circ\text{C}$ ). მიღებულ მუქ ყვითელ მასაში დარჩენილ აცეტონიტრილს ამორებენ ვაკუუმში (1 მმ. Hg.სვ.,  $60^\circ\text{C}$ , 30 წთ.). მიიღება ~15 გ მყარი ნაშთი.

მიღებული ნარევიდან მიზნობრივი ნივთიერებების გამოყოფა ხდება ქრომატოგრაფიულ სვეტზე (80 სმ X 2.5სმ), რომელიც შევსებულია სილიკაგელით ( $40\div 100\text{მკმ}$ ). სვეტში აღსორბენტის სიმაღლე 40 სმ-ს შეადგენს. ელუენტად გამოყენებულია ბენზოლი. რეაქციის შედეგად მიღებულ მყარი ნაშთის ნახევარს ( $\sim 7\div 8\text{გ}$ ) ხსნიან თბილ ბენზოლში (40-50 მლ) და შეიტანენ სვეტში. 2,6-იზომერის კვალის გამოჩენისთანავე ელუენტებს აგროვებენ მცირე მოცულობის ჭურჭლებში 10 მლ ოდენობით. 50 მლ-მდე ელუენტის დაგროვების შემდეგ ხსნარიდან გამოკრისტალდება  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . ელუენტის ჰაერზე ან როტორულ ამორთქლებელზე დაკონცენტრირების შედეგად მიიღება 3.2 გ ყვითელი ფერის კრისტალური ნივთიერება  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ . ელუენტის შედგომა ფრაქციების გაერთიანებისა და აორთქლების შედეგად მიიღება 2,6- და 2,3-იზომერების ნარევი (~1.5 გ), რომლის შემდგომი ქრომატოგრაფიული დაყოფით ხდება ცალკეული იზომერის გამოყოფა (ელუენტი ჰექსანი/დიქლორმეთანი). ჯამურად, ერთი ექსპერიმენტის შედეგად მიიღება 6.4 გ 2,6-დინაწილად ნიტრილიანი დირენიუმის აცეტონიტრილ კომპლექსი და ასევე 3გ 2,6- და 2,3-იზომერის ნარევი. გამოსავალი 60-63%, ლღ.ტ  $155\text{-}158^\circ\text{C}$ . იწ (ვახელინი):  $\nu_{\text{CO}}$  2067, 2013, 1952, 1905  $\text{სმ}^{-1}$ .

**$\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$ -ის სინთეზი.** სამყელა კოლბაში, რომელიც აღჭურვილია მაგნიტური მოძრევით, გაზგამყვანი მილით, საწვეთი ძაბრითა და თერმომეტრით, 30 წთ-ის განმავლობაში ატარებენ არგონს. სარეაქციო კოლბაში შეაქვთ ახლადგამოხდილი აცეტონიტრილი და ახლად სუბლიმირებული 2.5 გ დირენიუმის დეკაკარბონილი, რომლის გახსნის შემდეგ მუდმივი მორევის პირობებში ოთახის ტემპერატურაზე აწვეთებენ 10 მლ აცეტონიტრილში გახსნილ 0.3 გ ტრიმეთილამინოქსიდს (~10-15 წთ). რეაქციის მიმდინარეობას აკვირდებიან თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეშვეობით.  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -ისათვის დამახასიათებელი ლაქის გაქრობის შემდეგ (30-40წთ) სარეაქციო ხსნარში კვლავ შეაქვთ 2.5 გ მყარი  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  და საწვეთი ძაბრიდან ამატებენ 0.3 გ  $(\text{CH}_3)_3\text{NO}$ -ს ხსნარს აცეტონიტრილში (მორევა ოთახის ტემპერატურაზე). სარეაქციო კოლბაში კიდევ 3-ჯერ შეაქვთ საწვეთი რეაგენტები. ამის შემდეგ სარეაქციო ნარევეს აკონცენტრირებენ როტორულ ამორთქლებელზე ( $50\text{-}55^\circ\text{C}$ ). მიღებულ მყარ ნაშთს (~12 $\div$ 13გ) ამორებენ ვაკუუმში (1 მმ. Hg.სვ.,  $60^\circ\text{C}$ , 30 წთ.), ხსნიან მცირე რაოდენობა ბენზოლში და ატარებენ ქრომატოგრაფიულ სვეტში (სილიკაგელი, 80სმ X 3სმ, სვეტში აღსორბენტის სიმაღლე 40 სმ, ელუენტი - ბენზოლი). მიიღება 10,8 გ  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$ , გამოსავალი 85%, ლღ.ტ  $113\text{-}117^\circ\text{C}$ . იწ (ვახელინი):  $\nu_{\text{CO}}$  2102, 2045, 1990, 1960  $\text{სმ}^{-1}$ .

**აცეტონიტრილის რეგენერაცია.** დირენიუმის დეკაკარბონილის აცეტონიტრილიანი კომპლექსების სინთეზის შედეგად დარჩენილი აცეტონიტრილის რეგენერაციის მიზნით 1 ლ აცეტონიტრილში შეაქვთ 80 გ

ფოსფორის(V) ოქსიდი და 20 გ უწყლო ფოსფორმჟავა. ხსნარს აღულებენ 3 სთ-ის განმავლობაში, რის შედეგადაც წარმოიქმნება ლაბისებური მოწითალო მასა, რომელიც ჭურჭლის 1/3 იკავებს. ლაბას და აცეტონიტრილს ერთმანეთს ამორებენ როტორულ ამორთქლებელზე. მიღებულ 700÷750 მლ აცეტონიტრილს ამატებენ 10 გ კალციუმის ჰიდრიდს, აღულებენ 3 სთ და ხდიან არგონის ნაკადში. ამ გზით გასუფთავებული აცეტონიტრილის გამოყენება შესაძლებელია როგორც რენიუმის კარბონილის კომპლექსების მისაღებად, ასევე სხვა ქიმიურ სინთეზებში.

წარმოდგენილი სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის დაფინანსებით (სახელმწიფო სამეცნიერო გრანტი № 407).

სტატიის ავტორები მადლობას მოვასხენებთ პროფ. ა.ქორიძეს  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$ -ისა და  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ -ის ეტალონური ნიმუშების მოწოდებისათვის.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. A.A.Koridze, V.I.Zdanovich, O.A.Kizas, A.I.Yanovsky, Yu.T.Struchkov. J. Organomet. Chem. **1994**, 464, 197-201.
2. A.A.Koridze, A.M.Sheloumov, F.M.Dolgushin, M.G.Ezernitskaya, E.Rosenberg, A.Sharmin, M.Ravera. Organometallics, **2008**, 27, 6163-6169.
3. P.Mathur, S.Chatterjee, V.D.Avasare. Adv. Organomet. Chem., **2007**, 55, 210-277.
4. M.I.Bruce, P.J.Low. J. Organomet. Chem., **1994**, 464, 191-195.
5. A.A.Koridze, V.I.Zdanovich, A.M.Sheloumov, F.M.Dolgushin, M.G.Ezernitskaya, P.V.Petrovskii. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., **2001**, 50, 2441-2443.
6. A.A.Коридзе, В.И.Зданович, В.Ю.Лагунова, Ф.М.Долгушин, А.И.Яновский. Изв. АН, Сер. хим., **1996**, 2373-2374.
7. P. Haferkamp. Dissertation. **2001**, Paderborn.
8. S.Klose. Dissertation. **2002**, Paderborn.
9. В.Г.Сыркин. Карбонилы металлов, М., «Химия», **1983**, 196с.
10. W.L.Ingham, N.J.Coville. J. Organomet. Chem., **1992**, 423, 51-64.
11. S.Top, M.Gunn, G.Jaouen, J.Vaissermann, J-C.Daran, M.J.McGlinchey. Organometallics, **1992**, 11, 1201-1209.
12. L.K.Peterson, R.S.Dhami, F.Wada. Synthesis and Reactivity Inorganic, Metal-Organic and Nano-metal Chemistry., **1983**, 13, 291-303.
13. U.Koelle. J. Organomet. Chem., **1978**, 155, 53-62.
14. V. Franzen. Org. Synth., **1967**, 47, 96-97.
15. E.Deutsch. Ed. Radiopharmaceuticals, II, The Society of Nuclear Medicine, New-York, **1979**, 129.
16. J.Powell, J.C.Brewer, G.Gulia, J.F.Sawyer. J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1992**, 2503-2516.

#### SOME SUBJECTS ON THE PREPARATION OF RHENIUM CARBONYL COMPLEXES CONTAINING ACETONITRILE LIGANDS

Oliko Lekashvili, Tsiala Kakulia, Lili Janiasihvili, Nino Kavtaradze\*, Marine Beroshvili, Roin Chedia\*  
*Institute of Organometallic Chemistry, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*  
 \*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

#### SUMMARY

The preparative methods for the obtaining of rhenium carbonyl complexes containing acetonitrile ligands,  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$  and  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , are developed that allow the obtaining of 6÷10 g complex in the conditions of one experiment. The method of regeneration of used solvent-acetonitrile was suggested. Recovered acetonitrile can be successfully used in above-mentioned and other organometallic synthesis.

#### НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ АЦЕТОНИТРИЛЬНЫЕ ЛИГАНДЫ

О.И.Лекашвили, Ц.В.Какулия, Л.К.Джаниашвили, Н.А.Кавтарадзе\*, М.Г.Берошвили, Р.В.Чедия\*  
*Институт металлоорганической химии, Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавахишвили*

\*Институт физической и органической химии им. П.Меликишвили

#### РЕЗЮМЕ

Разработаны препаративные методы получения карбонильных комплексов рения, содержащих ацетонитрильные лиганды,  $\text{Re}_2(\text{CO})_9(\text{CH}_3\text{CN})$  и  $\text{Re}_2(\text{CO})_8(\text{CH}_3\text{CN})_2$ , позволяющие получать 6÷10 г комплекса в условиях одного эксперимента. Предложена методика регенерирования растворителя-ацетонитрила, которая позволяет успешно использовать его как в вышеуказанных, так и в других металлоорганических синтезах.

## ამორფული ტყვიის ვოლფრამატის მიღება და მისი ბარდაქმნა ნანოკრისტალურ სცინტილაციურ ფხვნილად

ნინო ქავთარაძე, როინ ჭვდია, ლიკა ნადარია\*, ნიკოლოზ ჯალაბაძე\*

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

\* საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ფიზიკური მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ბოლო წლებში ნანომეტრულ დონეზე ვოლფრამატების სინთეზმა და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შესწავლამ მზარდი მნიშვნელობა შეიძინა. ამ სფეროს განვითარების ძირითადი ამოცანაა ნანოკომპონენტების შეკავშირება უნიკალური ფიზიკური თვისებებისა და ფუნქციების მქონე სისტემებად. მეტალთა ვოლფრამატებს (მონოკრისტალებს, ფხვნილებს, დანაფარებს) გააჩნიათ მრავალი უნიკალური ფიზიკური და ქიმიური თვისება. ისინი ფართოდ გამოიყენებიან ლაზერული, მაგნიტური, სცინტილაციური, ოპტიკური მასალების დამზადებაში, როგორც ფოტოკატალიზატორები და სხვ. მათთვის დამახასიათებელია ქიმიური სტაბილურობა, ინერტულობა, განსაკუთრებული ელექტრონული და მაგნიტური თვისებები [1-3]. უკანასკნელ წლებში დიდი ყურადღება მიიპყრო ზოგიერთი ვოლფრამატის კატალიზურმა თვისებებმა. მათი მეშვეობით შესაძლებელია ორგანული მოლეკულების დაშლა მზის ენერჯის გამოყენებით [4]. ვოლფრამატების საფუძველზე მიღებული სცინტილაციური მასალები ფართოდ გამოიყენებიან ნაწილაკების რეგისტრაციისათვის. ამჟამად, სამედიცინო-საკვლევ აპარატურაში გამოიყენება კრისტალური ვოლფრამატი -  $CdWO_4$ . მისი გამოყენების ძირითადი სფეროა კომპიუტერული ტომოგრაფია და ფლუოროსკოპია. ტყვიის ვოლფრამატი ( $PbWO_4$ ) გამოიყენება ექსტრემალურად მაღალი ენერჯის მქონე ნაწილაკების ელექტრომაგნიტური კალორიმეტრული მეთოდით დეტექტირებისათვის. ასევე წარმატებით გამოიყენება კალციუმისა და ცინკის ვოლფრამატების მონოკრისტალები [1-14].

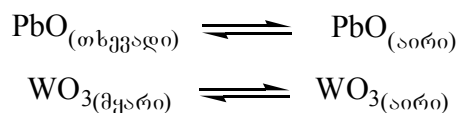
ვოლფრამატების მიღების ძირითადი მეთოდია მყარფაზური მეთოდი [5-6], ჰიდროთერმული [7-8], ზოლ-გელი [9-11], სონოქიმიური [12-13], კომპლექს-პოლიმერიზაციული [14] მეთოდები და სხვ. მაღალტემპერატურული მყარფაზური სინთეზის გამოყენებით მიიღება მონოკრისტალები, ხოლო დანარჩენი მეთოდებით მიიღება ვოლფრამატების ფხვნილები, რომელთა ზომები რამოდენიმე ნანომეტრიდან ათეულობით მიკრომეტრამდე მერყეობს [7-13]. ამ მეთოდების გამოყენებით მხოლოდ კრისტალური ფაზები მიიღება. ამავე დროს, ლიტერატურაში არ არის ცნობილი ამორფულ მდგომარეობაში ვოლფრამატების მიღების მეთოდები.

ერთერთი მეთოდი, რომელითაც სპეციალური დანიშნულების მასალები მიიღება არის ზოლ-გელ მეთოდი. ამ პროცესში გამოყენებული ნივთიერებების ბუნება დიდ გავლენას ახდენს სამიზნო პროდუქტის სისუფთავეზე, მიღებული ფხვნილების ნაწილაკების მორფოლოგიაზე, ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებზე და საბოლოო მოწყობილობის (აპარატურის, ნაკეთობის) საექსპლუატაციო თვისებებზე.

როგორც აღვნიშნეთ, მაღალტემპერატურული მყარფაზური რეაქციებით შეუძლებელია მაღალდისპერსული ტყვიის ვოლფრამატების მიღება. დადგენილია, რომ რეაქცია ტყვიისა (II) და ვოლფრამის (VI) ოქსიდებს შორის მიმდინარეობს  $800^{\circ}\text{C}$ -ზე:



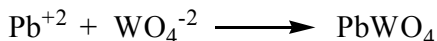
ტყვიის (II) ვოლფრამატის ამ მეთოდით სინთეზისას მიიღება გარკვეული ზომის მყარი ნიშნები ან მონოკრისტალები. სინთეზის მაღალტემპერატურული მეთოდის ერთერთ ძირითად ნაკლს წარმოადგენს  $\text{PbO}$  და  $\text{WO}_3$  შორის სტექიომეტრული თანაფარდობის დარღვევა, რადგან ეს კომპონენტები მაღალ ტემპერატურაზე საკმაოდ აქროლადებია: ადგილი აქვს  $\text{PbO}$  და  $\text{WO}_3$  გარკვეულ წილად აირად ფაზაში გადასვლას:



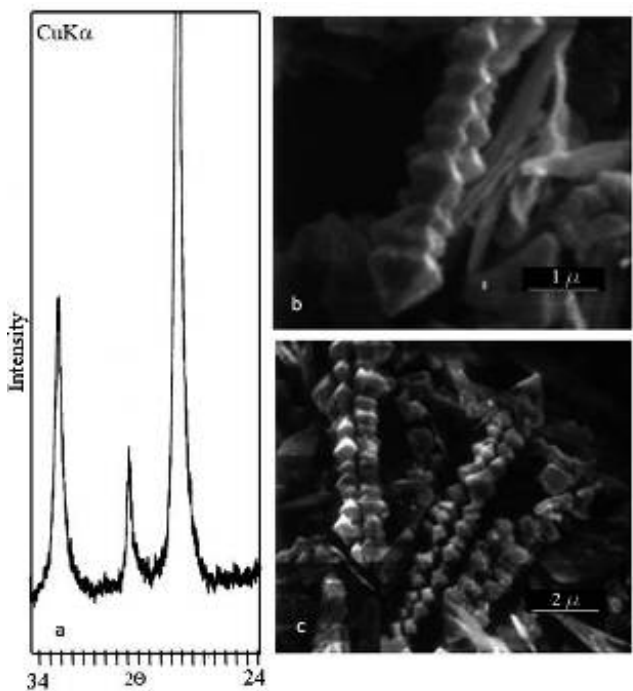
ამ პროცესის შედეგად მიღებული  $PbWO_4$ -ის კრისტალები შეიცავს დეფექტებს, რომლებიც გარკვეულ სირთულეებს იწვევენ მათ საფუძველზე დამზადებული დეტექტორების ექსპლუატაციისას.

მაღალ ტემპერატურაზე კომპონენტების არათანაბარი აქროლების შედეგად გამოწვეული სტექიომეტრული დარღვევა შეიძლება აცილებული იქნას ზოგიერთი სინთეზის დაბალ ტემპერატურაზე ჩატარებით. სხვადასხვა რეაგენტების გამოყენებით ( $Na_2WO_4$ ,  $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$ ,  $WO_3 + NH_4OH$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $Pb(OH)_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  და სხვა) ზოლ-გელ მეთოდისა და თანდალექვის მეთოდების კომბინაციით (მოდულირებული ზოლ-გელ მეთოდი) შესაძლებელი გახდა კრისტალური და ამორფული  $PbWO_4$ -ის მიღება.

ტყვიისა და ვოლფრამის წყალხსნარებში ჩვეულებრივი იონმიმოცვლითი რეაქციით შესაძლებელია  $PbWO_4$ -ის მიღება:



იგივე რეაქციაში ამონიუმის ვოლფრამატის გამოყენება არ იძლევა სასურველ ფაზას ( $PbWO_4$ ), რადგან წარმოქმნილ მყარ ფაზაში დარღვეულია ტყვიისა და ვოლფრამს შორის სტექიომეტრული თანაფარდობა. იონმიმოცვლითი რეაქციის შედეგად მიღებული ფხვნილების ნაწილაკების ზომა დიდია ( $>40$  მკმ), ასოცირებული ნაწილაკების ზომა დენდრიტულია (ნახ. 1. b,c). ოთახის ტემპერატურაზე მიღებული ფხვნილები სრულად არის დაკრისტალებული (ნახ. 1, a). წყალხსნარებში რეაქციის ჩატარება ნებისმიერი განზავებისას არ იძლევა სასურველ შედეგს, რადგან  $PbWO_4$  წარმოიქმნება დიდი ზომის ნაწილაკების სახით, რომლებიც ამავე დროს წარმოადგენენ სრულყოფილი მონოკრისტალებს.



**ნახ. 1.** ტყვიის ვოლფრამატის მსხვილმარცვლოვანი ფხვნილი: a - რენტგენოდიფრაქციული სურათი, b, c - ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები

აღნიშნული პრობლემის გადაწყვეტა მოხერხდა მოდიფიცირებული ზოლ-გელ მეთოდით. ჩვენს მიერ ზოლ-გელ მეთოდისა და თანდალექვის მეთოდების კომბინირების საფუძველზე სინთეზირებულია სცინტილაციური მასალების ნანოფხვნილები (სილიკატები, ვოლფრამატები, მოლიბდატები, ფოსფატები და სხვ.) [15-19].

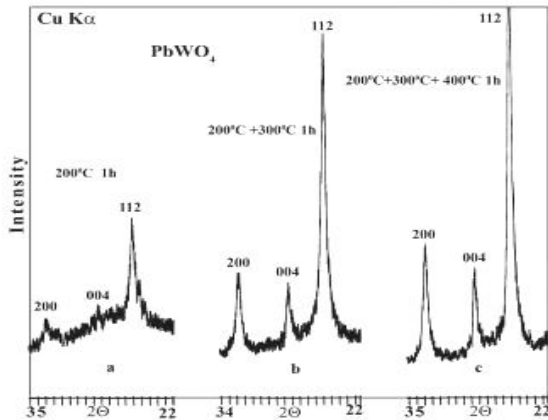
მიღებული ექსპერიმენტული მონაცემების გაანალიზების შედეგად გამოთქმული იქნა მოსაზრება, რომ ტყვიის ვოლფრამატი მიგველო ამორფულ მდგომარეობაში, ხოლო მისი შემდგომი თანდათანობითი გაცხელებით გარკვეულ ტემპერატურამდე კი ნანოკრისტალური  $PbWO_4$ -ის ფხვნილები. ამორფულობის მისაღწევად რეაქცია ჩატარებულია პოლარული გამხსნელების, წყლისა და სტაბილიზატორების გამოყენებით. სტაბილიზატორებად გამოყენებულია პოლიეთილენგლიკოლი ( $M=8000$ ), პოლიეთილენოქსიდი ( $M=6500$ ), პოლივინილის სპირტი ( $M=20000$ ), პოლივინილპიროლიდოლი ( $M=9000$ ). როგორც ცხრილიდან 1 ჩანს, წარმოქმნილი ფაზის კრისტალობა ან ამორფულობა დამოკიდებულია გამხსნელთა სისტემისა და საწყისი რეაგენტების თანაფარდობაზე. ხსნარში კონცენტრაციის გაზრდისას



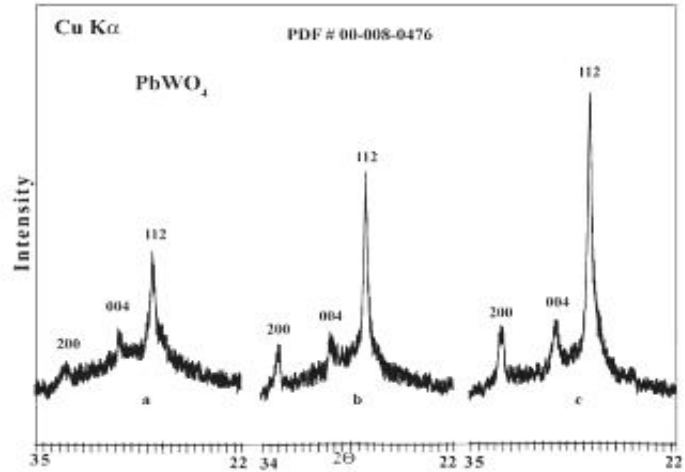
წარმოიქმნება კრისტალური  $PbWO_4$ , მაშინ როდესაც კონცენტრაციის უმცირესობით ძირითადად მიიღება ამორფული ფხვნილები, რომლებიც  $>200^{\circ}C$  გაცხელებისას კრისტალდებიან (ნახ. 2ა, ნახ. 3 ა,ბ,ც).

ცხრილი 1. ამორფული და კრისტალური  $PWO$ -ს მიღების პირობები (რეაქციის ხანგრძლივობა 1-3სთ,  $T=60-70^{\circ}C$ )

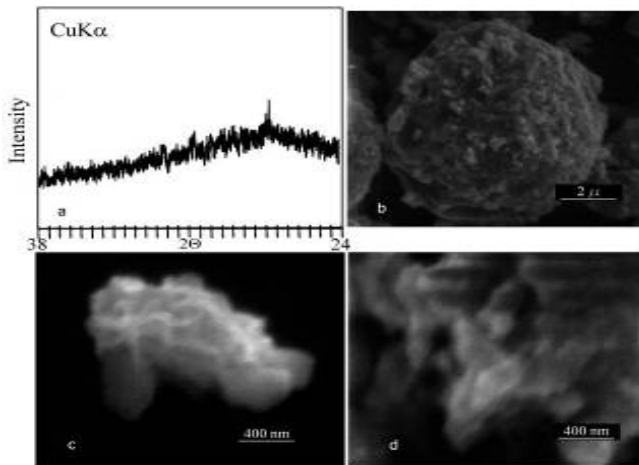
№	გამოყენებული რეაქტივები		ორგანული გამხსნელები	რეაქტების, გამხსნელებისა და წყალს შორის თანაფარდობა	წარმოქმნილი მყარი მასა	ამორფული ფაზის დაკრისტალების დაწყების ტემპერატურა
	გოლფრამის ნაერთები	გოლფრამის ნაერთები				
1	$Pb(NO_3)_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ეთილაცეტატი	1 : 1 : 5 : 5	კრისტალური	-
2	$Pb(NO_3)_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ეთილაცეტატი	1 : 1 : 5 : 25	კრისტალური	-
3	$Pb(NO_3)_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ეთილაცეტატი	1 : 1 : 5 : 50	ამორფული	$>200^{\circ}C$
4	$Pb(NO_3)_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	პროპანოლ-2	1 : 1 : 5 : 25	კრისტალური	-
5	$Pb(NO_3)_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	პროპანოლ-2	1 : 1 : 5 : 50	ამორფული	$>200^{\circ}C$
6	$PbCl_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	დიმეთილფორმამიდი	1 : 1 : 5 : 25	კრისტალური	-
7	$PbCl_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	დიმეთილფორმამიდი	1 : 1 : 5 : 100	ამორფული	$280^{\circ}C$
8	$PbCl_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ნ.ბუთილის სპირტი	1 : 1 : 5 : 30	კრისტალური	-
9	$PbCl_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ნ.ბუთილის სპირტი	1 : 1 : 5 : 60	ამორფული	$>300^{\circ}C$
10	$PbCl_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ეთილენგლიკოლი	1 : 1 : 5 : 60	ამორფული	$>200^{\circ}C$
11	$PbCl_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ეთილენგლიკოლი	1 : 1 : 5 : 30	კრისტალური	-
12	$Pb(OH)_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ეთილენგლიკოლი	1 : 1 : 5 : 30	კრისტალური	-
13	$Pb(OH)_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	ეთილენგლიკოლი	1 : 1 : 5 : 30	ამორფული	$>200^{\circ}C$
14	$Pb(OH)_2$	$WO_3 + NH_3$	ეთილენგლიკოლი	1 : 1 : 5 : 60	ამორფული	$>200^{\circ}C$
15	$Pb(OH)_2$	$WO_3 + NH_3$	ეთილენგლიკოლი	1 : 1 : 5 : 30	კრისტალური	-
16	$Pb(NO_3)_2$	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$	დიეთანოლამინი	1 : 1 : 5 : 30	კრისტალური	-
17	$Pb(NO_3)_2$	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$	დიეთანოლამინი	1 : 1 : 5 : 60	ამორფული	$>200^{\circ}C$
18	$Pb(NO_3)_2$	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$	დიეთანოლამინი	1 : 1 : 5 : 30	კრისტალური	-
19	$Pb(NO_3)_2$	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$	დიოქსანი	1 : 0.8 : 5 : 70	ამორფული	$320^{\circ}C$
20	$Pb(NO_3)_2$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	დიოქსანი	1 : 0.8 : 5 : 70	ამორფული	$320^{\circ}C$
21	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	დიოქსანი	1 : 0.8 : 5 : 70	ამორფული	$320^{\circ}C$
22	$PbCl_2$	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$	(უქვლობა $290^{\circ}C$ )	1 : 1.1	კრისტალური	-
23	$PbCl_2$	$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot 5H_2O$	ბულიცერიონი $150^{\circ}C$	1 : 1.1 : 50	კრისტალური	-
24	$Pb(NO_3)_2$	$WCl_6$	პროპანოლ-2	1 : 1.2 : 5 : 50	$PbWO_3 + WO_3$	-



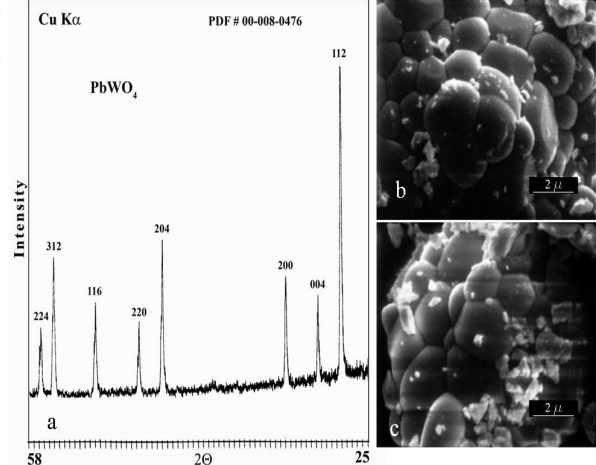
**ნახ. 2.** ამორფული ტყვიის ვოლფრამატის ფხვნილის დაკრისტალება სხვადასხვა ტემპერატურაზე:  
**a** – 200°C,  
**b** – 200 + 300°C,  
**c** – 200 + 300 + 400°C



**ნახ. 3.** სხვადასხვა რეაგენტების გამოყენებით ერთიდაიგივე ტემპერატურაზე (70°C) მიღებული ტყვიის ვოლფრამატის რენტგენოდიფრაქციული სურათები:  
**a** –  $Pb(NO_3)_2 - Na_2WO_4 \cdot 2H_2O - H_2O$  - ეთილაცეტატი /1:1:5:50  
**b** –  $PbCl_2 - Na_2WO_4 \cdot 2H_2O - H_2O$  - ეთილენგლიკოლი /1:1:5:30  
**c** –  $Pb(OH)_2 - WO_3 + NH_3 - H_2O$  - ეთილენგლიკოლი /1:1:5:30



**ნახ. 4.** რენტგენოამორფული ტყვიის ვოლფრამატის ფხვნილი:  
**a** – რენტგენოდიფრაქციული სურათი  
**b, c, d** – ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები



**ნახ. 5.** ტყვიის ვოლფრამატის კრისტალური ფხვნილი:  
**a** – რენტგენოდიფრაქციული სურათი  
**b, c** – ელექტრონული მიკროფოტოგრაფიები

ნახ. 4-ზე მოცემულია ამორფული (a,b,c,d) და 800°C-ზე გახურებული (ნახ. 5. a,b,c)  $PbWO_4$ -ს ფხვნილების დიფრაქტოგრამა და სურათები. ამორფული ტყვიის (II) ვოლფრამატის დაკრისტალებით მიიღება სრულყოფილი კრისტალები, რომლებიც ამორფული ან ნახევრად დაკრისტალური ფხვნილებისაგან განსხვავებით, შევიწროებული რეფლექსებით ხასიათდებიან. მიღებული ნაწილაკები სფეროიდული ფორმისაა. ექსპერიმენტული მონაცემებით დადგენილია, რომ გამხსნელთა სისტემაში წყლის შემცველობის გაზრდით იზრდება კრისტალური  $PbWO_4$ -ს წარმოქმნის ალბათობა, რაც დაკავშირებული საწყისი რეაგენტების დისოციაციასთან და იონმიმოცვლით რეაქციასთან. ორგანულ გამხსნელებში  $PbWO_4$ -ს სინთეზისას გარკვეულ შემთხვევებში აღვილი აქვს საბოლოო პროდუქტში ნახშირბადის შემცველობის გაზრდას, ამიტომ ყოველი სინთეზის შემდეგ მიღებული ფხვნილები საჭიროებს ვაკუუმირებას ( $10^{-2}$ - $10^{-3}$  მმ.რკ.სვ., 1 სთ, 150°C) ან გაცხელებას ჟანგბადის ნაკადში 250°C-ზე. მიღებული ფხვნილები შესწავლილია რენტგენოდიფრაქციული მეთოდით და მასკანირებელი ელექტრონული მიკროსკოპის მეშვეობით. ფხვნილებში ნარჩენი ნახშირბადის შემცველობა განსაზღვრულია ანალიზატორზე Multi EA 2000. მიკროსურათები გადაღებულია მასკანირებელი

ელექტრონული მიკროსკოპით Nanolab-7. დიფრაქტოგრამები გადაღებულია დიფრაქტომეტრზე XYG (CuK $\alpha$ , 1<sup>0</sup>/min).

#### ექსპერიმენტული ნაწილი

I. 1 გ Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ხსნიან 5 მლ წყალში და ამატებენ 50 გ პროპანოლს (65±70°C). მიღებულ ხსნარს აწვეთებენ 1 გ Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>•2H<sub>2</sub>O, გახსნილს 5 მლ წყალში. ხსნარს ურევენ მაგნიტურ მოძრეზე 1 სთ-ის განმავლობაში, შემდეგ აცივებენ ოთახის ტემპერატურამდე და დეკანტაციით ამორებენ სარეაქციო სითხეს. დარჩენილ ნალექს რეცხავენ ეთილის სპირტით (3X10მლ), ამრობენ 40-50°C-ზე და ვაკუუმირებით (1სთ, 150°C) აცილებენ დარჩენილ ორგანულ ნაერთებს. მიიღება მოყვითალო-თეთრი ამორფული PbWO<sub>4</sub>-ს ფხვნილი.

II. 1 გ Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ხსნიან 5 მლ წყალში და 25°C-ზე ამატებენ 70 მლ დიოქსანს. სარეაქციო ნარევის მორევის პირობებში უმატებენ 4 მლ NH<sub>4</sub>OH-ის 25% ხსნარს, შემდეგ აწვეთებენ 0.8 გ ამონიუმის ვოლფრამატის (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>•5H<sub>2</sub>O წყალხსნარს. ხსნარის ტემპერატურას თანდათანობით ზრდიან 60°C-მდე და ურევენ 2 სთ-ის განმავლობაში. მიღებულ ნალექს რეცხავენ ეთილის სპირტით (3X10მლ), ამრობენ და შემდგომი ვაკუუმირებით (1სთ, 150°C) ღებულობენ ამორფული PWO-ს ფხვნილს.

კრისტალური PbWO<sub>4</sub>-ს ფხვნილები მიიღება იგივე პირობებში ორგანული გამხსნელების რაოდენობის ორჯერ შემცირების შედეგად ან ამორფული ფხვნილების გახურებით 300-800°C-ზე 1 სთ-ის განმავლობაში.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. S.Burachas, S.Beloglovski, I.Makov, Y.Saveliev, N.Vassilievo, M.Ippolitov, V.Manko, S.Nikulin, A.Vassiliev, A.Apanasenko, G.Tamulaitis. J. of Crystal Growth, 2002, 242, 367-374;
2. J.Sulc, H.Jelinkov, T.Basiev, M.Doroschenko, L.Ivleva, V.Osiko, P.Zverev. Proceedings of SPIE, 2006, 6100-65;
3. R.Novotny. The 10<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, 2009, 18.
4. H.Fu, C.Pan, L.Zhang, Y.Zhu. materials research Bulletin, 2007, 42, 696-706;
5. S.Burachas, S.Beloglovski, I.Makov, Y.Saveliev, N.Vassilievo, M.Ippolitov, V.Manko, S.Nikulin, A.Vassiliev, A.Apanasenko, G.Tamulaitis. Nuclear Instruments and Methods in Physics research, A: 2002, 486, 83-88;
6. Y.Huang, Q.Feng, Y.Yang, H.Seo. Phys. Lett., A, 2005, 336, 490-497;
7. C.An, K.Tang, G.Shen, C.Wang, Y.Qian. Mater. Lett, 2002, 57, 565-568;
8. J.Yu, X.Zhav, S.Liu, M.Li, S.Mann, D.Ng. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 2007, 87, 1, 113-120.
9. A.Katelnikova, L.Grigorieva, D.Millers, V.Pankratov, A.Kareiva. Lithuanian Journal of Physics, 2007, 47, 1, 63-68;
10. L.Nadaraia, N.Jalabadze, R.Chedia, M.Antadze, L.Khundadze. The 10<sup>th</sup> International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications, 2009, 25.
11. K.Nitsch, M.Nikl, M.Podova, S.Santucci. Phys. Status Solisi, A, 2000, 179, 261-264;
12. J.geng, Y.Lu, D.Lu, J.Zhu. Nanotechnology, 2006, 17, 2214-2620;
13. J.Geng, J.Zhu, D.Lu, H.Chen. Inorg. Chem., 2006, 45, 8403-8407;
14. L.Cavalcante, J.Scrancoski, V.Albarici, J.Matos, J.Varela, L.Longo. Materials Science and Engineering, B, 2008, 150, 18-25.
15. N.Jalabadze, N.Kavtaradze, A.Kiriakidi, R.Chedia. Chemistry of advanced compounds and materials, Nova Science publishers, Inc., New York, 2008, 65-74
16. R.Chedia, N.Kavtaradze, A.Kiriakidi, N.Jalabadze. Compounds and Materials with Specific Properties, Nova Science Publishers, Inc. New York, 2008, 23, 121-127
17. N.Kobaladze, V.Tsitsishvili, A.Kiriakidi, N.Kavtaradze, N.Jalabadze, R.Chedia. Georgia Chemical Journal, 2006, 6, 4, 435-438.
18. ნ.კობალაძე, ნ.კავთარაძე, ნ.ჯალაბაძე, რ.ჭედია. ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის შრომები, 361, ქიმია, 2006, 7-12.

19. N. Jalabadze, L. Nadaraia, A. Mikeladze, R. Chedia, T. Kukava, L. Khundadze. Nanotech, 2009 ,1, 67-70.

## PREPARATION OF AMORPHOUS LEAD TUNGSTATE AND ITS TRANSFORMATION IN NANOCRYSTALLINE SCINTILLATION POWDER

Nino Kavtaradze, Roin Chedia, Lika Nadaria\*, Nikoloz Jalabadze\*

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

*\*GTU, Institute of Physical Material Sciences*

### SUMMARY

Metal tungstates possess many unique physical and chemical properties: chemical stability, inertness, exclusive electronic and magnetic properties. Recently the great attention is given to the catalytic qualities of some tungstates. In the literature the methods of the preparation of crystal phases of tungstates are known, but methods of their obtaining in an amorphous condition are not known. This problem can be solved by modified zol-gel method. By this way, amorphous lead tungstate was obtained, then by subsequent heating (300°C) nanocrystalline powders -  $PbWO_4$  are obtained.

## ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО ВОЛЬФРАМАТА СВИНЦА И ЕГО ПРЕОБРАЗОВАНИЕ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ СЦИНТИЛЯЦИОННЫЙ ПОРОШОК

Н.А.Кавтарадзе, Р.В.Чедия, Л.В.Надария\*, Н.В.Джалабадзе\*

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

*\*ГТУ, Институт Физического Материаловедения*

### РЕЗЮМЕ

Вольфраматы металлов обладают многими уникальными физическими и химическими качествами: химическая стабильность, инертность, исключительные электронные и магнетические свойства. В последнее время большое внимание уделяется каталитическим качествам некоторых вольфраматов. В литературе известны методы получения только кристаллических фаз вольфраматов, а методы их получения в аморфном состоянии не известны. Решение этой проблемы возможно модифицированным золь-гель методом. Этим способом получен аморфный вольфрамат свинца, последующим нагреванием (300°C) которого получены нанокристаллические порошки  $PbWO_4$ .

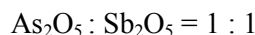
## НОВАЯ ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДА МЫШЬЯКА(V) - СУРЬМЫ(V)

М.Ш.Русия, М.Т.Копалеишвили, К.П.Гиоргадзе, Н.Ш.Сагарაძე, К.Дж.Рухая

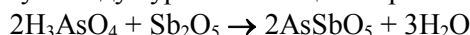
*Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавахишвили*

В предыдущей работе [1] нами было показано, что спиртовые экстракты, полученные извлечением мышьякосодержащих соединений из пирометаллургического отхода производства олова высшими одноатомными спиртами алифатического ряда ( $R \geq Bu$ ), успешно могут быть применены в качестве исходного материала для синтеза мышьяковой кислоты и, следовательно, её всех возможных солей.

Ранее [2] также был разработан новый способ получения оксида сурьмы(V) – продуктом обработки метаантимонатов(V) щелочных металлов избыточным количеством сильных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ) является пентаоксид дисурьмы. Известно [3,4] и то, что мышьяк и сурьма, являясь элементами-аналогами, их соответствующие оксиды образуют (из-за изоструктурности) смешано кристал, содержащий названные компоненты с мольным соотношением



Для этой цели оксид сурьмы смешивают концентрированным водным раствором мышьяковой кислоты в соотношении  $Sb:As=1:(2-4)$  и нагревают смесь в стальном автоклаве с платиновым вкладышем в течение 24 ч. при  $300^\circ C$ . Полученный при этом твёрдый продукт реакции отфильтровывают, промывают сухим ацетоном и высушивают при 5 мм рт.ст. над  $P_4O_{10}$ . Выход – около 100% по отношению к взятому оксиду сурьмы. Реакция выражается уравнением [4]:



Хотя с таким подходом цель достигается – получается оксид мышьяка(V) – сурьмы(V) с количественным выходом, однако у этого способа есть ряд недостатков, в частности:

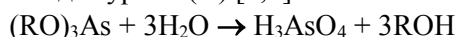
- сложность проведения эксперимента (реакция протекает в автоклаве);
- больше энергозатраты;
- реакционную массу нагревают при  $300^\circ C$  в течении 24 ч.

Имея в виду вышеизложенное, в настоящей работе мы попытались разработать новую возможность получения оксида мышьяка(V) – сурьмы(V) с целью упрощения процесса.

На основе многочисленных опытов мы пришли к выводу, что необходимость проведения реакции в автоклаве по прототипу [3] обусловлена, в основном, кристаллической формой пентаоксида дисурьмы. Иначе говоря, скорость вступления в реакцию мышьяковой кислоты с оксидом сурьмы(V) во многом зависит от способа получения последнего и, следовательно, обработки при его получении в индивидуальном состоянии.

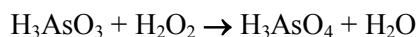
Как оказалось, наилучшие результаты синтеза оксида мышьяка(V) – сурьмы(V) достигаются при обработке смеси мышьякосодержащего экстракта и новополученного пентаоксида дисурьмы разбавленным пероксидом водорода. Поскольку упомянутый спиртовой экстракт в действительности представляет собой раствор симметричных триалкиларсенидов в соответствующих спиртах, образование целевого продукта следует объяснить протеканием следующих последовательных реакций:

1. Высшие триалкиларсениды, как все сложные эфиры, подвергают гидролизу водой, сопутствующей вышеполученного оксида сурьмы(V) [5,6]:

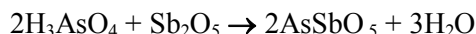


В результате образуется вещество сложного состава: белого мышьяка, оксида сурьмы(V), амилового спирта и не входящего ещё в реакцию эфира мышьяковистой кислоты;

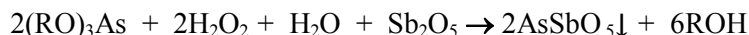
2. Полученная мышьяковистая кислота окисляется пероксидом водорода с образованием мышьяковой кислоты [7]:



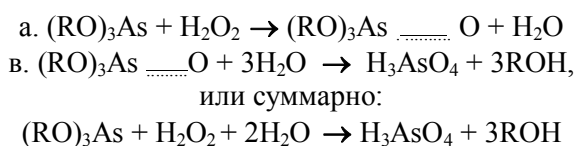
3. Пентаоксид дисурьмы взаимодействует с мышьяковой кислотой, в результате чего получается конечный продукт-оксид мышьяка(V) - сурьмы [3,4]:



Для получения суммарного уравнения реакции необходимо, складывая уравнения процессов гидролиза(1), окисления(2) и присоединения(3), учесть это соотношение, в результате:

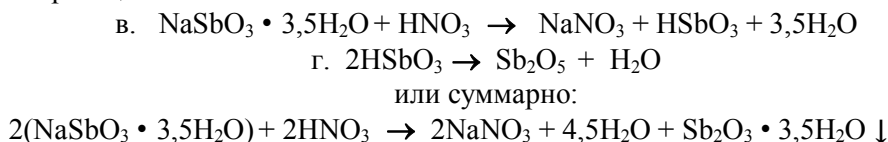


Из этой реакции следует, что целевой продукт является результатом взаимодействия оксида сурьмы(V) с продуктом окисления эфира мышьяковистой кислоты ( $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ) пероксидом водорода. Поэтому образование мышьяковой кислоты, как промежуточного соединения для достижения основной цели, можно объяснить протеканием следующих последовательных реакций [8]:



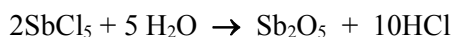
Можно заключить, что в обоих случаях промежуточным соединением является мышьяковая кислота, продуктом превращения которой и является основной целевой продукт – оксид мышьяка(V) – сурьмы(V).

В таблице 1 приведены данные загрузки исходных веществ, а в табл. 2 – результаты химического анализа целевого соединения и выхода продуктов реакции. Исходный пентаоксид дисурьмы предварительно получали обработкой метаантоната(V) натрия избыточным количеством 3N раствора азотной кислоты. Его образование объясняется протеканием следующих последовательных реакций:



Чтобы сдвинуть равновесие вправо и этим увеличить выход оксида сурьмы(V), количество азотной кислоты во всех опытах было в 2-раза больше по сравнению с теоретическим. Для этих же целей и следовательно, для полного окисления мышьяка(III) пероксид водорода, как правило, был в 3-раза больше. Тем не менее, как видно из таблицы 2, химический состав конечного продукта не выглядит высококондиционным: содержание суммы (As+Sb) в анализированном веществе на 0,57-0,77% меньше по сравнению с теоретическим.

Для установления прямых связей, далее на одном примере в качестве исходного материала был применён пентаоксид дисурьмы, полученный гидролизом пентахлорида сурьмы по мотодике [9,5]

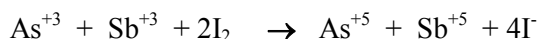


Выяснилось, что при этом получается значительно чистый целевой продукт (см.экспериментальная часть), чем при применении  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ . Следует подчеркнуть, что в обоих случаях для реакции оксид сурьмы(V) применялся во влажном состоянии, т.е. непосредственно из центрифуги без всякой осушки и взвешивания.

В ходе установления химического состава исследуемого соединения наиболее сложным оказалось количественное определение пниктогенов (мышьяка и сурьмы). Из существующих способов их анализа наиболее удобным является иодометрическое титрование по методу Эвинса [10], что легко достигается в слабощелочной среде. Однако, в водном растворе бикарбоната натрия мышьяк и сурьма титруются одновременно, при их совместном присутствии. Поэтому, ещё в предыдущих работах [11,12] при исследовании смесей  $\text{As}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , а также катионно-анионных

комплексов состава  $[Ar_2As(R)R'] [SbI_4]$ , где Ar, R и R' – органические радикалы разного состава и строения, нами было установлено, что определение процентного содержания (мас.%) суммы названных элементов не является сложным, если известен объём 0,05 N раствора иода (V, мл), расходуемого на титрование g(r) навески. Основываясь на накопленном опыте [12], в настоящей работе нами теоретически обоснована и на практике проверена возможность количественного определения суммарного содержания мышьяка(III) и сурьмы(III), в которых они не расходуются восстановлением крахмала при присутствии концентрированной серной кислоты [10].

Теоретическое обоснование суммарного количественного анализа упомянутых пниктогенов следующее: допустим, что масса навески, содержащей исследуемые элементы с атом-мольным соотношением As:Sb=1:1, составляет g(r), а на её титрование (очевидно, после соответствующей обработки) расходуется V, мл 0,05 N раствора иода. В таком случае содержание  $I_2$  ( $X_1$ ) в расходуемом v мл 0,05 M –ном его растворе составит  $X_1 = 0.006345 V$  г.  $I_2$ . Поскольку при этом одновременно титруются мышьяк и сурьма, происходящий процесс можно выразить полуреакцией:



Из этого уравнения следует, что совместная масса этих элементов (As + Sb) во взятой навеске будет  $X_2 = 0.002458 V$  г ( $As^{+5} + Sb^{+5}$ ), а совместное процентное содержание указанных элементов в исследуемой пробе выражается формулой

$$X_3 = \frac{0.2458 V}{g} \% (As^{+3} + Sb^{+3})$$

Выведенная формула ( $X_3$ ) стала основой для суммарного анализа доминантных элементов в исследуемой пробе.

Для лучшего понимания данного технико-препаративного решения мы приводим конкретные примеры эксперимента.

### Экспериментальная часть

#### Получение оксида мышьяка(V) – сурьмы(V)

Пример 1. В 100 мл колбу Эрленмейера с обратным холодильником при постоянном перемешивании (магнитная мешалка) умеренно кипятят суспензию, содержащую 10,1 г. метаантимоната натрия состава  $NaSbO_3 \cdot 3,5H_2O$  и 26,3 3N мл раствора азотной кислоты в течение 3 ч. На другой день осадок обрабатывают 3-раза дистиллированной водой (по 15-20 мл на каждой вымывки), в конце – 96% -ным этиловым спиртом с помощью центрифуги и без всякой потери помещают в плоскодонной колбе с притертой пробкой. Затем вносят 32,7 г. экстракта, полученного пирометаллургического отхода производства олова амиловым спиртом и содержащего 18,15 % мышьяка (по массу). Содержимое колбы интенсивно перемешивают в течение 20-30 мин. в закрытом виде, после чего пробку заменяют двухроговой насадкой, снабженной обратным холодильником и капельной воронкой. Через последнюю медленно, по каплям, при постоянном перемешивании, реакционной массе добавляют 38,8 г 20,8%-ного раствора пероксида водорода. Реакция сильно экзотермическая, поэтому не следует быстрое прибавление окислителя (!). Умеренно протекает реакция в температурном интервале 50-60°C. Для полного разложения пероксида водорода и следовательно, для завершения процесса образования целевого продукта реакционную массу кипятят в течение 6 ч. и оставляют на ночь под пробкой.

На другой день жидкую фазу (водно-спиртовой слой) отделяют декантицией, получающийся при этом твёрдый продукт отфильтровывают, тщательно промывают водой, затем-сухим ацетоном и высушивают при 7-8 мм. рт.ст. в вакуум-эксикаторе над пентаоксидом фосфора и парафином. Получают 10,6 г ярковыраженного кристаллического вещества белого цвета, что составляет 97,3 % от теоретического. Найдено, %: (As + Sb) 70,51.  $AsSbO_5$ . Вычислено %: (As + Sb) 71,08.

Опыты 2-3 (см. таблицы 1 и 2) осуществляют аналогично примеру 1, поэтому от их описания сознательно воздерживаемся. Загрузка исходных веществ для получения оксида мышьяка(V) - сурьмы приведены в таблице 1, а результаты анализа целевого соединения и выхода продуктов реакции – в таблице 2.

Таблица 1. Данные о загрузке исходных веществ для получения оксида мышьяка(V) - сурьмы(V)

# п.п	NaSbO <sub>3</sub> ·3,5H <sub>2</sub> O		3N P - P HNO <sub>3</sub>		спиртовый (ROH) экстракт			20,8% - ный P - P H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	г	моль	мл	моль	R	г	содерж. As, %	г	моль
1	10,1	0,039	26.3	0.084	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	32.7	18.15	38.8	0.273
2	7,7	0.030	20.0	0.059	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	25.4	17.66	24.4	0.180
3	14,4	0.056	37.5	0.112	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	41.7	20.20	55.1	0.337

Таблица 2. Результаты анализа целевого соединения и выхода продуктов реакции

# п.п	Найдено (As+Sb), %	Формула	Вычислено (As + Sb), %	Выходы						
				AsSbO <sub>5</sub>			ROH			
				г	моль	%	R	г	моль	%
1	70,51	AsSbO <sub>5</sub>	71,08	10,6	0,038	97,3	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	24.0	0.273	89.1
2	70,31	„	„	8,1	0,029	97.0	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	18.1	0.206	85.7
3	70,39	AsSbO <sub>5</sub>	71,08	15,3	0,055	98.4	изо-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	29.6	0.336	88.0

Синтез оксида мышьяка(V) - сурьмы(V) на базе пентаоксида дисурьмы, полученного гидролизом пентахлорида сурьмы. 11,1 г. пентахлорида сурьмы промывают по каплям большим количеством ледяной воды. При этом выделяется белый осадок. После прибавления всего пентахлорида раствор кипятят обратным холодильником 3 часа, чтобы гидролиз прошёл полностью. Затем осадок отмывают от хлорид-ионов на центрифуге. В результате получают гидрат пентаоксида дисурьмы состава Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·xH<sub>2</sub>O в виде белого порошка.

Дальнейший ход эксперимента аналогичен примеру 1 полученного таким путём гидрата оксида сурьмы(V), 27,6г. экстракта, содержащего 20,20% мышьяка, и 36,5 г. 20,8%-ного пероксида водорода получают 10,7 г. оксид мышьяка(V) – сурьмы(V), что составляет 96,3% от теоретического. Найдено, %: (As + Sb) 70,95. AsSbO<sub>5</sub>. Вычислено %: (As + Sb) 71,08.

Как в исходных соединениях, так и в продуктах превращения, содержание мышьяка и сурьмы определялось по методу Эвинса [10], кристаллизационной воды-весовым способом, нагревая навеску анализируемого вещества в сушильном шкафу до постоянной массы. Процентное содержание суммы (As + Sb) вычисляют по формуле:

$$\% (As + Sb) = \frac{0.2458 V}{g} \%$$

где, g навеска вещества г; V – объём 0,05 N раствора иода.

Необходимые растворители (этиловый спирт, ацетон, диэтиловый эфир) подвергаются очистке и осушке согласно работе [13].

Исследования по этому направлению—установлению оптимальных условий оксида мышьяка(V) – сурьмы продолжаются.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Рухая К., Дидбаридзе И., Русия М., Кикалишвили М. О продуктах гидрохимического взаимодействия тетрагидроантимоната(V) натрия с некоторыми окислителями. Georgian Engineering News №2; 2004, p.114-118.
2. Winkler A., Anorg Z. All geo. chem; p. 350, 320 (1967)
3. Руководство по неорганическому синтезу. Редактор Г. Брауер. т. 2. М.: Мир 1985, с. 639



4. *Камай Г.Х., Угулава М.М., Гигаური Р.Д., Инджия М.А., Чачава Г.Н.* Сообщ. АНГССР, 1971, т. 61, №1 с. 61-64
5. *Камай Г. Х., Хисамова З. Л.* ЖОХ 1954, т.24, вып. 5, с. 821-824.
6. *Гегенава А.Г.* Технология получения кислого мышьяковокислого олова. Достижения ветеринарной гельминтологии в практику. Тбилиси: Сабчота Сакартвело. 1971, с. 81-92
7. *Гигаური Р.Д.* Синтез и превращения органических соединений мышьяка на базе  $As_4O_6$ . Диссертация докт. техн. наук, 1987, 525 с.
8. *Stewart D. I., Кноп О., Ayasse C., Wood-hamg F., W. D.* Can. J. Chem.. 1972, 50, 690
9. *Фрейдлина Р.Х.* Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. М.-Л.: Изд А Н СССР, 1945, с. 164.
10. *Гвахария В.Г., Сухиашвили Л.Т., Адамия Т.М., Мгалоблишвили В.И., Хухунია С.В., Мачитаძე Н.О., Гигаური Р.Д., Угулава М.М.* Количественное определение оксидов мышьяка(III) и сурьмы(III) при их совместном присутствии. Сб. Геология и полезные ископаемые Кавказа (Юбилейный сборник посвященный 60 летию Геологического института) Тбилиси: Мецниереба, 1989, с.450-452.
11. *Арабули Л.Г., Кикалишвили М.И., Русия М.Ш., Гигаური Р.Д.* Georgian Engineering News, 2002, №3, p. 121-123.
12. *Ваисберг А., Прокауэр Э., Руддик Дж., Туне Э.* Органические растворители. М.: И.И.Л, 1958, с. 518.
13. *Ваисбергер А., Прокауэр Э., Руддик Дж., Туне Э.* Органические растворители. М.: ИИЛ, 1958 518 с.

### დარიშხანის(V)-სურმა(V)-ოქსიდის მიღების ახალი შესაძლებლობა

მაია რუსია, მაია კოპალეიშვილი, ქრისტინე გიორგაძე, ნელი საგარაძე, კახა რუხაია  
*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

#### რეზიუმე

აღნიშნულ ნაშრომში ნაჩვენებია დარიშხანის(V)-სურმა(V) ოქსიდის მიღების ახალი მეთოდები. აღნიშნული ნაერთების სინთეზი განხორციელებულია დარიშხანშემცველი ექსტრაქტისა და ახლად მიღებული სურმის პენტაოქსიდის ნარევის განზავებული პეროქსიდით დამუშავებით. შუალედური ნაერთის - დარიშხანის მჟავას გარდაქმნით მიიღება მიზნობრივი პროდუქტი.

### NEW WAYS OF GETTING ARSENIC SULPHIDE - ARSENIC(V)-STIBIUM (V)-OXIDE

Maia Rusia, Maia Kopaleishvili, Kristina Giorgadze, Nely Sagaradze, Kakha Rukhaia  
*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

#### SUMMARY

In the present work were studied the new obtained methods of Arsenic sulphide - Arsenic(V)-Stibium (V)-Oxide. The synthesis of aforementioned compounds were carried out by treatment of  $H_2O_2$  of Arsenic containing extract and fresh producing Stibium(V)-Oxides. By transformed of intermediate product arsenic acides, were obtained the result product.

## ELECTROCHEMISTRY

## INVESTIGATION OF HETEROGENEOUS RECOMBINATION OF OXYGEN ATOMS ON SOLID SURFACES OF DIFFERENT COMPOSITION

David Petviashvili, Kakhaber Sulaberidze, Giorgi Bezarashvili, Lali Gurchumelia\*, Guram Abashidze\*

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

*\*Gr.Tsulukidze Mining Institute*

During the past years the interest to heterogeneous recombination of atoms and free radicals has been significantly increased. Without reliable kinetic data of these processes it is impossible to examine the mechanism of such complex reactions which happen in internal combustion engines, rocket plants, upper atmospheric layers, etc. [1].

In order of effective control of many heterogeneous catalyst processes it is also necessary to know kinetic characteristics of recombination.

The study of heterogeneous recombination of active centers of combustion reaction proved to be very important in the viewpoint of fire-fighting. As the practice shows, at present dry powdery agents (halogenides, phosphates, carbonates, bicarbonates) become more and more applicable for extinguishing of different class fires [2]. Fire-extinguishing powders are distinguished for high effectiveness and versatility. They are used most widely in cases when the use of traditional fire-extinguishing means (water, foam) is not advisable.

One of the possible mechanisms of fire-extinguishing powders effect on burning processes is heterogeneous "removal" of active centers (atoms and radicals) of reaction on the surface of solid particles of the powder [3]. Work [4] exposes definite correlation between the effectiveness of powders prepared on the basis of inorganic salts and the numerical values of  $\gamma_0$ -coefficient of heterogeneous recombination of oxygen atom – one of the leading active centers on their surface. This indicates that investigation of heterogeneous recombination kinetics of active centers of burning reactions on different composition solid surfaces is the necessary stage in the process of development of compoundings of contemporary highly effective fire-extinguishing agents.

In scientific literature there is information about  $\gamma$ -coefficients of heterogeneous recombination of atoms and radicals on the surface of quartz, graphite, metals, their oxides and inorganic salts powders [5-7]. As contrasted to this, nothing is known about recombination kinetics on the surface of silicate origin mineral raw materials. The presented work is the first attempt to determine the values of coefficients of oxygen atoms heterogeneous recombination on the surfaces of clay shale, perlite, zeolite and their composite powders. These minerals are considered as possible components for development of compoundings of new fire-extinguishing powders. The composition of the studied three raw materials is presented in Table 1.

Table 1. Chemical composition of mineral materials

Materials	Main components, %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Perlite	73.7	12.5	6.2	---	1.3	---	---	---	1.1	0.6	3.8
Zeolite	62.9	14.45	2.32	0.51	5.67	1.32	----	----	3.73	0.42	2.16
Clay Shale	51.2	13.6	7.40	---	8.06	3.02	10.62	0.9	3.02	2.1	----

For determination of  $\gamma_0$ -coefficient on solid surfaces we used the method of electron paramagnetic resonance (EPR) [5-8]. Oxygen atoms recombination was performed in quartz continuous reactor with length  $l = 70$  mm and diameter  $d_R = 7$  mm. The internal surface of the reactor was covered with thin coating of the researched material. Atoms were formed in high frequency non-electrode discharge zone where gas mixture "2%O<sub>2</sub>+98%He" was passing. After discharging from the reactor the relative concentration of atoms was determined with EPR spectrometer "TSN – 254". In each series of trails flow rate ( $\omega$ ) was permanent and was determined with reometer. But linear velocity of flow  $v$  changed.

Recombination of atoms on nonmetallic surfaces often runs according to the kinetic law of the first order [9,10]. Hence, the model of one-dimensional flow passing in reactor can be written down as follows (for steady-state conditions):

$$D(d^2n/dx^2) - v (dn/dx) - kn = 0 \quad (1)$$

Here  $D$  is the coefficient of oxygen atoms diffusion,  $n$  is atoms molar concentration,  $x$  is the coordinate along the flow,  $k$  is rate constant of heterogeneous recombination of atoms on reactor surface.

The respective calculations proved that in conditions of the performed experiments Peclet number  $Pe \gg 1$ . This means that the reactor can be approximately considered as ideal plug-flow apparatus [11]. In such conditions the solution of equation (1) will have the form:

$$\ln(n_0/n) \approx k\tau \quad (2)$$

where  $n_0$  is oxygen atoms concentration at reactor entrance,  $n$  is atoms concentration at reactor exit in EPR resonator.  $\tau$  is the so-called “contact time” and is calculated as:

$$\tau = (\pi d_R^2/4) \cdot (l/\omega)(P/P_0)(T_0/T) \quad (3)$$

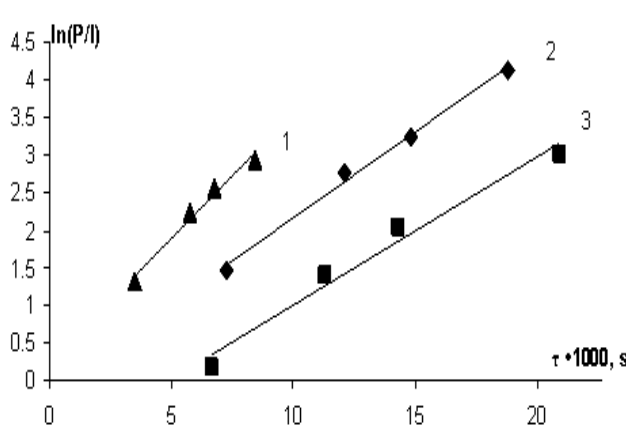
Here  $P$  and  $T$  represent pressure of gas mixture and temperature in reactor, while  $P_0$  and  $T_0$  are barometric pressure and indoor temperature, respectively.

In conditions of the carried out experiment  $n_0$  is proportional to pressure  $P$  of mixture in reactor and  $n$  is proportional to  $I$  intensity of EPR spectral line. Hence, formula (2) may be transformed in the following way:

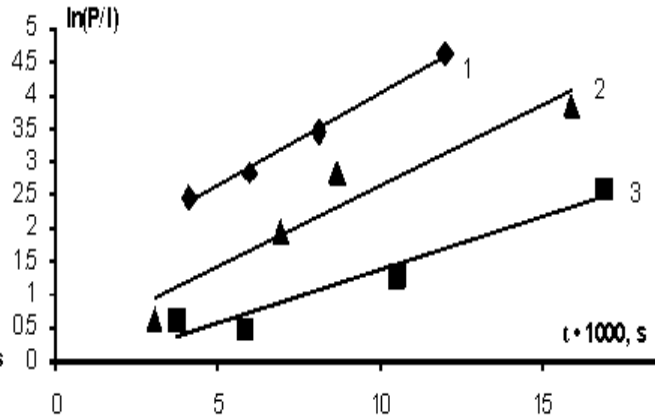
$$\ln(P/I) \approx k \cdot \tau + \alpha \quad (4)$$

where  $\alpha$  is a constant value for each series of trials when  $\omega = \text{Const}$ .

In test conditions the values of linear velocity of flow made  $2.8 \div 35.5$  m/sec and temperature changed within  $301 \div 335$  K. Pressure of mixture in reactor was  $9.6 \div 100.1$  Pa. In each series of trials linear dependency of  $\ln(P/I)$  value on contact time was performed quite strictly as is shown in Fig.1-3 (coefficient of linear correlation  $r > 0.97$ ). From the obtained slope of straight lines by method of “the least squares” the values of  $k$  constant of recombination velocity were calculated for each surface at different temperatures.



**Fig.1.** Semi-logarithmic anamorphosis for oxygen atoms recombination on Perlite surface:  
(1)  $T=336$  K; (2)  $T=301$  K; (3)  $T=313$  K

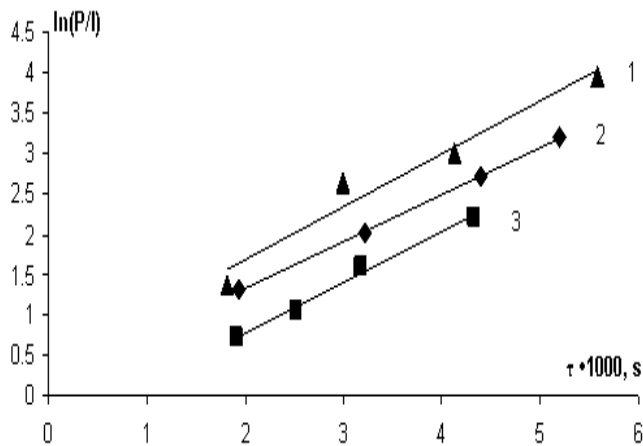


**Fig.2.** Semi-logarithmic anamorphosis for oxygen atoms recombination on Zeolite surface.  
1 -  $T=306$  K; 2 -  $T=325$  K; 3 -  $T=314$  K

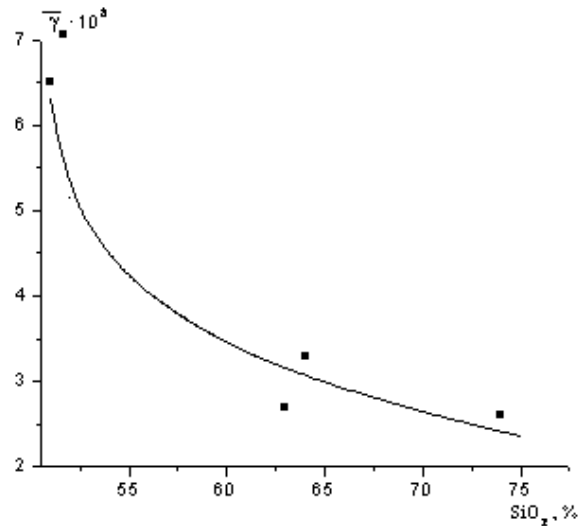
On the other hand, the linear dependence of  $(P/I)$  value on  $\tau$  value points out that heterogeneous recombination of atoms is not limited by the process of their diffusion. Hence,  $\gamma_0$  coefficient of recombination was calculated according to the following simple relationship [12]:

$$\gamma_0 = kd_R / U_0 \quad (5)$$

where  $U_0$  is average speed of oxygen atoms thermal motion and is simply calculated on the basis of kinetic theory of gases [13].



**Fig.3.** Semi-logarithmic anamorphosis for oxygen atoms recombination on Clay shale surface:  
1 - T=324K; 2 - T=301 K; 3 - T=305 K.



**Fig.4.** The variation of heterogeneous recombination coefficient with the percentage of SiO<sub>2</sub> in mineral raw materials investigated

The analysis of the received results proved that numerical value of recombination coefficient does not depend on specific surface of the powder. Moreover,  $\gamma_0$  coefficient is very weakly affected by temperature in the conditions of the carried out tests. But this coefficient is considerably depended on the composition of solid surface. For each studied surface we calculated averaged values of heterogeneous recombination coefficients and respective standard S deviations which are shown in Table 2. Here is also presented the respective data for composite powder, the composition of which is as follows: 40% perlite + 30% zeolite + 30% clay shale.

Table 2. Results of the kinetic experiments

Surface	$\bar{\gamma}_0 \cdot 10^3$	$S(\bar{\gamma}_0) \cdot 10^3$
Clay Shale	6,5	0,3
composite powder	3,3	0,2
Zeolite	2,7	0,3
Perlite	2,6	0,2

Proceeding from Table data the surfaces studied according the activity of oxygen atoms heterogeneous recombination can be arranged in the following series:

clay shale > composite powder > zeolite  $\approx$  perlite

On comparing of the data of Tables 1 and 2 it follows that in conditions of tests carried out the negative correlation is noted between SiO<sub>2</sub> percentage composition of raw material and numerical value of  $\gamma_0$  coefficient on the corresponding surface. This is shown in Fig.4.

The comparison of the received results with data known in scientific literature [5] shows that substances studied according their activity considerably exceed pure quartz and sulphates of alkali metals (where  $\gamma_0 \sim 10^{-4}$ ). On the other hand,  $\gamma_0$  values are close to the coefficients of heterogeneous recombination of oxygen atoms on the surfaces of carbonates and chlorides ( $\gamma_0 \sim 10^{-3}$ ). This shows that clay shales, zeolites and perlites can be successfully used for production of new, non-halogen, ecologically pure, highly effective and inexpensive fire-extinguishing powders.

Financial support from the Georgian National Science Foundation (Grant No GNSF ST07/4-184).

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Marshall J., Boulter J.E. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, v. 39, p.3849-3857.
2. Linteris G.T., Rumminger M.D., Babushok V.I. Catalytic Inhibition of Laminar Flames by Metal Compounds. - Gaithersburg, Progress in Energy and Combustion Science, 2007, 102 p.

3. *Krasnyansky M.* Interaction of the Fire – Extinguishing Aerosols' Particles with a Flame. – Donetsk National Technical University, 2000, 12 p.
4. *Баратов А.Н., Иванов Е.Н.* Пожаротушение на предприятиях химической и нефтеперерабатывающей промышленности. – М., Химия, 1979, 368 с.
5. *Петвиашвили Д.И.* Исследование гетерогенной рекомбинации атомов кислорода и водорода на поверхностях минеральных солей методом ЭПР. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. – Тбилиси, 1983, 239 с.
6. *Анцупов Е.В., Гершензон Ю.М.* Гетерогенная гибель газофазных радикалов. – В сб.: Итоги науки и техники, 1991, т.25, с. 71-106.
7. *Kovalev V.L., Pogobekian M. Ju.* Investigation of Heterogeneous Recombination of Oxygen atoms on the SI-Based Surfaces. – West-East High Speed Flow Field Conference, Moscow, 19-22 November, 2007, p.1-7.
8. *Agafonov V.V., Kopylov S.N., Sychev A.V., Uglov V.A., Zhyganov D.B.* The Mechanism of Fire Suppression by Condensed Aerosols. – Proceeding of the 15<sup>th</sup> Halon Alternatives Technical Working Conference, Albuquerque, NM, May 24-26, 2005, 10 p.
9. *Guerra V., Loureiro J.* Plasma Sources Science and Technology, 2004, v. 13, p.85-94.
10. *Кондратьев В.Н.* Определение констант скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1971.- 95 с.
11. *Закгейм А.Ю.* Введение в моделирование химико-технологических процессов. М.: Химия, 1973-223 с.
12. *Франк-Каменецкий Д.А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. – 502 с.
13. Физический Энциклопедический Словарь. под ред. А.М. Прохорова. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 944 с.

#### სხვადასხვა შედეგების მქარა ზედაპირზე ჟანგბადის ატომთა კომბინაციის რეკომბინაციის გამოკვლევა

დავით ფეტვიაშვილი, კახაბერ სულაბერიძე, გიორგი ბეზარაშვილი, ლალი ლურჯუშელია\*, გურამ აბაშიძე\*  
*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*  
*ვრ. წულუკიძის სახელობის სამთო ინსტიტუტი\**

#### რეზიუმე

ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის მეთოდით შესწავლილია ჟანგბადის ატომთა რეკომბინაცია ბუნებრივი მინერალური ნედლეულის - თიხაფიქალის, ცეოლიტის, პერლიტისა და მათგან შედგენილი კომპოზიციური ფხვნილის ზედაპირზე. დადგენილია, რომ ექსპერიმენტის პირობებში ჰეტეროგენული რეკომბინაცია წარმოადგენს პირველი კინეტიკური რიგის პროცესს, მიღებულია რეკომბინაციის კოეფიციენტის რიცხვითი მნიშვნელობანი გამოკვლეული ზედაპირებისათვის. როგორც დადგინდა, კოეფიციენტის მნიშვნელობა დამოკიდებულია არა მასალის სვედრით ზედაპირზე, არამედ მის ქიმიურ შედგენილობაზე; პროცესის მიმდინარეობაზე ძალზე სუსტ გავლენას ახდენს ტემპერატურაც (301÷335 K ინტერვალისათვის). მოცემული პროცესის მიმართ აქტიურობის მიხედვით მყარი ზედაპირები შეიძლება განვალაგოთ შემდეგ მწკრივში:

თიხაფიქალი > კომპოზიციური ფხვნილი > ცეოლიტი ≈ პერლიტი

მიღებული შედეგები საშუალებას იძლევა დავასკვნათ, რომ გამოკვლეული მასალები შეიძლება გამოყენებული იყოს ეკოლოგიურად სუფთა, მაღალეფექტური და იაფადღირებული ცეცხლმაქრი ფხვნილების დასამზადებლად.

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОЙ РЕКОМБИНАЦИИ АТОМОВ КИСЛОРОДА НА ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Д.И.Петвиашвили, К.Т.Сулаберидзе, Г.С.Безарашвили, Л.В.Гурчумелиа, Г.С.Абашидзе

*Тбилисский государственный университет им. Ивана Джавахишвили,*

*Горный институт им. Гр. Цулукидзе*

#### РЕЗЮМЕ

Методом электронного парамагнитного резонанса изучена рекомбинация атомов кислорода на поверхностях минерального сырья - глинистого сланца, цеолита, перлита и композиционного порошка. Установлено, что в условиях эксперимента гетерогенная рекомбинация представляет собой процесс первого кинетического порядка, получены численные значения коэффициента рекомбинации для исследуемых поверхностей. Как оказалось, значение коэффициента зависит не от удельной поверхности материала, а от его химического состава; на ход процесса весьма слабо влияет также температура (в интервале 301÷335 K). Активность твердых поверхностей относительно данного процесса меняется в следующем порядке:

глинистый сланец > композиционный порошок > цеолит ≈ перлит.

Полученные результаты позволяют заключить, что исследуемые материалы можно использовать для изготовления экологически чистых, высокоэффективных и недорогих огнетушащих порошков.

**ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF NANOCRYSTALLINE Ti-Ni-Ge SYSTEM ALLOYS**

Manana Mikaberidze, Dali Ramazashvili, Lia Akhvlediani, Eter Gozalishvili, Giorgi Gordeziani

*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*

The objective of the present paper was electrochemical investigation of nanocrystalline Ti-8Ni-Ge system alloys, revealing of new high corrosion resistant nanocrystalline alloys (received by the fast quenching method) and giving recommendations for their application for some medical tools and coatings.

Titanium is a standard material for medical devices such as hip joints, bone screws, knee joints, bone plates, dental implants, surgical devices, pacemaker cases and centrifuges due to its total resistance to attack by body fluids, high strength and low modulus. The body readily accepts titanium since it is more biocompatible than stainless steel. Titanium also has higher fatigue strength than many other metals. Ultra thin layers of titanium with only a few microns thickness can be added to medical devices to provide marking properties. This process occurs at ambient temperatures and will not negatively affect medical devices. These thin layers of titanium will not change surface geometry of the medical products that are coated. Application of nanocrystalline and amorphous titanium alloys is very actual in medicine as for manufacturing of medical instruments including toolkit so for getting implants and coatings. There are no data in the literature on the corrosion behavior of titanium alloys Ti-Ni-Ge. The influence of germanium on the corrosion, physical, and mechanical properties is not investigated; there are scarce data about phase equilibrium in titanium rich multi component alloys. The received results represent not only theoretical, but also practical interest from the point of view of their application for medical devices including equipments for laparoscope surgical operations [1-10].

The amorphous and nanocrystalline tapes of the titanium alloys are obtained by fast quenching method in an atmosphere of argon (1,8 atm) in the corundum crucibles with the casting outlet. Iodide titanium, electrolytic nickel, zirconium, silicon and germanium were used as the charge materials. The charge before the melting was pressed. Pressed samples weight was 30 gram. After smelting of the metal on 50°C higher, than its melting point, that is approximately 1500°C, by high – frequency heating, in the melting camera was created the excess pressure of inert gas. Inert gas – argon pushed out the smelted metal on the copper drum with the diameter 200 mm. which was turning around with 3000-6000 turn/min speed. The rate of cooling metal composed  $10^3 - 10^4$  grade/min. Obtained amorphous or nanocrystalline tapes of alloys by the thickness of 100 micron were gathered in the accumulative bunker. As the result we have received the following alloy types: Ti-8Ni; Ti-8Ni-1Ge; Ti-8Ni-3Ge Ti-8Ni-5Ge. The structure, micro hardness, internal friction, shear modulus and distribution of the alloying elements on the alloy surface were studied. The X-ray analysis revealed the nanostructure of all alloys [11].

Corrosion resistance of Ti-8Ni-(0-5)Ge bulk alloys have been studied in medium, that contains human body: blood, physiological solution (0,9% NaCl), gastric juice (1% HCl) and tissue liquid and show high corrosion resistance [12].

Direct corrosion tests (gravimetric) of fast quenched (nanocrystalline) Ti-8Ni-Ge system alloys were not succeeded, because of rough surface and brittles of alloys, therefore by us were chosen electrochemical investigations.

Electrochemical investigations of nanocrystalline alloys have been carried out in 10% solutions of NaCl, HCl and NaOH at 25°C temperature. Potentiodynamic curves E-Igi of alloys have been constructed. The nanocrystalline alloy samples with a working surface of  $\sim 0.25$  cm<sup>2</sup> were attached to the lead wire by the mechanical holder. Freshly prepared solutions were applied for each experiment. Potentiodynamic curves were scanned by a Potentiostat. Potentials were recalculated in comparison with a standard hydrogen electrode. The potentiodynamic polarization curves were scanned after the stabilization of free corrosion potential. The scan rate was 0.8 mV/s. Corrosion current densities were determined by using the extrapolation method. All the tests were duplicated; in some cases additional experiments were performed, especially if the duplicate result was considerably different from the original one. Corrosion currents were

defined graphically according to proposed by us method: stationary potential was adjusted to the electrode, anodic and cathodes polarized curves  $E\text{-}I_{gi}$  with the amplitude of 80-100 (mV) were got and their linear section in 26-75 mV diapason were extrapolated on the shown potential; corrosion rate  $K$  ( $\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$ ) was calculated according to the well-known formula:

$$K = Ai/zF,$$

where:  $A$  is atomic weight,  $\text{g}/\text{mol}$  (for titanium  $A=47,9$   $\text{g}/\text{mol}$ ),  $z$ - valency,  $F$  – Faraday number = 26,8  $\text{A}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ ,  $I$  – current density  $\text{A}/\text{m}^2$ .

As it is known in quenched Ti-Ni system alloys containing 7-9,6% nickel together with  $\alpha$  – phase the metastable phases  $\beta$  and from liquid condition great changes the content and quantity of metastable phases are possible. The addition of germanium to the alloy changed considerably the character of temperature dependence on share modulus of Ti-8Ni alloy. Germanium increases the beginning of the enlargement of Ti-8Ni-Ge system alloys share modulus temperature; this fact may be connected with decomposition of metastable  $\beta$ - phase of titanium. In all titanium phases, the addition of germanium caused slight strengthening of alloys because of its small atomic radius. It is worth of mentioning that enrichment a boundary zone with the germanium atoms in the matrix can decelerate chemical interaction with oxygen atoms. This means it may increase corrosion resistance of the fast quenched (nanocrystalline) Ti-8Ni-Ge system alloys.

Study on nanocrystalline Ti-8Ni-3Ge alloy surface and distribution of alloying elements on the characteristic X-ray emission  $T_{K\alpha}$ ,  $Ni_{K\alpha}$  and  $Ge_{K\alpha}$ , carried out using Microanalyzer CAMECA Microsonde MS-46, showed that titanium and germanium are proportionately, but nickel is disproportionately, distributed on the surface of Ti-8Ni-3Ge alloy [11].

On the scanning electric microscope the surface of the nanocrystalline alloy Ti-8Ni-3Ge has been investigated. Results of study by methods of secondary electrons and surface potentials are presented in Figure 1. As it is visible scanning of the surface of alloys reveals heterogeneity of their surface. Approximately the same results have been received at studying distribution of alloying elements on a surface of alloys on the characteristic x-ray emission  $T_{K\alpha}$ ,  $Ni_{K\alpha}$  and  $Ge_{K\alpha}$ .

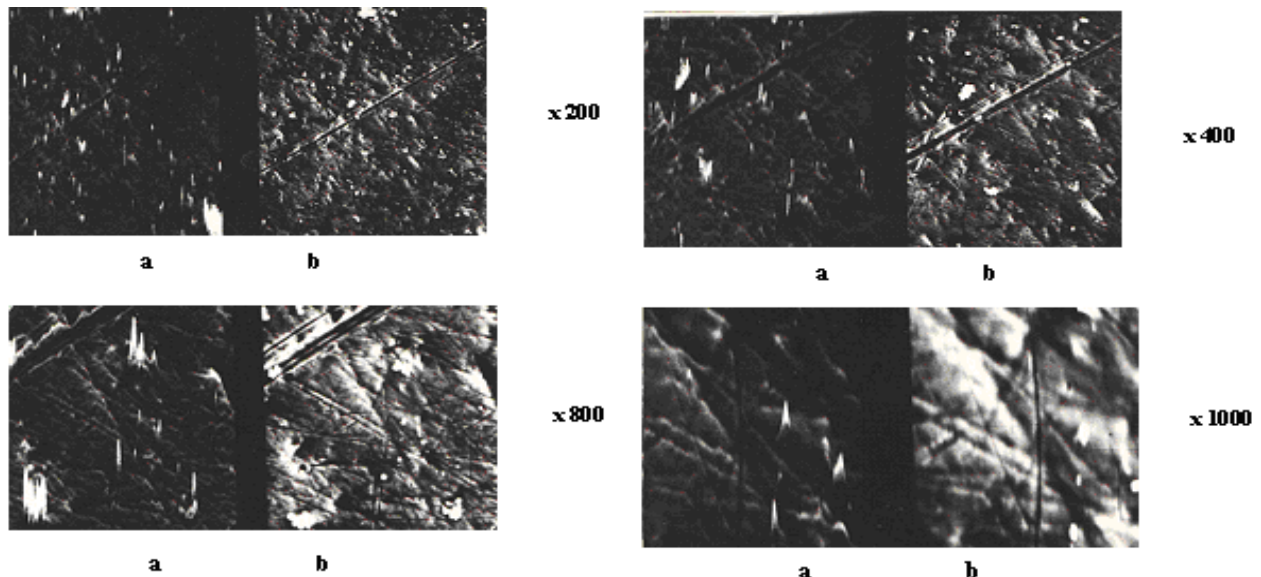


Fig.1. Half-tone microphotography of nanocrystallineTi-8Ni-3Ge alloy in regimes of: a) secondary electrons; b) surface potentials

Electrochemical investigations of Ti-8Ni-(0-5)Ge nanocrystalline alloys have been carried out in 10% solutions of NaCl, HCl and NaOH. All alloys except Ti-8Ni-5Ge were dissolved with a great speed in 10% solution of HCl and obtain of potentiodynamic curves was not possible. Potentiodynamic curve of Ti-8Ni-5Ge alloy is represented on the figure 2. Alloy is passivated under the low current density  $\sim 1\mu\text{A}$  in potential interval 0.7-1.7 V; calculated corrosion rate is  $1.59\cdot 10^{-5}\text{g}/\text{m}^2\text{hr}$  (Table 1). Potentiodynamic curves of Ti-8Ni-Ge system alloys in NaCl and NaOH solutions are illustrated on figures 3 and 4. Noticeable influence of

geranium on the electrochemical characteristics is not observed in NaCl solution. In NaOH solution with increasing of germanium quantity of corrosion rate of alloys is diminished up to  $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ . Corrosion potentials, graphically calculated meaning of current density and corrosion rate are given in the table 1. In acidulous 2N NaCl solution Ti-8Ni-Ge system alloys hardly passivated (Fig.5). Influence of germanium on corrosion rate of Ti-8Ni alloy is slight. In all studied solutions all alloys show a high corrosion resistance.

Table 1. Stationary potentials ( $E$ , V), corrosion currents ( $i_{\text{cor.}}$ ,  $\mu\text{A/cm}^2$ ) and corrosion rate ( $K$ ,  $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$ ) of nanocrystalline Ti-8Ni-Ge system alloys

Alloys	in 10% NaCl solution			in 10% NaOH solution			in acidulous 2N NaCl solution		
	$E_{\text{cor.}}$ , V	$i_{\text{cor.}}$ , $\mu\text{A/cm}^2$	$K$ , $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$	$E_{\text{cor.}}$ , V	$i_{\text{cor.}}$ , $\mu\text{A/cm}^2$	$K$ , $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$	$E_{\text{cor.}}$ , V	$i_{\text{cor.}}$ , $\mu\text{A/cm}^2$	$K$ , $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$
Ti-8Ni	-0.2	0.316	$1.41 \cdot 10^{-3}$	-0.27	0.11	$4.9 \cdot 10^{-4}$	-0.3	0.024	$1.1 \cdot 10^{-4}$
Ti-8Ni-1Ge	-0.24	0.018	$7.8 \cdot 10^{-5}$	-0.33	0.064	$2.9 \cdot 10^{-4}$	-0.32	0.0335	$1.5 \cdot 10^{-4}$
Ti-8Ni-2Ge	-0.22	0.056	$2.5 \cdot 10^{-4}$				-0.05	0.042	$1.9 \cdot 10^{-4}$
Ti-8Ni-3Ge	-0.22	0.079	$3.5 \cdot 10^{-4}$	-0.36	0.063	$2.8 \cdot 10^{-4}$	-0.28	0.02	$0.9 \cdot 10^{-4}$
Ti-8Ni-5Ge	-0.18	0.02	$8.9 \cdot 10^{-5}$	-0.34	0.0132	$0.6 \cdot 10^{-4}$	-0.32	0.224	$1.0 \cdot 10^{-4}$

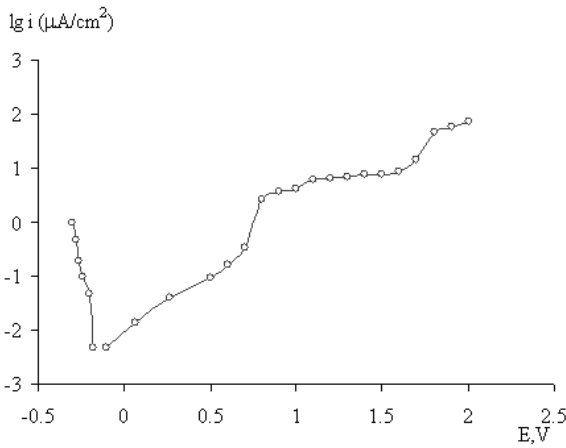


Fig.2. Potentiodynamic curve of Ti-8Ni-5Ge nanocrystalline alloy in 10% HCl solution

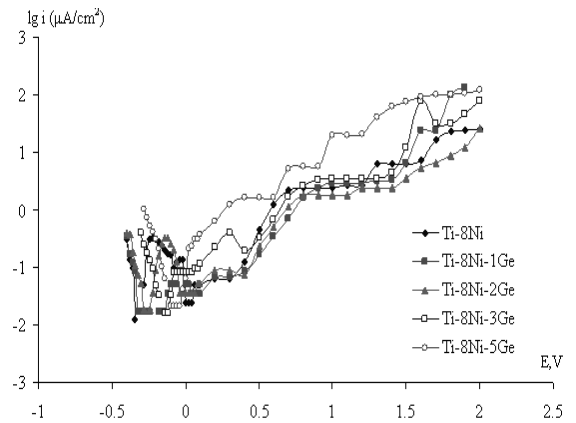


Fig.3. Potentiodynamic curve of Ti-8Ni-Ge system nanocrystalline alloy in 10% NaCl solution

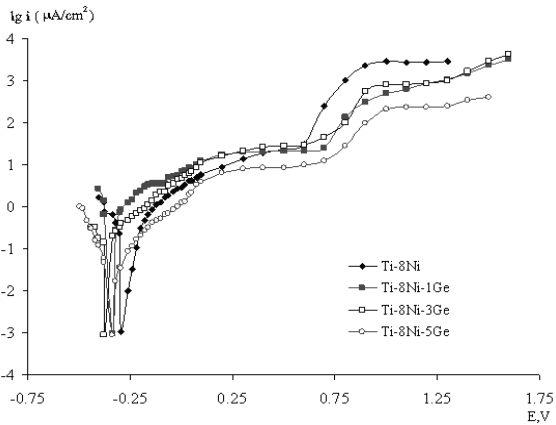


Fig.4. Potentiodynamic curves of Ti-8Ni-Ge system nanocrystalline alloys in 10% NaOH solution

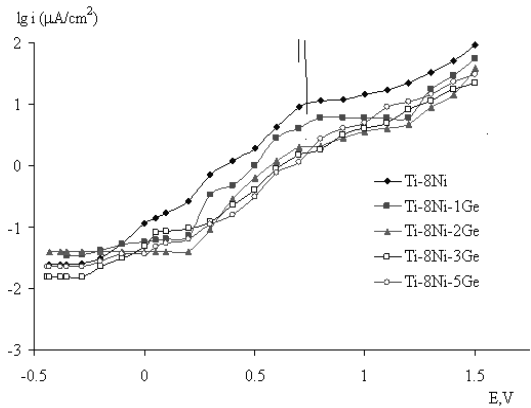


Fig.5. Potentiodynamic curves of Ti-8Ni-Ge system nanocrystalline alloys in acidulous 2N NaCl solution



Electron diffraction analysis of Ti-8Ni-Ge system alloys after electrochemical investigations showed that on the surface of alloy samples a phase  $TiO_2$  (rutile) and the halo (amorphous) phases have been established. On the electron diffraction pattern of alloy Ti-8Ni-5Ge after carrying out research in 10% solution NaOH halo (amorphous) phase is presented. These effects provide raising the corrosion resistance of alloys.

### CONCLUSIONS

Investigations of fast quenched Ti-8Ni-(0-5)Ge alloys revealed the nanostructure of all alloys. Study of the surface of the nanocrystalline alloy Ti-8Ni-3Ge by methods of secondary electrons and surface potentials on the scanning electric microscope reveals heterogeneity of alloys surface.

Electrochemical investigations of alloys Ti-8Ni-(0-5)Ge in 10% NaCl, HCl and NaOH solutions showed that increase of germanium content up to 5% decreases the corrosion currents of alloys in all solutions; calculated values of corrosion rates of alloys showed that with the raise of germanium content up to 5%, corrosion resistance of alloys increases without visible changes of their surface.

The electron diffraction analysis of alloys after the electrochemical investigations showed that on the surface of alloy samples the  $TiO_2$  (rutile) and the halo (amorphous) phases have been established. These effects provide raising the corrosion resistance of alloys.

Nanocrystalline Ti-8Ni-(1-5%)Ge alloys may be recommended for coatings and manufacturing of high corrosion resistant medical instruments for ophthalmology, vascular and neural surgery and toolkits of micro-surgical instruments.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Leyens C., Braun R., Fröhlich M., Hovsepian P.Eh.* Recent progress in the coating protection of gamma titanium – aluminides. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. 2006, v. 58, №1, January, p. 17-22.
2. *John D.K. Rivard, Craig A. Blue, David C. Harper, Jim O. Kiggans, Paul A.* The thermomechanical processing of titanium and Ti-6Al-4V thin gage sheet and plate. Journal JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. 2005, v. 57, №11, November, p. 58-62.
3. *Rack H.J., Javaid Qazi.* Advanced titanium alloys and processes for minimally invasive surgery. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. 2005, v. 57, №11, November, p. 69-71.
4. *Don Larsen, Greg Colvin.* Vacuum-Die casting titanium for aerospace and commercial components. JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society. 1999, v. 51, №6, June, p. 26-28
5. *Ti Industries Inc. Green Pond Road Rockaway NJ.*
6. *Dhawan A., Roychowdhury S., De P.K., Sharma S. K.* Corrosion behaviour of amorphous  $Ti_{48} Cu_{52}$ ,  $Ti_{50} Cu_{50}$  and  $Ti_{60} Ni_{40}$  alloys investigated by potentiodynamic polarization method. Bull. Mater. Sci. 2003, v. 26, №6, October, p. 609–612.
7. *Watarai M., Hanawa T., Moriyama K., Asaoka K.* Amount of metallic ions released from Ti-Ni alloy by abrasion in simulated bioliquids. Journal Bio-Medical Materials and Engineering. 1999, v. 9, №2, p. 73-79.
8. *Tan L., Dodd R.A., Crone W.C.* Corrosion and wear-corrosion behaviour of Ti-Ni modified by plasma source ion implantation. Biomaterials. 2003, №24, p. 3931-3939.
9. *Tarasova L.S., Zhreb V.P., Kirko V.I.* Structure and Properties of an Amorphous Nickel-Titanium Alloy after Explosive Compaction. Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2001, 8 July, v. 37, №4, p. 486-489.
10. *Mendoza-Canales J., Marin-Cruz J.* Corrosion Behavior of Titanium and Nickel-based Alloys in HCl and HCl +  $H_2 S$  Environments. Int. J. Electrochem. Sci. 2008, №3, p. 346 – 355.
11. *Mikaberidze M.P., Shuradze O.V., Darsavelidze G.Sh., Gachechiladze A.A., Gabunia V.M., Gozalishvil E.I., Gordeziani G.A., Tavadze L.F.* Physicomechanical properties of nanocrystalline Ti-8Ni-Ge system alloys. Georgian Engineering News. 2008, №2, p.77-81

12. *Микаберидзе М.П., Лордкипანიძე И.Н.* Структура и коррозионная стойкость сплавов системы титан-никель-германий. Известия АН Грузии, серия химическая. 2000, т. 26, №1-2, с.168-170.

### **Ti-Ni-Ge სისტემის ნანოკრისტალურ შენადნობთა ელექტროქიმიური კვლევა**

მანანა მიქაბერიძე, დალი რამაზაშვილი, ლია ახვლედიანი, ეთერ გოზალიშვილი, გიორგი გორდეზიანი  
*ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი*

#### **რეზიუმე**

Ti-8Ni-(0-5)%Ge ნანოკრისტალურ შენადნობთა ელექტროქიმიურმა კვლევამ NaCl, HCl და NaOH -ის 10% ხსნარებში გვიჩვენა, რომ 5%-მდე გერმანიუმის შემცველობის ზრდით შენადნობთა კოროზიის დენი მცირდება და შესაბამისად მათი კოროზიული მედეგობა საგრძობლად იზრდება ზედაპირული ცვლილებების გარეშე. ელექტროქიმიური გამოცდის შემდეგ შენადნობთა ზედაპირის ელექტრონულ-დიფრაქციული ანალიზის შედეგად გამოვლენილია ამორფული – ჰალო და TiO<sub>2</sub> – რუტილი ფაზების არსებობა მათ ზედაპირზე, რაც განაპირობებს Ti-8Ni-(1-5)%Ge შენადნობთა მაღალ კოროზიულ მედეგობას. Ti-8Ni-(1-5)%Ge შენადნობები რეკომენდირებულია სამედიცინო ინსტრუმენტების კოროზიამედეგი დანაფარებისთვის.

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Ni-Ge**

М.П.Микаберидзе, Д.Р.Рамазашвили, Л.А.Ахвледiani, Э.И.Гозалишвили, Г.А.Гордезиани  
*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе*

#### **РЕЗЮМЕ**

Электрохимические исследования нанокристаллических сплавов Ti-8Ni-(0-5)%Ge в 10%-ых растворах NaCl, HCl и NaOH показали, что увеличение содержания германия до 5 % уменьшает токи коррозии сплавов во всех средах и соответственно, коррозионная стойкость сплавов увеличивается без видимых изменений их поверхности. Электронно-дифракционный анализ сплавов после электрохимических исследований показал, что на поверхности образцов сплавов образуются аморфная - гало и TiO<sub>2</sub> - рутил фазы, что обеспечивает высокую коррозионную стойкость сплавов. Нанокристаллические сплавы Ti-8Ni-(1-5%) могут быть рекомендованы для высококоррозионностойких покрытий медицинских инструментов.

**უსიძოტროპული პრეპარატების – ტრიფტაზინისა და ციკლოდოლის  
ელემენტარული, სამეტროფოტომეტრული და ქრომატოგრაფიული კვლევა**

თამარ ჭელიძე, მანანა ხოსაშვილი, ირინე გურგენიძე, მანანა ჩანკაშვილი, ნინო იმნაძე\*, ნინო ნიჟარაძე\*  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი  
\*თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტი

დღევანდელ დღეს საქართველოში სოციალურ-ეკონომიკური და პოლიტიკური ცვლილებების ფონზე მკვეთრად გაიზარდა ფსიქიკაზე მოქმედი როგორც სამკურნალო, ასევე არასამკურნალო მიზნით პრეპარატების მოხმარება, რამაც ლოგიკურად განაპირობა მათ მიერ გამოწვეული მწვავე მოწამვლების რიცხვის ზრდა. ამ დროს განსაკუთრებულ აქტუალობას იძენს ანალიზის სწრაფი და ზუსტი მეთოდების შემუშავება. წინამდებარე სტატია ეძღვნება პრეპარატების – ციკლოდოლისა და ტრიფტაზინის შესწავლას ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით და მათი ანალიზის მეთოდების შემუშავებას.

ციკლოდოლი (ტრიპექსიფენიდილი) - ცენტრალური და პერიფერიული ნ-ქოლინობლოკატორი, ქიმიური სახელწოდებით – 3-პიპერიდინო-1-ფენილ-1-ციკლოპექსილპროპანოლის ჰიდროქლორიდი გამოიყენება პარკინსონით დაავადებულ პაციენტებში. პრეპარატს აქვს მიორელაქსაციული მოქმედება, ამცირებს ნერწყვისა და ოფლის გამოყოფას. ციკლოდოლის გამოყენებამ ფენოთიაზინის და ტრიციკლურ ანტიდეპრესანტებთან ერთად შეიძლება გამოიწვიოს პერიფერიული ქოლინობლოკირებული ეფექტი, ხოლო ქლორპრომაზინთან ერთად გამოიყენება ამცირებს მის კონცენტრაციას პლაზმაში [1.2].

ტრიფტაზინი - 2-ტრიფტორომეთილ-10-[3-(1-მეთილპიპერაზინილ-4)-პროპილ]-ფენოთიაზინის ჰიდროქლორიდი მედიცინაში გამოიყენება შიზოფრენიისა და ფსიქიკური დარღვევების (ალკოჰოლიზმის) დროს. ტრიფტაზინის ადრენოლიტიკური თვისებები ამინაზინთან შედარებით სუსტად არის გამოხატული, იგი ნაკლებად ახდენს საძილე საშუალებების მოქმედების პოტენცირებას. მას აქვს ძლიერი კატალეპტოგენური, ლებინების საწინააღმდეგო ეფექტი და იწვევს ჰიპერპროლაქტინემიას. ტრიფტაზინის ნეიროქიმიური მოქმედების მექანიზმი გამოიხატება ნორადრენალურ რეცეპტორებზე ზომიერი მოქმედებით და დოფამინ რეცეპტორების მოქმედების დათრგუნვით. პრეპარატი *peros* მიღებისას შეიწოვება მთლიანად, განიცდის მეტაბოლზმს ღვიძლში და მისი მეტაბოლიტები გამოიყოფა შარდთან ერთად [3].

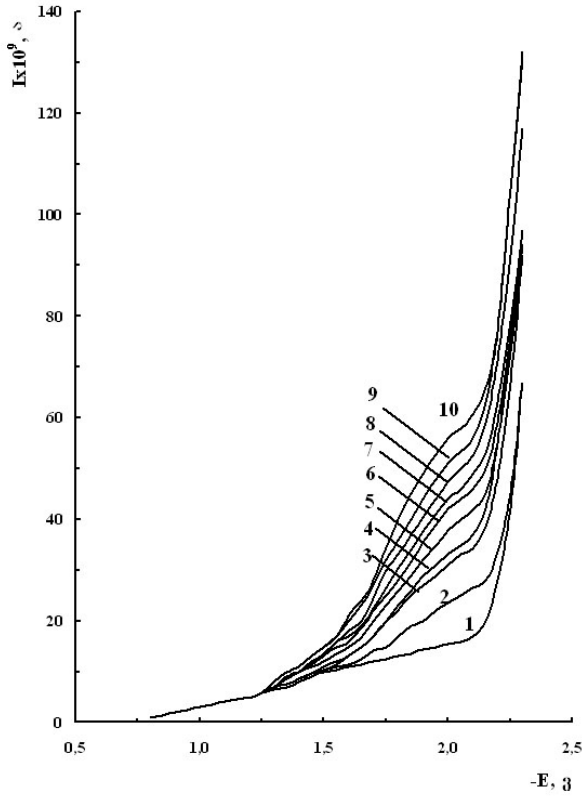
აღნიშნულიდან გამომდინარე უსაფრთხო და ეფექტური ფარმაცოთერაპიისათვის მნიშვნელოვანია ციკლოდოლისა და ტრიფტაზინის როგორც ინდივიდუალური, ასევე ერთდროული ანალიზის მეთოდების შემუშავება. მნიშვნელოვანია აგრეთვე მათი ელექტროქიმიური ქცევის შესწავლა, ვინაიდან წამლის შეწოვისა და განაწილების ხარისხი დამოკიდებულია პრეპარატის ადსორბციის უნარზე.

ტრიფტაზინის ელექტროქიმიური შესწავლის შედეგად დადგინდა, რომ იგი პოლაროგრაფიულად აქტიურია, მისი პოლაროგრამა არის ერთტალღიანი, შეუქცევადი, დიფუზური ხასიათის მრუდი ნახევარტალღის პოტენციალით  $E_{1/2} = -1.82$  ვ (ელექტროდის პოტენციალის მნიშვნელობა საშუალოში მოტანილია ნაჯერი კალომელის ელექტროდის მიმართ). ზღვრული დენის სიდიდე მისი მოცულობითი კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია (ნახ. 1), რის საფუძველზეც აგებული საკალიბრო მრუდი იძლევა ტრიფტაზინის რაოდენობრივი განსაზღვრის საშუალებას  $c = 1.6 \times 10^{-3} \div 1.3 \times 10^{-2}$  M კონცენტრაციის ზღვრებში (ნახ. 2). რაც შეეხება ციკლოდოლს, იგი პოლაროგრაფიულად აქტიურია, მაგრამ მისი რაოდენობრივი განსაზღვრა ამ მეთოდით ვერ ხერხდება, ვინაიდან არ აღინიშნება მკაფიოდ გამოხატული დამოკიდებულება ტალღის სიმაღლისა კონცენტრაციაზე.

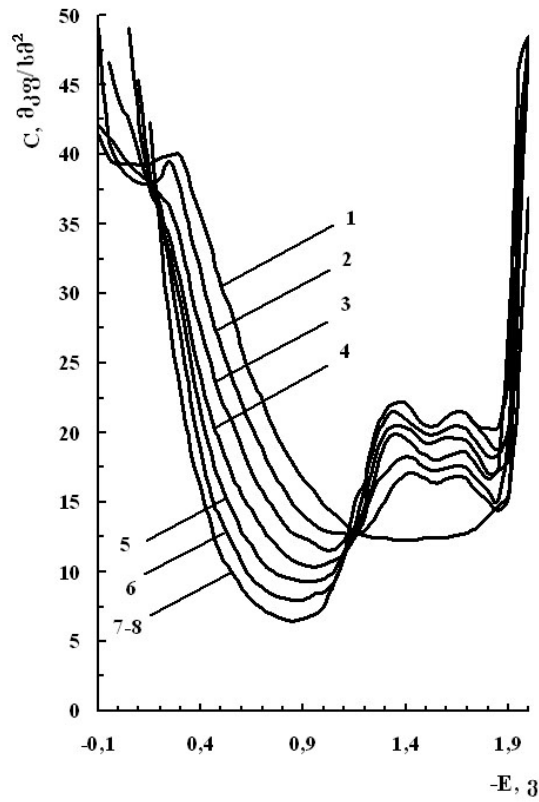
ტრიფტაზინის მეტალ/ხსნარის საზღვარზე ორმაგ ელექტრულ შრეში ადსორბციული ქცევა შესწავლილი იქნა სტაციონარული ვერცხლისწყლის ელექტროდის დიფერენციალური ტევადობის (C) პოტენციალზე (E) დამოკიდებულების გაზომვით.

ნახ. 3-ზე მოცემულია 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის ხსნარებიდან ტრიფტაზინის Hg-ზე ადსორბციის C,E-მრუდები. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ტრიფტაზინის კონცენტრაციის (4,17 x 10<sup>-5</sup> M-დან 2,50 x 10<sup>-4</sup> M-მდე) თანდათანობით ზრდისას ადგილი აქვს ტევადობის მონოტონურ შემცირებას პოტენციალთა ფართო უბანში (0,1 ÷ -1,1 ვ). C,E-მრუდების კათოდურ უბანში ტევადობის მაქსიმალური დეპრესია შეიმჩნევა - 0,8 ვ პოტენციალზე. კონცენტრაციის შემდგომი ზრდა არ იწვევს ტევადობის დეპრესიას, რაც მიუთითებს ორმაგი ელექტრული შრის ტრიფტაზინით სრულ გაჯერებაზე. უფრო უარყოფით

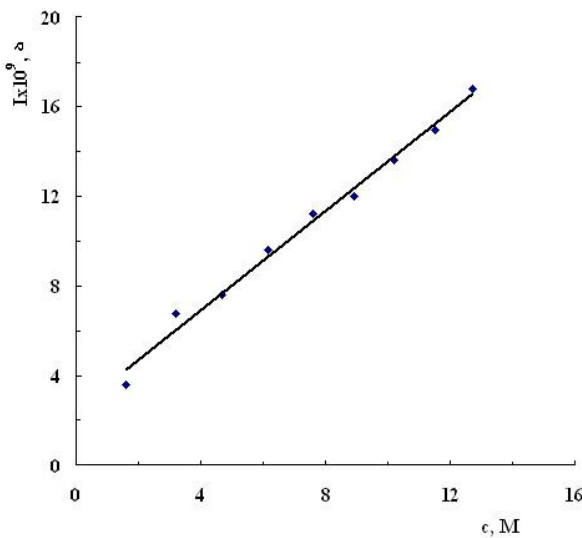
პოტენციალებზე შეიმჩნევა დესორციული პიკები, რომელთა სიმაღლე იზრდება ტრიფტაზინის კონცენტრაციის ზრდის მიხედვით, ხოლო საკმაოდ მაღალ უარყოფით პოტენციალებზე (-1,9 ვ) ელექტროლის ზედაპირიდან ხდება ტრიფტაზინის მთლიანი დესორცია.



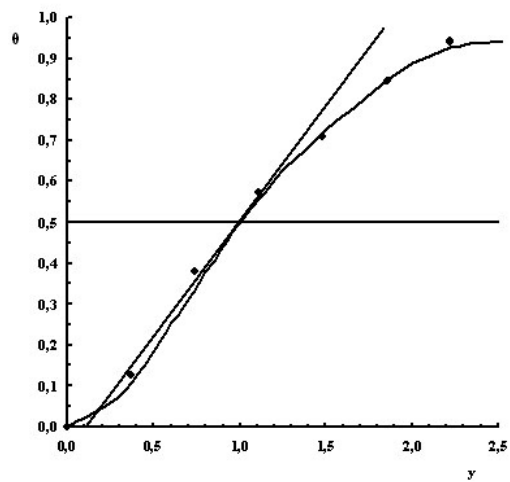
**ნახ. 1.** პოლაროგრაფიული მრუდები 0.1 M LiCl-ის წყალხსნარში ტრიფტაზინის შემდეგი კონცენტრაციებისას: 1 – 0; 2 –  $1.6 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $3.2 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $4.7 \cdot 10^{-3}$ ; 5 –  $6.2 \cdot 10^{-3}$ ; 6 –  $7.6 \cdot 10^{-3}$ ; 7 –  $8.9 \cdot 10^{-3}$ ; 8 –  $1.02 \cdot 10^{-2}$ ; 9 –  $1.15 \cdot 10^{-2}$ ; 10 –  $1.27 \cdot 10^{-2}$  M



**ნახ. 3.** დიფერენციალური ტევალობის (C) დამოკიდებულება პოტენციალზე (E) 0,5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის წყალხსნარში ტრიფტაზინის სხვადასხვა კონცენტრაციისას: 1 - ფონი; 2 –  $4.17 \times 10^{-5}$ ; 3 –  $8.33 \times 10^{-5}$ ; 4 –  $1.25 \times 10^{-4}$ ; 5 –  $1.66 \times 10^{-4}$ ; 6 –  $2.09 \times 10^{-4}$ ; 7 –  $2.50 \times 10^{-4}$ ; 8 –  $2.91 \times 10^{-4}$  M



**ნახ. 2.** ტრიფტაზინის პოლაროგრაფიული განსაზღვრის საკალიბრო მრუდი 0.1 M LiCl-ის წყალხსნარში



**ნახ. 4.** ტრიფტაზინის დაფარვის ხარისხის დამოკიდებულება ვერცხლისწყლის ელექტროდზე E = -0,8 ვ-ის დროს 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის წყალხსნარში დაყვანილ კონცენტრაციაზე

ექსპერიმენტული მონაცემები დამუშავებული იქნა ფრუმკინ-დამასკინის ორგანულ ნაერთთა აღსორბციის თეორიის მიხედვით [4]. აღსორბციის იზოთერმა განსაზღვრული იქნა მაქსიმალური აღსორბციის შესაბამის პოტენციალზე ( $E = -0,8$  ვ). ტევადობის დამოკიდებულება ელექტროდის აღსორბატი დაფარვის ხარისხზე ( $\theta$ ) გადმოიცემა განტოლებით:

$$C = C_0(1 - \theta) + C^I \theta \quad (1),$$

სადაც  $C_0$  ელექტროდის ტევადობაა ფონის ხსნარში,  $C^I$  – აღსორბატი გაჯერებული ელექტროდის ტევადობა და  $C$  – ელექტროდის ტევადობა  $0 < \theta < 1$  დროს. ტრიფტაზინის შემთხვევაში  $E_m$  პოტენციალზე  $C^I = 5,84$  მკგ/სმ<sup>2</sup>, რომელიც მიღებული იქნა  $1/C$  ექსტრაპოლაციით  $1/c$ -ზე, როდესაც  $c \rightarrow 0$  ( $c$  აღსორბირებული ნივთიერების მოცულობითი კონცენტრაციაა). აღსორბციის იზოთერმას ( $\theta, c$ ) აქვს S-მაგვარი ფორმა, რაც ახასიათებს ისეთ ნივთიერებებს, რომელთა აღსორბირებულ მოლეკულებს შორის მიზიდულობითი ურთიერთქმედებაა. ეს გარემოება შესაძლებელს ხდის C,E-მრუდების აღსაწერად გამოყენებული იქნას ფრუმკინის იზოთერმა:

$$Bc = [\theta / (1 - \theta)] \exp(-2a) \quad (2),$$

სადაც  $B$  აღსორბციული წონასწორობის მუდმივაა;  $a$  – ატრაქციული მუდმივა, რომელიც ახასიათებს ურთიერთქმედებას აღსორბირებულ მოლეკულებს შორის.

შემდეგი გათვლებისათვის გამოყენებულია დაყვანილი კონცენტრაციის ( $\theta = 0,5$  დროს  $c = 11,24 \cdot 10^{-5}$  M) მნიშვნელობები. ნახ. 4-ზე მოცემულია ტრიფტაზინის აღსორბციის იზოთერმა  $\theta, \gamma$ -კოორდინატებში, სადაც  $\gamma = c/c_{\theta=0,5}$ .

$$(dy/d\theta)_{\theta=0,5} = 4 - 2a \quad (3)$$

მხების მიერ აბცისთა ღერძზე მოკვეთილი მონაკვეთის სიდიდეების სხვაობა, როდესაც  $\theta = 0,5$ , იძლევა  $(4 - 2a)$ -ს მნიშვნელობას. აქედან ნაპოვნი  $a = 1,71$ .

ნახ. 5-ზე მოცემულია ტრიფტაზინის აღსორბციის იზოთერმის ლოგარითმული სახე:

$$\lg[\theta / \{(1 - \theta)c\}] = 2a\theta / 2,3 + \lg B - \lg 55,5 \quad (4),$$

სადაც 55,5 არის  $1/c$  წყალში მოლეების რიცხვი. ნახ. 5-ზე მოტანილი სწორხაზოვანი დამოკიდებულებიდან წრფის განტოლების გამოყენებით გათვლილ იქნა  $a$ -ს მნიშვნელობა. ტრიფტაზინისათვის  $a \approx 1,72$  ( $\operatorname{tg} \alpha = 2a / 2,3$ ,  $\operatorname{tg} \alpha = 1,52$   $a = 1,72$ ).

განტოლებიდან

$$a = [2,3 / (1 - 2\theta)] \lg[\gamma(1 - \theta) / \theta] \quad (5),$$

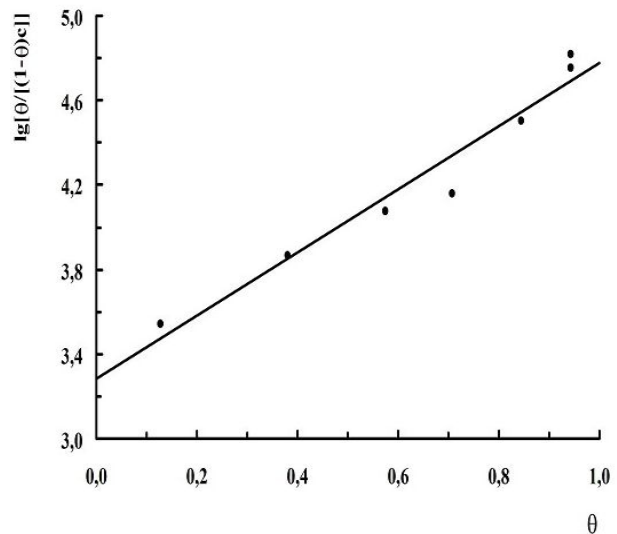
რომელიც მიღებულია ძირითადი აღსორბციის იზოთერმის გარდაქმნით, ასევე გათვლილი იქნა  $a$ -ს მნიშვნელობა და ის 1,71-ის ტოლია.

ზემოთ მოტანილი მონაცემებიდან ნათლად ჩანს, რომ სამი ხერხით გამოთვლილი ატრაქციული მუდმივას მნიშვნელობები კარგ შესაბამისობაშია ერთმანეთთან, ხოლო მისი რიცხვითი სიდიდე მიუთითებს აღსორბირებულ მოლეკულებს შორის ძლიერ ურთიერთქმედებაზე.

გარდა ელექტროქიმიური შესწავლისა, აღნიშნული პრეპარატებისათვის შერჩეული იქნა თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული და სპექტრალური განსაზღვრის მეთოდები.

ტრიფტაზინის და ციკლოდოლის ეტალონური ხსნარების მოსამზადებლად ვილებდით შესაბამისი სამუშაო სტანდარტების 0.02გ და ვხსნიდით 100 მლ ეთანოლში (0.02%). მიღებული ეტალონური ხსნარების განზავებით ვილებდით სამუშაო ხსნარებს საკვლევი ობიექტების ულტრაიისფერი სპექტრისა და მეთოდის მგრძობელობის დასადგენად.

თხელფენოვან ქრომატოგრაფიულ ანალიზში ვიყენებდით სილიკაგელის შემცველ მზა ფირფიტებს - "Сорбция" (რუსეთი). ქრომატოგრაფირებისათვის გამხსნელთა სისტემის მომზადებისას ციფრებით აღნიშნული თანაფარდობა მოტანილია მოცულობით ერთეულებში.  $R_f$ ,  $hR_f$  ( $R_f \times 100$ ) და  $R_s$  მნიშვნელობები წარმოადგენენ 10 განსაზღვრის საშუალო მნიშვნელობას, გამოსამჟღავნებელ რეაქტივად შერჩეული იქნა იოდის ორთქლი.



ნახ. 5. ტრიფტაზინისათვის  $\lg[\theta / \{(1 - \theta)c\}]$ -ის დამოკიდებულება  $\theta$ -ზე

ტრიფტაზინის და ციკლოდოლის ულტრაიისფერის სპექტრის გადაღებას ვახდენდით ხელსაწყოზე Shimadzu UV-240, კვლევის დიაპაზონი 900-1906ნმ, კოუვერის ფენის სისქე 10 მმ.

საკვლევი ნივთიერებებისათვის გამხსნელთა სისტემის შერჩევის მიზნით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიული ანალიზისთვის შევისწავლეთ 17 სავარაუდოდ ყველაზე მისაღები სისტემა, როგორც ციკლოდოლის, ასევე ტრიფტაზინისთვის. შესწავლილ სისტემებში მიღებული შედეგები იხილეთ ცხრილში 1.

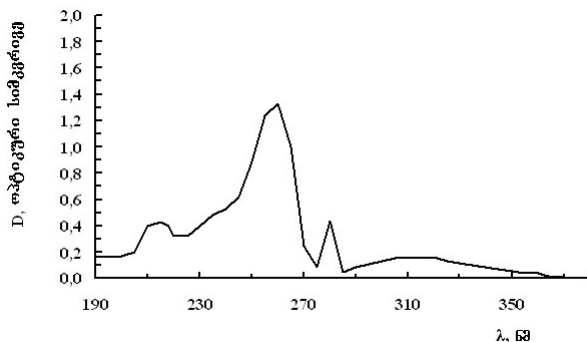
**ცხრილი 1.** ციკლოდოლის და ტრიფტაზინის  $hRf$  და  $Rs$  მნიშვნელობები სხვადასხვა სისტემებში (სინჯის კონცენტრაცია 0.04მგ/1მლ). სორბენტი – სორფილის ფირფიტები; შიდა სტანდარტი – ციკლოდოლი

N	გამოყენებულ გამხსნელთა სისტემა (მოც/მოც)	ციკლოდოლი		ტრიფტაზინი	
		$hRf$	$Rs$	$hRf$	$Rs$
1	ქლოროფორმი – აცეტონი - 25% NH <sub>4</sub> OH (12:24:3)	63	1.0	56	0.88
2	ეთილაცეტატი-აცეტონი-ეთანოლი-25% NH <sub>4</sub> OH (50:45:2:2)	96	1.0	92	1.04
3	პროპანოლი-25% NH <sub>4</sub> OH (19:1)	77	1.0	79	1.025
4	ტოლუოლი – აცეტონი – ეთანოლი - 25% NH <sub>4</sub> OH (9:9:1.5:1 )	79	1.0	87	0.89
5	ტოლუოლი -აცეტონი - ეთანოლი - 25% NH <sub>4</sub> OH (45:45:7.5:2.5)	7	1.0	90	0.08
6	ბუთანოლი-მარმაჟავა – წყალი (8:4:6)	86	1.0	79	1.08
7	მეთანოლი-25% NH <sub>4</sub> OH (19:1)	68	1.0	57	1.2
8	ჰექსანი-ეთილაცეტატი (15:5)	91	1.0	78	1.16
9	ეთილაცეტატი-ჰექსანი-25%NH <sub>4</sub> OH (16:2:2)	90	1.0	98	0.92
10	ქლოროფორმი-ბუთანოლი-ყინულოვანი მარმაჟავა (36:36:3)	-	-	66	-
11	ეთილაცეტატი-ჰექსანი (10:10)	71	1.0	79	0.89
12	აცეტონიტრილი-მეთანოლი (10:10)	71	1.0	69	1.03
13	აცეტონიტრილი-მეთანოლი-ბუთანოლი-25%NH <sub>4</sub> OH (15:4:5:3)	83	1.0	91	0.91
14	ჰექსანი-ქლოროფორმი-ეთანოლი-25%NH <sub>4</sub> OH (5:10:3:1)	20	1.0	75	0.26
15	აცეტონიტრილი-25%NH <sub>4</sub> OH (19:1)	72	1.0	84	0.86
16	აცეტონი-ბუთანოლი-25%NH <sub>4</sub> OH (19:5:1)	96	1.0	98	0.98
17	აცეტონიტრილი-მეთანოლი-25%NH <sub>4</sub> OH (80:20:6)	71	1.0	57	0.80

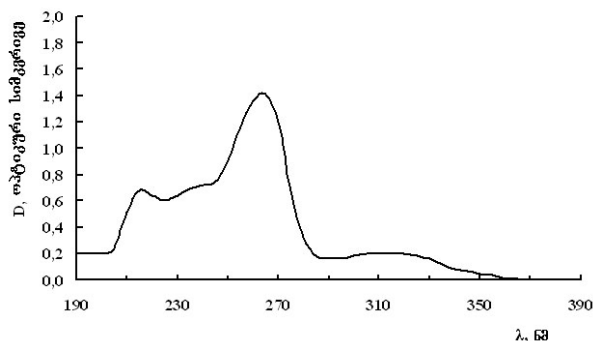
მოცემული მონაცემების საფუძველზე შერჩეულია სისტემები, რომლებიც უზრუნველყოფენ ჩვენთვის საინტერესო ნივთიერებების მაქსიმალურ დაყოფას და აგრეთვე, რაც ასევე მეტად მნიშვნელოვანია, ანალიზის მეთოდი კვლავწარმოებადია. ამ მონაცემების საფუძველზე ჩვენს მიერ შერჩეული და რეკომენდებულია რიგი სისტემებისა, რომლებიც ეფექტურად შეიძლება გამოიყენოთ, როგორც ინდივიდუალური საკვლევი ნივთიერებების, ასევე მათი ნარეგების დაყოფისა და იდენტიფიკაციისათვის. ცხრილში 1 მონიშნულია კარგი დაყოფის უნარის მქონე სისტემები, რომლებსაც ჩვენ რეკომენდაციას ვუწევთ: ტოლუოლი-აცეტონი-ეთანოლი-25% NH<sub>4</sub>OH (45:45:7.5:2.5), მეთანოლი-25% NH<sub>4</sub>OH (19:1), ჰექსანი-ქლოროფორმი-ეთანოლი-25% NH<sub>4</sub>OH (5:10:3:1), აცეტონიტრილი-მეთანოლი-25% NH<sub>4</sub>OH (80:20:6).

გარდა ზემოთქმულისა, შესწავლილი იქნა ციკლოდოლისა და ტრიფტაზინის ულტრაიისფერი სპექტრალური მახასიათებლები. ულტრაიისფერ სპექტრში ციკლოდოლისა და ტრიფტაზინის შთანთქმის მაქსიმუმებისა და მინიმუმების დადგენის მიზნით გადავიღეთ ეთანოლში გახსნილი საკვლევი ნივთიერების სპექტრი 450-1906ნმ დიაპაზონში. როგორც ციკლოდოლი, ასევე ტრიფტაზინი კარგად იხსნება ეთანოლში. კვლევის შედეგები ასახულია ნახაზებზე 6 და 7. მიღებული მონაცემების მიხედვით მათი სპექტრალური მახასიათებლები ახლოს დგას ერთმანეთთან.

ციკლოდოლს აქვს ორი შთანთქმის მაქსიმუმი ( $\lambda=2166$ ნმ,  $\lambda=2636$ ნმ) და ერთი ბორცვი ( $\lambda=3156$ ნმ); ასევე ტრიფტაზინისათვისაც დამახასიათებელია ორი შთანთქმის მაქსიმუმი ( $\lambda=2116$ ნმ,  $\lambda=2606$ ნმ) და ბორცვი ( $\lambda=3106$ ნმ). აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ ფენოთიაზინის ჯგუფის სხვა ნივთიერებებისაგან განსხვავებით, საკვლევი ნივთიერების ანალიზის მეთოდებში ულტრაიისფერი სპექტროფოტომეტრია არ გამოირჩევა ძალიან მაღალი მგრძობელობით, კერძოდ, ტრიფტაზინისა და ციკლოდოლის 0.002% ხსნარი აღარ იძლევა ამ ნივთიერებისათვის დამახასიათებელ სპექტრს.



**ნახ. 6.** 0.02% ტრიფთაზინის ეთანოლიანი ხსნარის ულტრაიისფერი სპექტრი (190-400ნმ)



**ნახ. 7.** 0.02% ციკლოდოლის ეთანოლიანი ხსნარის ულტრაიისფერი სპექტრი (190-400ნმ)

აღნიშნულიდან გამომდინარე ულტრაიისფერი სპექტროფოტომეტრული მეთოდის გამოყენება წარმატებით შეიძლება პრეპარატების ხარისხის კონტროლის მიზნით, საკვლევი ობიექტის როგორც თვისობრივი, ასევე რაოდენობრივ ანალიზში; თუმცა მეთოდის მგრძობელობა არ იქნება საკმარისი ნივთიერებების დასადგენად ბიოლოგიურ სითხეებში.

ბიოლოგიურ მასალაში ციკლოდოლის განსაზღვრის მიზნით უპირატესობა უნდა მიენიჭოს ქრომატოგრაფიულ მეთოდებს – თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია, მაღალეფექტური სითხოვანი ქრომატოგრაფია, ხოლო ტრიფთაზინის ანალიზი ბიოლოგიურ სითხეებში შესაძლებელია მაღალი მგრძობელობის ელექტროქიმიური მეთოდებით.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Hasegawa C., Kumazawa T., Lee X.P., Fujishiro M., Kuriki A., Marumo A., Seno H., Sato K. Rapid Commun. Mass. Spectrom., 2006, v. 20, p. 537-543.
2. Martinez-Algaba C., Bermudez-Saldana J.M., Villanueva-Camanas R.M., Sagrado S., Medina- Hernandez M.J. J. Pharm. Biomed. Anal., 2006, v. 40, p. 312-321.
3. Машковский М.Д. Лекарственные средства. Москва: «Новая волна», 2007.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. Москва: «Наука», 1968, с. 38-39.

#### INVESTIGATION OF PSYCHOTROPIC PREPARATIONS TRIPTASINE AND CYCLODOLE BY ELECTROCHEMICAL, SPECTROPHOTOMETRIC AND CHROMATOGRAPHIC METHODS

Tamar Chelidze, Manana Khokhashvili, Irine Gurgenidze, Manana Chankashvili, Nino Nizharadze\*, Nino Imnadze\*  
Raphiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
\*Tbilisi State Medical University

#### SUMMARY

Psychotropic preparations – triptazine and cyclodole were studied electrochemically, spectrophotometrically and chromatographically. The polarographic method of individual determination of triptazine has been suggested. It is developed and recommended for simultaneous determination these preparations by chromatographic method. Analysis of the experimental data in terms of the Frumkin-Damaskin theory shows that the adsorption of triptazine obeys well to this theory. Some parameters of the adsorption process has been determined.

#### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ, СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПСИХОТРОПНЫХ ПРЕПАРАТОВ – ТРИФТАЗИНА И ЦИКЛОДОЛА

Т.Р.Челидзе, М.О.Хохашвили, И.А. Гургенидзе, М.В.Чанкашвили, Н.Э.Имнадзе\*, М.Нижарадзе\*  
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе  
\* Тбилисский государственный медицинский университет

#### РЕЗЮМЕ

Изучены психотропные препараты – трифтазин и циклодол электрохимическим, спектрофотометрическим и хроматографическим методами. Разработан полярографический метод индивидуального определения трифтазина. Подобраны условия хроматографического анализа одновременного определения указанных препаратов. На основе теории адсорбции Фрумкина-Дамаскина рассчитаны некоторые параметры двойного электрического слоя в присутствии трифтазина.

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В БИОПРОБАХ (ЛИСТЬЯХ ДЕРЕВЬЕВ) МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ И РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Т.Р.Челидзе, Л.Г.Енукидзе, Н.С.Хавтаси, М.В.Чанкашвили, И.З.Харисчаришвили\*

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

*\* Лечебный комбинат*

С появлением на земле живой материи химические элементы непрерывно циркулируют в биосфере, переходя из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду. Тяжелые металлы, подобно всем другим элементам, мигрируют между организмом и средой. Основными источниками тяжелых металлов являются транспорт, металлургическая и химическая промышленность [1]. Учитывая все возрастающие масштабы производства и применения тяжелых металлов, их высокую токсичность, способность накапливаться в организме человека, оказывать на него вредное влияние даже в сравнительно низких концентрациях, эти химические загрязнители должны быть отнесены к числу приоритетных для исследования. В связи с этим, для оптимизации взаимодействия человека с природой важна роль всестороннего анализа окружающей природной среды. Поэтому в последние годы актуальность приобрели вопросы токсикологического анализа окружающей среды. Так как тяжелые металлы относятся к одним из основных загрязнителей окружающей среды, то, естественно, они активно воздействуют также на растительность и экосистему в целом. Накопление металлов в растениях городов изучают, главным образом, с целью индикации состояния среды [2]. Специфичность тяжелых металлов заключается в том, что по степени насыщения ими тканей растений, основные органы располагаются следующим образом: корень>стебель>листья>семена>плоды [3]. Поглощение тяжелых металлов растениями происходит одновременно с поступлением биогенных веществ через корневую систему или, как в случае менее подвижных ионов, непосредственно через листья или хвою.

Исследования некоторых авторов [4,5] показали, что содержание химических элементов в растительной ткани зависит как от концентрации этих элементов в питательной среде, так и от индивидуальных свойств растения.

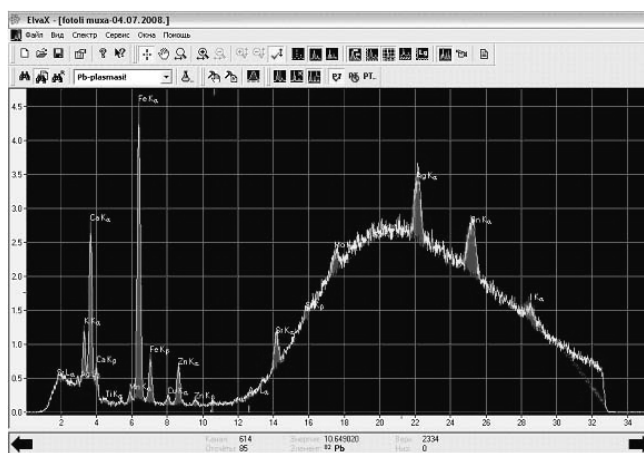
Наиболее испытанными методами анализа биосубстратов, в частности, растительной ткани, являются атомно-абсорбционная спектроскопия, вольтамперометрия и рентгено-флуоресцентная спектроскопия [6].

Ранее нами были установлены оптимальные условия определения ионов свинца (Pb), кадмия (Cd), цинка (Zn) и меди (Cu) в крови, сыворотке крови, волосах человека и растительных тканях методом дифференциальной импульсной полярографии (ДИП) [7-9].

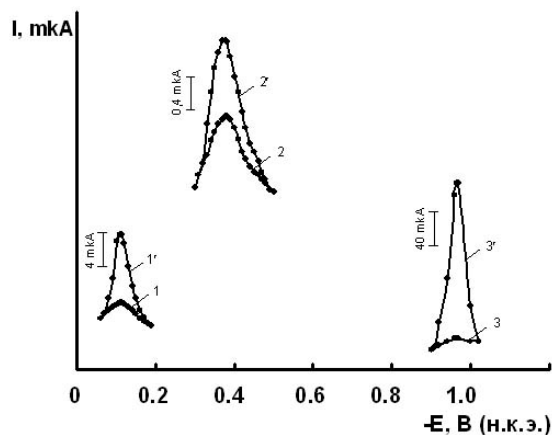
В настоящей работе проведено сравнение результатов одновременного определения ионов свинца (Pb), цинка (Zn) и меди (Cu) в растительных тканях (листьях деревьев), полученных методом ДИП с результатами рентгено-флуоресцентного метода.

Нами были исследованы три вида листьев деревьев: липы, дуба и тополя. Высушивание листьев производили в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение одного часа. Затем 50 мг измельченного образца обрабатывали рентгено-прозрачным затвердителем «ULTRABIND», помещали под пресс, изготавливали испытуемую таблетку толщиной 0,1 см и снимали спектрограмму на протяжении 10 минут. Спектр флуоресценции состоит из ряда аналитических линий. Каждой линии отвечает энергия флуоресцентного излучения, характерная для атомов данного элемента (рис. 1). Интенсивность спектральных линий зависит от концентрации элементов в пробе. Чувствительность спектрометра для большинства элементов составляет 1 ppm (1 мкг/г). Повысить чувствительность измерения можно различными методами концентрирования. Следует подчеркнуть, что для сравнения результатов одна и та же проба листьев после проведения измерений на приборе СЭП-01 подготавливалась для снятия полярограмм методом ДИП по методике, указанной в работе [9].





**რის. 1.** Рентгено-флуоресцентный спектр пробы листьев дуба



**რის. 2.** Полярограммы Cu(II), Pb(II) и Zn(II) в 50 мг листьев дуба на фоне 0,1 моль/л HCl: 1 - Cu(II); 2 - Pb(II); 3 - Zn(II); 1', 2', 3' – соответствующие стандарты.

Измерения проводили на полярографе ПУ-1 в режиме ДИП с ртутным капельным электродом по трехэлектродной схеме в термостатированной ячейке. Количественное определение ионов металлов в пробе проводили методом добавок. Для этого в ячейку, после получения первой полярограммы, добавляли стандартные растворы, содержащие известное количество меди ( $2 \div 8$  мг/кг), свинца ( $0,3 \div 1,2$  мг/кг), цинка ( $50 \div 200$  мг/кг) и снимали вторую полярограмму. Степень воспроизводимости опытов составляет  $\pm 1,5$  %. Как видно из рисунка 2, все три микроэлемента дают четко выраженные пики при строго определенных значениях потенциалов, соответствующим потенциалам полуволн, исследуемых микроэлементов.

Результаты, полученные методами ДИП и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии, даны в таблице 1.

Среднее отклонение результатов анализа составляет 12% и является очень хорошим результатом при сравнении различных систем измерения концентраций химических элементов. Например, для такого химического элемента, как железо, стандартное отклонение концентраций, измеренных различными методами, находится в диапазоне 20-30% [10].

**Таблица 1.** Сравнение результатов определения ионов меди (II), свинца (II) и цинка (II) в листьях липы, дуба и тополя, полученных методами рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и ДИП.

Ионы	Метод рентгеновской флуоресцентной спектроскопии			Метод ДИП			Отклонение в %		
	I проба, Липа, мг/кг	II проба, Дуб, мг/кг	III проба, Тополь, мг/кг	I проба, Липа, мг/кг	II проба, Дуб, мг/кг	III проба, Тополь, мг/кг	Липа	Дуб	Тополь
Cu <sup>2+</sup>	9.1	9.5	22.6	9.93	9.94	24.8	8.36	4.0	8.87
Pb <sup>2+</sup>	1.3	2.1	1.37	1.78	2.38	2.08	27.4	11.9	34.1
Zn <sup>2+</sup>	26.8	51.1	59.3	24.8	62.16	62.2	7.46	4.62	4,7

Таким образом, исследования показали, что методы ДИП и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии могут успешно применяться для определения тяжелых металлов в биопробах, в частности, в листьях деревьев. Результаты, полученные методами ДИП и рентгеновской

флуоресцентной спектроскопии, могут быть основой для создания новых способов донозологической диагностики, позволяющей обеспечить проведение мониторинга окружающей среды для снижения заболеваемости и сохранения здоровья населения.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Кривошеин Д.А., Муравей Л.А., Росва Н.Н. и др.* Экология и безопасность жизнедеятельности. Москва: ЮНИТИ, 2000, 447 с.
2. *Парибок Т.А., Сазыкина Н.А., Тэмп Г.А., Троицкая Е.А., Леина Г.Д., Червякова Э.Г.* Содержание металлов в листьях деревьев в городе. Ботанический журнал, 1982, т. 67, № 11, с. 1533-1539.
3. *Попова О.В., Федорова А.И.* Индикация дальности и интенсивности влияния Новолипецкого металлургического комбината на прилегающую территорию (по реакциям клена платанолистного). Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2005, № 1, с.135-142.
4. *Глазовская М.А.* Техногенные потоки веществ в ландшафтах и состояние экосистем. М., 1981, с. 7-41.
5. *Кашин В.К., Иванов Г.И.* Особенности накопления свинца в растениях бассейна озера Байкал. Экология. 1998, № 4, с. 316-318.
6. *Осипова Е.А.* Электроаналитические методы и проблема охраны окружающей среды. Соросовский образовательный журнал. 2001, № 2, с. 47-54.
7. *Шавгулидзе Н.В., Габричидзе О.А., Енукидзе Л.Г., Лежава Н.Г., Герхард В., Джапаридзе Дж.И.* Полярографическое определение ионов свинца, цинка, меди и кадмия в крови и сыворотке крови. Georgian Engineering News, 2004, № 2, с. 101-103.
8. *Джапаридзе Дж.И., Енукидзе Л.Г., Шавгулидзе Н.В.* Разработка новой методики одновременного определения свинца, кадмия, цинка и меди в волосах человека методом дифференциально-импульсной полярографии. Georgian Engineering News, 2006, № 2, с. 242-244.
9. *Енукидзе Л.Г., Челидзе Т.Р., Шавгулидзе В.В., Хавтаси Н.С., Хохаивили М.О., Гургенидзе И.А., Чанкашвили М.В.* Разработка методики определения некоторых тяжелых металлов в растительных тканях методом дифференциально-импульсной полярографии. Georgian Engineering News, 2009, № 1, с. 158-160.
10. Certificate of Certified Reference Materials Issued in 2004. Approved by China National Analysis Center for Iron and Steel.

### ბიონიმუშუმი (ხის ფოთლებში) მძიმე მეტალების დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიისა და რენტგენო-ფლუორესცენციული სპექტროსკოპიის მეთოდებით მიღებული შედეგების შედარებითი შეფასება

თამარ ჭელიძე, ლიანა ენუქიძე, ნანული ხავთასი, მანანა ჩანკაშვილი, ივანე ხარისჩარიშვილი\*

რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

\*სამკურნალო კომბინატი

#### რეზიუმე

დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიისა და რენტგენო-ფლუორესცენციული სპექტროსკოპიის მეთოდებით განსაზღვრულ იქნა ხის ფოთლებში მძიმე მეტალების შემცველობა. მიღებული შედეგების შედარებამ აჩვენა, რომ ორივე მეთოდი შეიძლება იქნას გამოყენებული ბიონიმუშუმი მძიმე მეტალების განსაზღვრავად.

### THE DETERMINATION OF HEAVY METALS IN BIOLOGICAL STUFF BY DIFFERENTIAL-IMPULSE POLAROGRAPHIC AND ROENTGENO-FLUORESCENCE SPECTROMETER METHODES OF ANALYSIS

Tamar Chelidze, Liana Enukidze, Nanuli Khavtasi, Manana Chankashvili, Ivane Kharischarishvili\*

Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

\* Therapeutic Complex "Samkurnalo Kombinati"

#### SUMMARY

In the present work to determine of heavy metals in biological stuff by differential-impulse polarographic and reoentgeno-fluorescence spectrometer methods of analysis. The received results show, that both methods are possible for quantitative determination of heavy metals.

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ  
КРАСИТЕЛЯ “ПРЯМОЙ-КРАСНЫЙ 2С”**

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

Радиолизу водных растворов красителей посвящено большое число работ [1]. Интерес к этим системам имеет разные причины.

Во-первых, из-за интенсивной окраски растворов красителей возможно их применение в качестве высокочувствительных дозиметрических систем. Во-вторых, красители некоторых классов являются сенсбилизаторами фотохимического разложения воды под действием солнечного света, и радиационно-химические методы весьма полезны и информативны при исследовании свойств промежуточных продуктов соответствующих фотохимических процессов. В-третьих, водные растворы красителей представляют собой удобные модельные системы для изучения косвенного биологического действия ионизирующего излучения.

Основной процесс, происходящий при радиолизе водных растворов красителей, это их обесцвечивание.

Радиационно-химическое обесцвечивание красителей может быть обратимым или необратимым процессом. Так называемое обратимое обесцвечивание обозначает, что исходная окраска раствора красителя, обесцвеченного в результате воздействия ионизирующего излучения, восстанавливается после прекращения облучения, если в раствор вводится кислород. Как правило, такой обратимый продукт – лейкооснование красителя. Оно возникает при взаимодействии красителя с  $e^-_{aq}$  и  $H$  через стадию образования полувосстановленной формы. Необратимое обесцвечивание происходит за счет реакций красителя с радикалами ОН.

В присутствии органических веществ, являющихся акцепторами радикалов ОН, выходы обесцвечивания существенно выше (эти вещества при взаимодействии с ОН радикалами образуют радикалы, способные восстанавливать краситель). При этом обесцвечивание является практически полностью обратимым.

Как было отмечено выше, различные красители могут быть использованы в качестве высокочувствительных дозиметрических систем. С этой целью необходимо детальное изучение радиационно-химического превращения водных растворов различных красителей в отсутствие и при наличии различных добавок.

С другой стороны, изучение радиационно-химического превращения водных растворов красителей имеет важное народно-хозяйственное значение, в частности для решения проблемы очистки промышленных сточных вод от красителей. Зачастую, доза облучения, необходимая для осуществления поставленной задачи, сравнительно высока, что является основным недостатком использования излучений высоких энергий. С целью уменьшения необходимой дозы стали разрабатываться комбинированные методы, в которых радиационный метод сочетается с обычным (химическим, биологическим, флотационным и т.п.).

Особое внимание заслуживает озонно-радиационная очистка, которая базируется на сочетании озонирования и облучения [2]. Поскольку озон-сильный окислитель, он успешно используется для очистки некоторых сточных вод. Зачастую его действие селективно – оно ограничено преимущественно органическими веществами с двойными связями. При облучении сточных вод, предварительно насыщенных озоном, существенно усиливается его влияние. Комбинированное воздействие озона и ионизирующего излучения на сточные воды имеет синергический эффект.

В работе [3] на примере разложения фенола в водных растворах показано, что влияние озонирования и облучения на разложение фенола существенно больше не только влияния каждого из этих видов воздействия, но и их суммы.

Другой пример эффективности озонно-радиационного метода-разложение гуминовых и фульвокислот, которые при хлорировании питьевой воды взаимодействуют с хлором и образуют канцерогенные хлорорганические вещества [2].

Приведенные примеры свидетельствуют о том, что радиолитическое разложение органических веществ в присутствии озона протекает по цепному механизму.

Настоящая работа посвящена изучению процессов радиолитического превращения красителя “Прямой красный”-2С (в дальнейшем ПК) под действием гамма-излучения. Облучение проводилось на гамма-установке К-60. Мощность дозы составляет  $P=0,01$  Мрад/час ( $0,1$  кГрей/час). Исследование процесса радиолитического разложения водных растворов красителя ПК проводилось как в отсутствие, так и с добавлением различных количеств окислителя (персульфата натрия-ПН) в течение 90 минут. Предварительно было изучено влияние лишь окислителя на краситель без облучения в течение тех же 90 минут. На рисунке 1 приведена зависимость оптической плотности  $D$  от времени воздействия только окислителя ПН без облучения (кривая 1). Как видно из рисунка, окислитель приводит к незначительному обесцвечиванию красителя ПК в течение 90 минут (начальная оптическая плотность раствора составляет  $D_0=0,19$ , значение оптической плотности после 90 минут  $D_{90}=0,16$ ). Приведенная на этом же рисунке (кривая 2) зависимость оптической плотности от времени облучения водного раствора красителя ПК без добавки ПН вызывает более значительное обесцвечивание красителя ( $D_0=0,19$ ,  $D_{90}=0,1$ ).

Представляют интерес данные, полученные при радиолитическом разложении водных растворов красителя ПК при добавлении различных количеств окислителя ПН. Как видно, добавление ПН в количестве от 0,005 до 0,1 грамм на 200 мл приводит к постепенному уменьшению значения оптической плотности, т.е. увеличению обесцвечивания растворов (кривые 3 и 4). Дальнейшее увеличение количества ПН от 0,25 до 1,5 грамм на 200 мл практически не вызывает изменения значения оптической плотности (рис.1, кривая 5). Анализируя экспериментальные данные, приведенные на рис.1, приходим к заключению, что максимальное обесцвечивание раствора красителя ПК при совместном действии гамма-облучения и окислителя ПН больше, чем при облучении в отсутствие ПН. Таким образом, совместное влияние облучения и окислителя на водные растворы красителя ПК больше не только влияния каждого из этих видов воздействия, но и их суммы. Очевидно, комбинированное воздействие радиации и окислителя имеет синергический эффект.

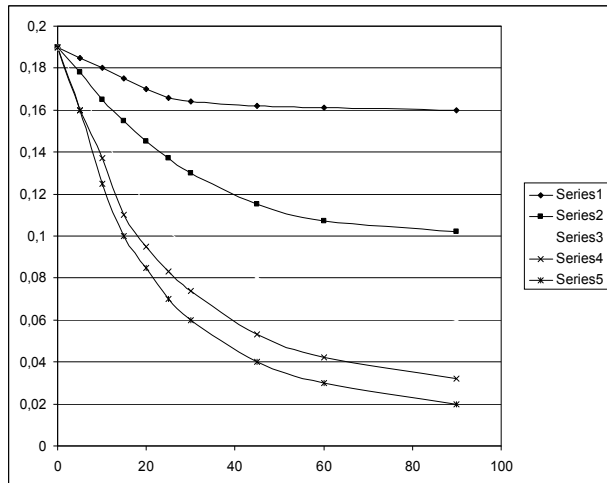


Рис 1. Зависимость оптической плотности красителя от времени облучения.  
1 – с добавкой 2гр. ПН без облучения, 2 – краситель без добавки, 3 – 0.005гр.ПН, 4 – 0.1гр.ПН, 5 – 1.5гр.ПН

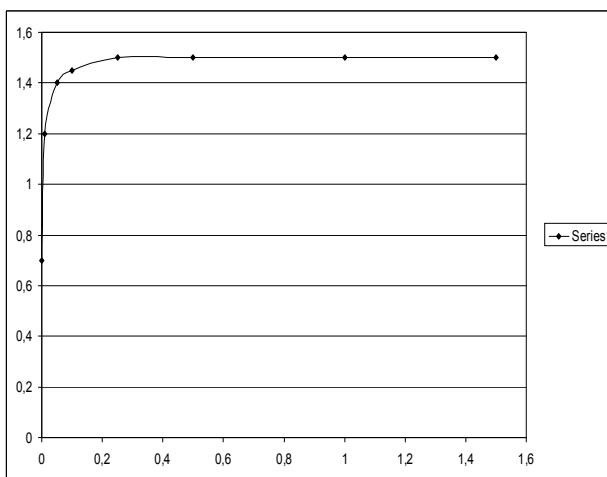
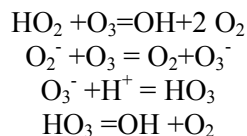


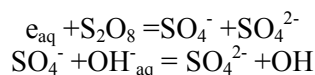
Рис.2. Зависимость радиационно-химического выхода превращения красителя от концентрации персульфата натрия

Как было отмечено выше, таким же синергическим эффектом обладает и комбинированное воздействие радиации и озона, что свидетельствует о том, что и в нашем случае обесцвечивание водных растворов красителя ПК протекает по цепному механизму. Авторами работы [3] сделано предположение, что роль озона заключается в трансформации малоактивных в химическом отношении радикалов  $\text{HO}_2$  (они возникают при взаимодействии  $e_{aq}$  и  $\text{H}$  с кислородом) и перекисных радикалов  $\text{RO}_2$  (они появляются в результате реакции кислорода с органическими радикалами,

образовавшимися при взаимодействии OH радикалов с загрязняющим веществом) в высокорационноспособные радикалы OH и RO<sub>2</sub> :



В нашем случае по видимому имеют место следующие реакции:



На основании полученных экспериментальных данных построены кинетические кривые радиолитического превращения указанных систем, из которых вычислены значения радиационно-химического выхода. На рис.2 приведена зависимость выхода от концентрации добавки(ПН). Видно, что в интервале концентрации 0.25 – 1.5гр значение выхода постоянно и составляет 1.5 1/100эВ .

Обобщая полученные экспериментальные данные можно сделать заключение, что сочетание радиационного метода с другими методами существенно увеличивает вероятность крупномасштабного применения ионизирующего излучения.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Grossweiner L. I. – Radiat. Res. Rev> 1970, v. 2, p. 345 – 379.
2. Takehisa M., Arai H., Arai M. et al. // Ibid. 1985, v. 25, p. 63 – 71.
3. Sakumoto A., Miyata T. // Radiat. Phys. and Chem. 1984, v. 24, p. 99 – 115.

#### საღებრის “პირდაპირი წითელი - 2C”-ს წყალხსნარების რადიაციულ – ქიმიური ბარდაჟმნა

რიმზეტ თუშურაშვილი, მერაბ ფანჩვიძე, გენრიეტა შანიძე  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

შესწავლილია საღებრის “პირდაპირი წითელი - 2C”-ს 0.001 % - იანი წყალხსნარების რადიოლიზი როგორც დანამატის – ნატრიუმის პერსულფატის გარეშე, ისე მისი თანაობისას. დადგენილია, რომ რადიაციის ზემოქმედებით ადგილი აქვს ხსნარების გაუფერულებას. კერძოდ, საათნახვერიანი დასხივების შემდეგ გაუფერულების ხარისხი შეადგენს 47%-ს. ნატრიუმის პერსულფატის დამატება იწვევს გაუფერულების ხარისხის ზრდას, ხოლო 0.25 – 1.5 გრ პერსულფატის დამატებისას ეს სიდიდე პრაქტიკულად უცვლელია და შეადგენს 90%-ს.

#### RADIATION – CHEMICAL TRANSFORMATION OF AQUEOUS SOLUTIONS OF THE DYE “DIRECT RED – 2C”

Rimzet Tushurashvili, Merab Panchvidze, Genrieta. Shanidze  
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

#### SUMMARY

Radiolysis of 0.001% aqueous solutions of the dye “direct red – 2C” has been studied in the absence as well as in the presence of an additive - sodium persulfate. It was established that under the radiation action the discolouration of the solutions takes place. In particular, after irradiation the discolouration degree comprises 47%. An addition of sodium persulfate causes the increase of discolouration degree. For example, at the addition of 0.25 – 1.5 g persulfate, the discolouration is practically constant and comprises 90%.

## ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ ЭФФЕКТИВНОЙ ПЛОЩАДИ ДИФФУЗИИ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ $Al_2O_3$ -ФОРМИРУЮЩИХ СПЛАВОВ

И.Г.Нахуцришвили, О.И.Микадзе, Г.О.Микадзе, Н.И.Майсурадзе  
Грузинский технический университет

Систематическое исследование кинетики окисления сплавов системы Fe-Cr-Al-La с переменным содержанием хрома при оптимальном соотношении алюминия и лантана показало, что увеличение концентрации хрома до 45 мас.% способствует достижению максимального положительного эффекта [1].

Высокая жаростойкость сплавов этой системы связана с избирательным окислением алюминия и формированием оксидной пленки из  $Al_2O_3$ . Оксид алюминия, хотя обладает очень высокими защитными свойствами, имеет склонность к растрескиванию. Пленка из  $Al_2O_3$  наращивается волнообразно и легко отслаивается при охлаждении, поэтому возникает необходимость легирования основы редкоземельными металлами [2, 3], которые заметно улучшают адгезентность окалины. Обращает на себя внимание тот факт, что с улучшением ее защитных свойств при термоциклировании тесно связано образование мелкодисперсных частиц перовскитов, соединений типа  $RMeO_3$  (где R в нашем случае La, а Me-один из трех основных компонентов сплава).

Обладающие плотноупакованными подрешетками, эти частицы представляют собой эффективные барьеры для катионной диффузии и способствуют наблюдаемому отклонению от параболического закона окисления [4]:

$$\tau = \frac{2}{K^2 K_p} [e^{KW} (KW - 1) + 1] + \frac{1}{KK_r} (e^{KW} - 1) \quad (1)$$

где  $\tau$  – время окисления,  $W$  – удельный привес окисленного сплава,  $K$  – константа уменьшения диффузионного потока,  $K_p$  – параболическая константа,  $K_r$  – прямолинейная константа скорости окисления.

Образование диффузионных барьеров из перовскитовых фаз равносильно уменьшению эффективной площади диффузии  $\Phi$ , что можно выразить экспоненциальной зависимостью Эванса [5]:

$$\Phi = e^{-KW} \quad (2)$$

С учетом соотношения (2) уравнение (1) преобразуется в более удобную для наших целей форму:

$$\tau = \frac{2}{K^2 K_p} \left[ 1 - \frac{1}{\Phi} \ln(e\Phi) \right] + \frac{1}{KK_r} \left( \frac{1}{\Phi} - 1 \right) \quad (3)$$

В частных случаях, а именно, при больших значениях константы  $K_r$ , вторыми слагаемыми уравнений (1) и (3) можно пренебречь [4, 6]. Упрощенные таким образом эти уравнения с достаточным приближением можно использовать для описания кинетики высокотемпературного окисления  $Cr_2O_3$ -формирующих сплавов [6]. В случае же  $Al_2O_3$ -формирующих сплавов значения  $K_r$  сравнительно невысоки (см. табл.1), что предопределяет надобность применения уравнений (1) и (3) в полном виде.

На рис.1 и 2 представлены экспериментальные кривые изменения удельного привеса и эффективной площади диффузии исследуемых образцов в интервале температур 1200-1300°C. На базе табличных данных составлены эмпирические уравнения (4-9), с помощью которых построены теоретические кривые  $W$ - $\tau$  и  $\Phi$ - $\tau$  при этих же температурах соответственно:

$$\tau = 4,04 [e^{1,99W} (1,99 - 1) + 1] + 0,77 (e^{1,99W} - 1), \quad (4)$$

$$\tau = 4,04 \left[ 1 - \Phi \ln(e\Phi) \right] + 0,77 \left( \frac{1}{\Phi} - 1 \right), \quad (5)$$

$$\tau = 2,64[e^{1,68W} (1,68W - 1) + 1] + 0,77(e^{1,68W} - 1), \quad (6)$$

$$\tau = 2,64\left[1 - \frac{1}{\Phi} \ln(e\Phi)\right] + 0,77\left(\frac{1}{\Phi} - 1\right), \quad (7)$$

$$\tau = 1,59[e^{1,46W} (1,46W - 1) + 1] + 0,72(e^{1,46W} - 1), \quad (8)$$

$$\tau = 1,59\left[1 - \frac{1}{\Phi} - \ln(e\Phi)\right] + 0,72\left(\frac{1}{\Phi} - 1\right), \quad (9)$$

Таблица 1. Кинетические параметры высокотемпературного окисления  $Al_2O_3$  – формирующих сплавов

Параметры	Температура, t°С		
	1200	1250	1300
$K$ , см <sup>2</sup> /мг	1,99	1,68	1,46
$K_r$ , мг/см <sup>2</sup>	0,65	0,78	0,95
$K_p$ , мг <sup>2</sup> /см <sup>4</sup> ·ч	0,12	0,27	0,59
$\tau_A$ , ч	3,2	2,7	2,4
$W_A$ , мг/см <sup>2</sup>	0,4	0,5	0,7
$\Phi_A$ (эксп.), отн.ед.	0,45	0,43	0,36
$\Phi_A$ (теор.), отн.ед.	0,44	0,49	0,58

Приведенные рисунки иллюстрируют вполне приемлемую корреляцию экспериментальных и прогнозированных результатов, рассчитанных на основе предложенной модели, корректно описывающей одновременно протекающие процессы диффузионного массопереноса и ограничения потока реагирующих частиц из-за уменьшения эффективного сечения диффузии.

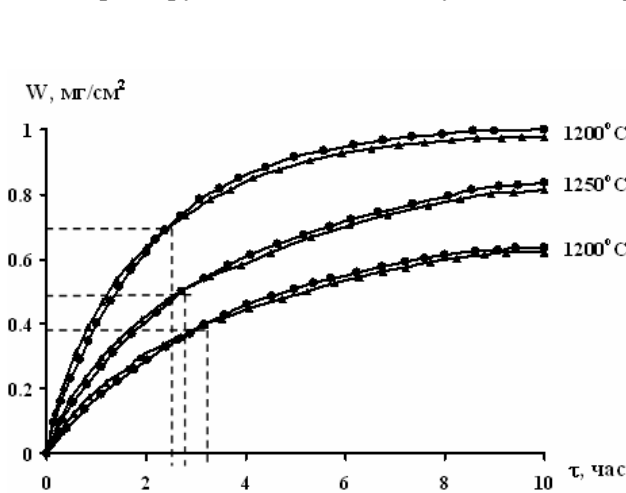


Рис. 1. Кинетика окисления  $Al_2O_3$ –формирующих сплавов.  
● – экспериментальные кривые; ▲ – расчетные по уравнениям (4), (6), (8) кривые.

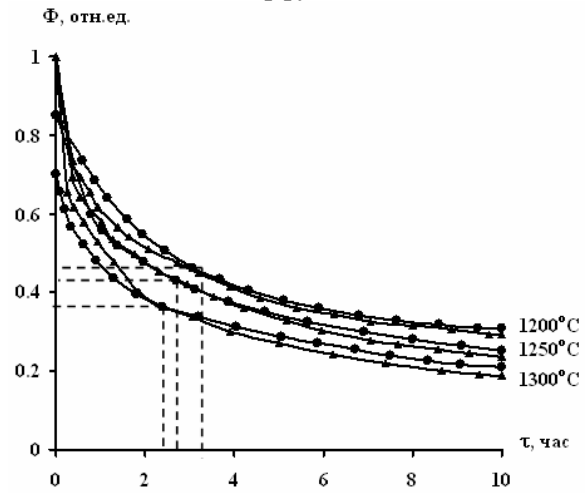


Рис. 2. Изменение доли уменьшения эффективной площади диффузии.  
● – экспериментальные кривые; ▲ – расчетные по уравнениям (5), (7), (9) кривые.

Нами было показано, что к моменту завершения формирования диффузионных барьеров в процессе окисления  $Cr_2O_3$ –формирующих сплавов выполняется условие  $\Phi = e^{-1}$  [6], что вытекает из уравнения (3) при  $K_r = \infty$ . В случае же  $Al_2O_3$ –формирующих сплавов для расчета соответствующих значений  $\Phi$  следует использовать приближенные решения вышеприведенных базовых уравнений (1) и (3).

Действительно, из уравнения (1) в первом приближении получается, что

$$\tau \cong \frac{2W^2}{K_p} + \frac{W}{K_r}. \quad (10)$$

Тогда комбинируя уравнениями (2), (3) и (10) можно легко убедиться, что к моменту завершения формирования диффузионных барьеров, соответствующему точке пересечения экспериментальных и теоретических кинетических кривых (см. рис.1 и 2) при данной температуре

$$\Phi \cong e^{\frac{KK_p}{2K_r}-1}. \quad (11)$$

Координатами этой точки являются  $\tau_A$  и  $\Phi_A$  [6]. По истечении  $\tau_A$  промежутка времени  $\Phi$  резко опускается до определенного уровня  $\Phi_A$  (рис.2), который в дальнейшем сравнительно мало изменяется во всем интервале исследованных температур. Очевидно это связано с тем, что в окалину уже перешло преобладающее количество содержащегося в сплаве лантана, что ограничивает дальнейшее образование диффузионных барьеров вблизи поверхности раздела матрица/окалина.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Mikadze O., Bulia B. Bulletin of GAS, 2001, 163, 3, 495.
2. Saito Y. Selected Topics in High Temperature Chemistry. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier, 1989, 254.
3. Kofstad P. High Temperature Corrosion. London and New York: Elsevier, 1988, 558.
4. Микадзе О.И., Нахуришвили И.Г., Майсурадзе Н.И., Микадзе Г.О. Металлофизика и новейшие технологии, 2007, 29, 11, 1507.
5. Эванс Ю.П. Коррозия и окисление металлов. Москва: Машгиз, 1962, 867.
6. Микадзе О.И., Нахуришвили И.Г., Майсурадзе Н.И., Микадзе Г.О. Известия НАН Грузии. Серия химическая, 2009, 35, №1,41.

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის წარმომქმნელი შენადნობების მაღალტემპერატურული ჟანგვის პროცესში დიფუზიის ეფექტური ზედაპირის ცვლილებების შესახებ

ირაკლი ნახუცრიშვილი, ომარ მიქაძე, გიორგი მიქაძე, ნოდარ მაისურაძე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

### რეზიუმე

მიღებულია Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ის წარმომქმნელი მხურვალმდევი შენადნობების მაღალტემპერატურული ჟანგვის ახალი განტოლებები, რომლებიც კორექტულად აღწერენ დიფუზიის მასის გადატანისა და დიფუზიის ეფექტური ზედაპირის შემცირების ერთდროულად მიმდინარე პროცესებს. გამოვლენილი კინეტიკური ასპექტები განაპირობებენ ცნობილ გადახრებს გამოკვლეულ შენადნობებზე ოქსიდური ფურჩის ზრდის მკაცრად პარაბოლური კანონიდან.

### ON CHANGES OF EFFECTIVE DIFFUSION AREAS IN HIGH TEMPERATURE OXIDATION OF Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FORMING ALLOYS

Irakli Nakhutsrishvili, Omar Mikadze, Giorgi Mikadze, Nodar Maisuradze  
Georgian Technical University

### SUMMARY

The obtained new equations of high temperature oxidation of alumina forming alloys correctly describe the simultaneous processes of mass transport and diminution of effective diffusion area. The revealed kinetic aspects bring about the known deviations from a strictly parabolic growth law of oxide scales on the investigated heat resistant alloys.



**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ НИКЕЛЬ-МАРГАНЦЕВЫХ ОКСИДНЫХ ШПИНЕЛЕЙ В КАЧЕСТВЕ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Э.И.Качибая, Р.А.Ахвледиани, Р.А.Имнадзе, Т.В.Паикидзе  
*Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.И.Агладзе*

Литий-ионная технология – наиболее актуальная и передовая технология в современном мире. Объём средств, инвестируемых в мире в научную работу по усовершенствованию литий-ионной технологии, исчисляется миллиардами долларов. В результате этого литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) стали самыми мощными, энергоёмкими и долгоживущими источниками тока. Более 60% публикаций по проблемам ЛИА посвящено разработке активных электродных материалов и носит материаловедческий характер. Основным фактором, определяющим ёмкость, мощность и цену литий-ионных аккумуляторов, является материал катода [1]. В настоящее время литированный оксид кобальта  $\text{LiCoO}_2$ , относящийся к классу 4 В материалов, является самым распространённым катодным материалом для коммерческих ЛИА.  $\text{LiCoO}_2$  характеризуется высокой эффективностью и циклируемостью, приемлемой ёмкостью, малым саморазрядом и простотой производства. Между тем,  $\text{LiCoO}_2$  обладает такими существенными недостатками, как высокая цена кобальта, проблема безопасности и токсичность кобальтсодержащих материалов [2]. Литий-марганцевые шпинели –  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  являются хорошей альтернативой  $\text{LiCoO}_2$  благодаря высокой мощности, низкой цене и малой токсичности. Однако, их ёмкость падает при длительном циклировании, особенно при повышенной температуре. Ухудшение циклируемости происходит вследствие растворения марганца в электролите и неустойчивости при больших скоростях заряд-разряда. При этом, структура  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  претерпевает существенные изменения в ходе циклирования. Частичное замещение  $\text{Mn}^{3+}$  другими ионами приводит к стабилизации структуры шпинели. По литературным данным [3-5], 3d-металлы стабилизируют структуру за счёт более высокой энергии связи. Допированные шпинели проявляют меньшие объёмные изменения и потери ёмкости при циклировании, в том числе при напряжении выше 4В и при повышенных температурах. Допирование способствует уменьшению растворения марганца в электролитах.

В настоящее время серьёзной проблемой ЛИА является снижение их мощности и ёмкости как в процессе циклирования, так и после хранения. Проблема достижения высоких характеристик и обеспечение временной стабильности системы получила особое значение после того, как ЛИА начали рассматривать в качестве источников тока для высокомоощных и высокоэнергоёмких потребителей (объекты космической и военной техники, всевозможный, в том числе грузовой транспорт и др.). В связи с этим, основной задачей разработчиков ЛИА становится создание электродов, способных работать в приборах с высокой мощностью. Так как, электрохимическая активность катодных материалов для ЛИА во многом определяется их кристаллической и агрегатной структурой, эффект максимального количества получаемой энергии может быть достигнут при малых размерах электрохимически активного компонента. При этом, может обеспечиваться полнота протекания окислительно-восстановительных процессов на поверхности и в глубине фазы даже при малых коэффициентах диффузии лития. Поэтому для достижения высокой ёмкости Li-ионных аккумуляторов интенсивно изучаются материалы с наноразмером частиц, характеризующиеся высокой ёмкостью благодаря большой удельной поверхности и повышенной интеркаляцией лития. Разрабатываются катоды на базе материалов, использованием которых можно улучшить характеристики ЛИА, которые смогут выдерживать большие скорости заряд-разряд при соответствующем числе циклов [6]. За последние годы начаты разработки 5В катион-замещённых  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ -шпинелей, среди которых  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  выдаёт высокую ёмкость [7]. По предварительным данным, в таких шпинельных соединениях ион  $\text{Mn}^{4+}$  перестаёт быть электрохимически активным и замещающие металлы позволяют редокс-реакцию в 5В области. Валентности Ni и Mn в соединениях равны 2 и 4. В процессе экстракции Li из решётки происходит окисление  $\text{Ni}^{2+}$  до  $\text{Ni}^{4+}$  по  $\text{Ni}^{3+}$ , тогда как валентность марганца остаётся неизменной. Теоретическая ёмкость  $\text{Li/Ni}^{\text{II}}_{0.5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1.5}\text{O}_4/\text{Ni}^{\text{IV}}_{0.5}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1.5}$  – пары составляет 146.7 м·Ач/г, а редокс активность ионов

Ni находится при 4.5-4.75 В по Li<sup>+</sup>/Li [7]. Помимо этого, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> имеет те же преимущества, что и нормальная 4В LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-шпинель – малая цена и низкая токсичность. Как известно, преимуществом высоковольтных (5В) систем является высокая удельная энергия. Однако, при таком высоком напряжении требования к структуре и химической стабильности электродных материалов должны быть также высокими. Из-за сложности получения LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> обычным твёрдофазным методом, его обычно получают методами мягкой химии с целью получения очень чистого продукта. Реально в LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> всегда присутствует некоторое количество Mn<sup>3+</sup> и примесей, сопутствующих синтезу, что приводит к низкой ёмкости и 4 В плато.

В данной работе приводится синтез, фазовый состав, структурные особенности и физико-химические характеристики LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>-шпинели и её производных. Цель работы – получение соединений типа-LiM<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> (M - Co, Cu, Al), которые по ёмкости, стабильности и другим параметрам превосходят LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Такого рода соединения представляют перспективный катодный материал для литиевых батарей следующего поколения, используемых в электродвигателях (EV) или гибридных электродвигателях (HEV) [8].

При синтезе катодных материалов нами был использован способ, упрощённый по сравнению с золь-гель методом, позволяющий получение однофазных замещённых литий-марганцевых шпинелей с наноразмером частиц. На первой стадии синтеза исходные смеси Li-, Mn-, Ni-, Co-, Cu- и Al- содержащих реагентов получали сразу из гомогенного раствора путём нагревания и выпаривания, без использования комплексообразователей. В качестве исходных реагентов применяли гидроксид лития и ацетаты или нитраты марганца и допирующих элементов. На второй стадии синтеза, как в случае использования нитратов, так и ацетатов были получены высокодисперсные, фазово-чистые шпинели при более низкой температуре, чем при использовании золь-гель метода. Применение в качестве исходных реагентов как ацетатов, так и нитратов приводит к образованию шпинельной структуры (кубическая плотно упакованная кислородная решётка), аналогичной структуре LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (табл.1-4).

Таблица 1. Дифракционная характеристика образцов LiCo<sub>x</sub>Ni<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> 0<x≤0.5 в сравнении с LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

обр. № 1 LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		обр. № 2 LiNi <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>		обр. № 3 LiCo <sub>0.05</sub> Ni <sub>0.45</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>		обр. № 4 LiCo <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.4</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>
100	4.716	100	4.712	100	4.693	100	4.697
50	2.462	50	2.462	50	2.450	55	2.452
10	2.358	10	2.362	10	2.346	10	2.35
55	2.042	50	2.04	55	2.032	60	2.033
10	1.874	10	1.872	10	1.866	10	1.866
20	1.572	20	1.571	20	1.565	20	1.567
α <sub>1</sub> =0.8168±0.0002 Dis= 2.34 нм		α <sub>1</sub> =0.8162±0.0002 Dis= 2.65 нм		α <sub>1</sub> =0.8129±0.0003 Dis= 2.65 нм		α <sub>1</sub> = 0.8135±0.0005 Dis= 2.37 нм	
обр. № 5 LiCo <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.3</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>		обр. № 6 LiCo <sub>0.3</sub> Ni <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>		обр. № 7 LiCo <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.1</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>		обр. № 8 LiCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>1.5</sub> O <sub>4</sub>	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>a/n</sub>
100	4.72	100	4.702	100	4.692	100	4.728
55	2.462	55	2.453	55	2.45	55	2.466
10	2.361	10	2.352	10	2.345	10	2.362
55	2.046	50	2.036	55	2.032	50	2.045
10	1.875	10	1.870	10	1.868	10	1.877
25	1.573	20	1.570	20	1.566	20	1.574
α <sub>1</sub> = 0.8176±0.0007 Dis= 2.65 нм		α <sub>1</sub> = 0.8145±0.0006 Dis= 2.37 нм		α <sub>1</sub> =0.8127±0.0005 Dis= 2.27 нм		α <sub>1</sub> = 0.8180±0.0002 Dis= 2.65 нм	

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре ДРОН-3М в сфокусированном CuK<sub>α</sub>-излучении. Точность определения параметров кристаллической решётки: ± 0.0001 нм. Скорость сканирования – 2°/мин. Интервал сканирования угла дифракции: 10 ≤ 2θ ≤ 60. Для определения степени кристаллизации образцов использовалось соотношение I(003)/I(104).

Идентификация фаз проводилась с помощью базы дифрактометрических данных для неорганических соединений. Оценка областей когерентности рассеяния (нм) проводилась методом Шерера. Термические исследования производились на дериватографе Q-1000 (МОМ, Венгрия). Были использованы методы DTA, DTG и TG. Химический анализ проводился классическими методами и атомно-абсорбционным методом.

Рентгеноструктурные характеристики образцов  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $0 < x \leq 0.5$ , синтезированных на основе ацетатов Co, Ni и Mn, свидетельствуют о сложной зависимости параметра кристаллической решетки образцов от степени их допирования [табл.1]. Сопоставление образцов  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (обр.1),  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (обр.2) и  $\text{LiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (обр.8) подтверждает, что максимальное содержание допирующего элемента -0.5 формульных единиц (ф.е.) в случае никеля уменьшает, а в случае кобальта увеличивает параметр решетки. При одновременном допировании Co и Ni (обр.3-7) проявляется взаимозаменяющий характер перераспределения отмеченных элементов в структуре литий-марганцевой шпинели. Подтверждением данного заключения может служить зафиксированное на диаграмме (рис.1) пересечение кривых зависимости параметра решетки а  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  - шпинели от содержания Ni и содержания Co в пределах  $x=0.25$  формульных единиц.

Таблица 2. Дифракционная характеристика образцов  $\text{LiCu}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , полученных на основе ацетатов Mn, Ni и Cu в интервале  $0 < x < 0.5$

обр. № 9 $\text{LiCu}_{0.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 10 $\text{LiCu}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 11 $\text{LiCu}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	
$T_1=180^\circ\text{C}, T_2=700^\circ\text{C}$		$T_1=180^\circ\text{C}, T_2=700^\circ\text{C}$		$T_1=180^\circ\text{C}, T_2=700^\circ\text{C}$	
$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$
100	4.695	100	4.708	100	4.723
5	2.714	-	-	-	-
50	2.45	50	2.460	60	2.467
10	2.343	10	2.356	20	2.368
45	2.032	60	2.037	60	2.045
10	1.866	10	1.864	10	1.873
2	1.658	-	-	-	-
20	1.566	20	1.569	25	1.575
$\alpha_1=0.8131\pm 0.0005$ Dis= 2.89 нм		$\alpha_1=0.8154\pm 0.0005$ Dis= 3.2 нм		$\alpha_1=0.8180\pm 0.0004$ Dis= 2.44 нм	
обр. № 12 $\text{LiCu}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 13 $\text{LiCu}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 14 $\text{LiCu}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	
$T_1=180^\circ\text{C}, T_2=700^\circ\text{C}$		$T_1=180^\circ\text{C}, T_2=700^\circ\text{C}, T_3=800^\circ\text{C}$		$T_1=180^\circ\text{C}, T_2=800^\circ\text{C}$	
$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$
100	4.721	100	4.737	100	4.74
-	-	-	-	5	4.04
-	-	-	-	5	3.64
5	2.88	-	-	10	2.89
5	2.71	-	-	-	-
60	2.465	60	2.475	100	2.475
10	2.36	20	2.368	15	2.362
10	2.31	-	-	-	-
50	2.045	45	2.051	40	2.053
-	-	-	-	30	2.026
10	1.875	10	1.883	5	1.882
5	1.7	-	-	-	-
20	1.573	20	1.579	30	1.580
$\alpha_1=0.8177\pm 0.0004$ Dis= 2.65 нм		$\alpha_1=0.8206\pm 0.0002$ Dis= 3.5 нм		$\alpha_1=0.8210\pm 0.0002$ Dis= 2.66 нм	
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$		-		-	

В таблице 2 приведена дифракционная характеристика образцов  $\text{LiCu}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,

синтезированных на основе ацетатов Mn, Ni и Cu в интервале  $0 < x < 0.5$ . По данным таблицы, для  $\text{LiCu}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (обр.12), полученного при конечной температуре синтеза  $T_2=700^\circ\text{C}$ , нарушается структурное равновесие литий-марганцевой шпинели, что проявляется в наличии в продукте синтеза примеси, соответствующей  $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ . Повышение температуры приводит к получению фазово-чистой шпинели (обр.13). При увеличении содержания меди в структуре до 0.4 ф.е. имеет место распад твёрдого раствора.

В таблице 3 приведена дифракционная характеристика образцов  $\text{LiCu}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , полученных на основе нитратов Mn, Ni и Cu в интервале  $0 < x \leq 0.5$  (обр.17-20). Согласно полученным данным, двойное допирование в интервале  $0 < x \leq 0.3$  приводит к уменьшению параметра решётки шпинелей по сравнению  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (обр.15). Как и при использовании в качестве исходных реагентов ацетатов Mn, Ni и Cu, в случае использования нитратов с увеличением  $x$  до 0.4 ф.е. и выше наблюдается распад твёрдого раствора с появлением в продукте синтеза CuO-примеси (обр.21 и 22). На рис.2 представлена зависимость параметра решётки литий-марганцевой шпинели от перераспределения Ni - Cu (ф.е.).

Таблица 3. Дифракционная характеристика образцов  $\text{LiCu}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , полученных на основе нитратов Mn, Ni Cu в интервале  $0 < x \leq 0.5$

обр. № 15 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$		обр. № 16 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 17 $\text{LiCu}_{0.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 18 $\text{LiCu}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>h/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>h/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>h/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>h/n</sub>
100	4.74	100	4.685	100	4.69	100	4.711
50	2.475	50	2.446	50	2.446	50	2.467
10	2.37	10	2.342	10	2.342	15	2.362
50	2.053	50	2.027	55	2.03	60	2.038
10	1.886	10	1.859	10	1.861	10	1.872
15	1.578	15	1.562	20	1.565	15	1.570
$a_1 = 0.8210 \pm 0.0006$ Dis= 2.27 нм		$a_1 = 0.8110 \pm 0.0002$ Dis= 2.27 нм		$a_1 = 0.8177 \pm 0.0003$ Dis= 2.27 нм		$a_1 = 0.8154 \pm 0.0006$ Dis= 1.77 нм	
обр. № 19 $\text{LiCu}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 20 $\text{LiCu}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 21 $\text{LiCu}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 22 $\text{LiCu}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	
I/I <sub>0</sub>	d <sub>h/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>h/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>h/n</sub>	I/I <sub>0</sub>	d <sub>h/n</sub>
100	4.692	100	4.71	100	4.694	100	4.71
-	-	-	-	20	2.514	20	2.515
50	2.449	55	2.462	50	2.459	50	2.457
15	2.344	10	2.358	15	2.349	15	2.356
-	-	-	-	20	2.317	25	2.315
55	2.031	55	2.038	50	2.0302	50	2.036
8	1.863	10	1.872	15	1.865	15	1.852
20	1.566	20	1.570	20	1.572	15	1.570
$a_1 = 0.8126 \pm 0.0006$ Dis= 2.34 нм		$a_1 = 0.8159 \pm 0.0006$ Dis= 2.27 нм		$a_1 = 0.8130 \pm 0.0006$ Dis= 1.99 нм + CuO		$a_1 = 0.8152 \pm 0.0006$ Dis= 1.99 нм + CuO	

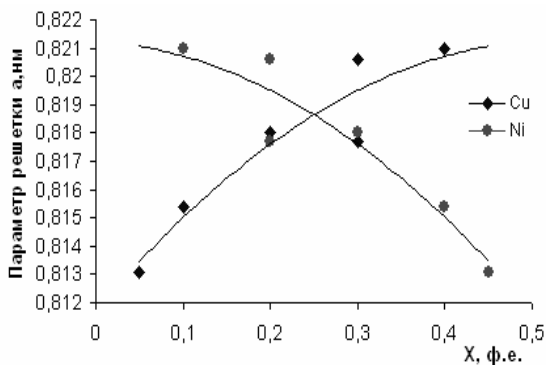


Рис.1. Зависимость параметра решетки литий-марганцевой шпинели  $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  от перераспределения Ni-Co (ф.е.)

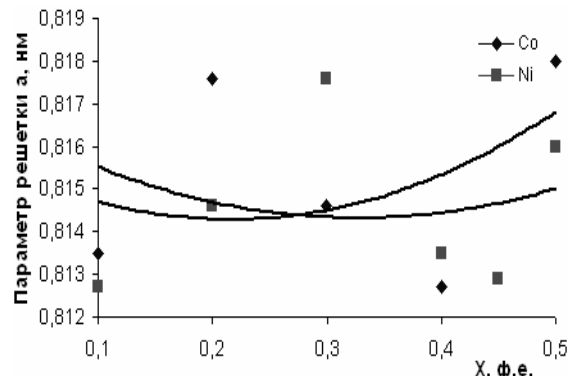


Рис.2. Зависимость параметра решетки  $\text{LiCu}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  – шпинели от перераспределения Ni - Cu (ф.е.)

В таблице 4 приведена дифракционная характеристика образцов  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , полученных на основе нитратов Mn, Ni и Al. Во всём интервале  $0 < x \leq 0.5$  наблюдается образование высокодисперсных фазово-чистых образцов шпинельного типа с меньшим, как и для других образцов (табл. 2-3), параметром решётки по сравнению с  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $a=0.821$  нм). На рисунке 3 приведена зависимость параметра решётки  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -шпинели от  $x$  (ф.е.). Наблюдается уменьшение параметра решётки с увеличением содержания Al в шпинели.

Таблица 4. Дифракционная характеристика образцов  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ , полученных на основе нитратов Mn, Ni Al в интервале  $0 < x \leq 0.5$ , в сравнении  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

обр. № 23 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$		обр. № 24 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 25 $\text{LiAl}_{0.05}\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 26 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	
$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$
100	4.74	100	4.685	100	4.692	100	4.696
50	2.475	50	2.446	50	2.449	50	2.449
10	2.37	10	2.342	15	2.346	10	2.357
50	2.053	50	2.027	60	2.031	60	2.033
10	1.886	10	1.859	10	1.866	10	1.866
15	1.578	15	1.562	15	1.566	20	1.566
$a_1 = 0.8210 \pm 0.0006$ Dis= 2.27 нм		$a_1 = 0.8110 \pm 0.0002$ Dis= 2.27 нм		$a_1 = 0.8127 \pm 0.0005$ Dis= 2.27 нм		$a_1 = 0.8134 \pm 0.0004$ Dis= 2.27 нм	

обр. № 27 $\text{LiAl}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 28 $\text{LiAl}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$		обр. № 29 $\text{LiAl}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	
$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$	$I/I_0$	$d_{a/n}$
100	4.6711	100	4.692	100	4.718
50	2.459	45	2.448	45	2.465
10	2.368	10	2.368	10	2.368
50	2.040	50	2.030	50	2.042
10	1.871	8	1.866	10	1.875
20	1.571	10	1.568	15	1.573
$a_1 = 0.8160 \pm 0.0004$ Dis= 1.99 нм		$a_1 = 0.8127 \pm 0.0005$ Dis= 1.77 нм		$a_1 = 0.8172 \pm 0.0004$ Dis= 1.59 нм	

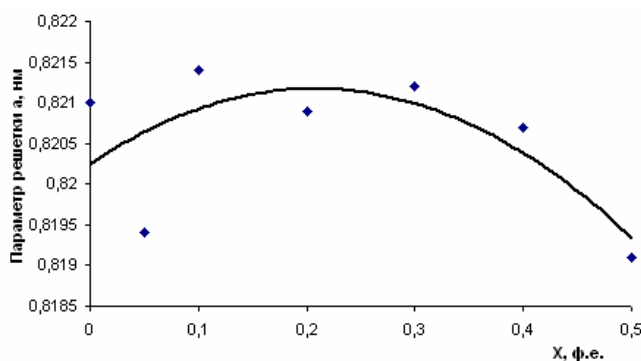


Рис.3. Зависимость параметра решетки  $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -шпинели от  $x$  (ф.е.)

Проведённые нами исследования подтверждают, что упрощённые методы синтеза позволяют получение высокодисперсных, фазово-чистых замещённых литий-марганцевых шпинелей типа  $\text{LiM}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ . Двойное допирование приводит к уменьшению параметра решётки, связанному с понижением концентрации  $\text{Mn}^{3+}$ , что может способствовать повышению устойчивости шпинелей при циклировании, а также при повышенных плотностях тока и при хранении в контакте с электролитом. Можно предположить, что допирование способствует удалению примеси NiO и стабилизирует структуру шпинели на стадии синтеза образцов заданного состава. Стабилизация структуры и увеличение теоретической ёмкости благодаря меньшему молекулярному весу

დოპირующих элементов (Cu, Al) по сравнению с никелем может способствовать улучшению разрядной ёмкости. Тестирование разработанных  $\text{LiM}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (M - Co, Cu, Al) - шпинелей подтверждает возможность их эффективного использования в качестве катодных материалов в 5В области потенциалов. Результаты изучения влияния допирования литий-марганцевой шпинели никелем в паре с допирующим элементом в интервале  $0 < x \leq 0.4$  на электрохимические свойства синтезированных соединений будут представлены в последующих публикациях. Так как, роль и значение Li-ионных батарей возрастает не только в области применения в портативной технике, но и для использования в электродвигателях высокой мощности [8], разработанные катодные материалы могут представить интерес для Li-ионных батарей следующего поколения.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Aurbach D., Markovsky B. et al.* J. Power Sources, 2007, v. 165, p. 491.
2. *Goodenough J. J.* Power Sources, 2007, v. 174, p. 449.
3. *Косова Н.В. и др.* Ж.Электрохимическая энергетика, 2008, т. 8, № 2, с. 80-85.
4. *Hong V.-S., Hon C.-H. et al.* Solid State Ionics, 2001, v. 139, p. 75.
5. *Kachibaia E. et al.* Russian J. of Electrochemistry, 2009, v.45, № 2, p.175-182.
6. *Kawamura T. et al.* J Phys.Chem. 2005, v.109, p.1709; *Arico A.S. et al.* Nat.Mater, 2005, v.4, p.360-366.
7. *Sun Y.-K. et al.* Electrochemical Acta, 2003, v.48, p.503.
8. *Locati C. et al.* J. of Power Sources, 2007, v.174, p. 847-851.

### Li-იონური აკუმულატორებისათვის საკათოდო მასალებად მაღალვოლტიანი ნიკელ-მანგანუმიანი ოქსიდური შპინელების შემუშავება

ეთერ ქაჩიბაია, რობერტ ახვლედიანი, რუფი იმნაძე, თამარ პაიკიძე  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

ლითიუმ-იონური აკუმულატორების (ლია) მაღალვოლტიან საკათოდო მასალებად სინთეზირებულია ფაზურად სუფთა, მაღალდისპერსული  $\text{LiM}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (M - Co, Cu, Al,  $0 \leq x \leq 0.5$ )-ტიპის ნაერთები, რომლებსაც გააჩნიათ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  სტრუქტურის ანალოგიური კუბური შპინელის სტრუქტურა. გამოვლენილია ნიმუშების კრისტალური მესრის პარამეტრის დოპირების ხარისხზე (x) დამოკიდებულების რთული ხასიათი. დოპირება ხელს უწყობს სტრუქტურის სტაბილიზაციას. ტესტირების შედეგები ამტკიცებს სინთეზირებული ნაერთების ლია-ში 5ვ საკათოდო მასალებად გამოყენების შესაძლებლობას. შემუშავებული მასალები შეიძლება საინტერესო იყოს შემდეგი თაობის Li-იონური ბატარეებისათვის არა მარტო პორტატული ტექნიკისათვის, არამედ მაღალი სიმძლავრის ელექტროძრავებში გამოსაყენებლად.

### ELABORATION OF HIGH VOLTAGE NICKEL – MANGANESE OXIDES SPINELS AS CATHODE MATERIALS FOR Li- ION ACCUMULATORS

Eter Kachibaia, Robert Akhvlediani, Rupi Imnadze, Tamar Paikidze  
Raphiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

#### SUMMARY

Phase pure, high dispersal  $\text{LiM}_x\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  type compounds (M= Co, Cu, Al;  $0 \leq x \leq 0.5$ ) with cubic structure, similar to  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  structure, were synthesized as high voltage cathode materials for lithium-ion accumulators (LIA). The intricate dependence of sample's space lattice parameters on doping degree (x) was identified. Doping leads to structure stabilization. Test results confirm possibility of synthesized compounds utilization as 5V cathode materials of LIA. Elaborated compounds could be of significant interest for next generation lithium-ion batteries not only in the field of portable equipment, but also for application in electric engines with high capability.

**ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ  
ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА**

Г.Г.Гегиадзе, Р.Г.Гуляев, О.И.Даварашвили, М.А. Дзагания\*\*\*, М.И.Енукашвили,  
А.М.Пашаев \*, В.А.Алиев\*, В.П. Зломанов\*\*.

*Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили*

*\* Институт физики НАН Азербайджана*

*\*\* Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова*

*\*\*\* Институт физический и органической химии им. Петре Меликишвили*

В работе изучены толщины слоев PbTe, выращенных методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой». Приводятся также результаты исследований структурно-морфологических особенностей слоев, нормальные и тангенциальные составляющие параметров кристаллических решеток. Эти данные могут служить модельными для роста PbTe на подложках BaSeTe.

Создание диэлектрического состояния в узкозонных полупроводниках IV-VI является весьма интересной проблемой в физике и материаловедении полупроводников [1-3]. Предложенный нами новый подход в решении этой задачи, связанный с расширением запрещенной зоны при «отрицательных» «давлениях» и проникновением примесных уровней глубоко в зону (что приводит к снижению концентрации носителей заряда и повышению удельного сопротивления) предусматривает разработку таких пар слой-подложка, когда подложка растягивает слой [4]. В этом отношении пара PbTe/BaF<sub>2</sub> ( $a_{\text{PbTe}} = 6,460 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{BaF}_2} = 6,200 \text{ \AA}$ ) является моделью для обратного случая – эффективной пары PbTe/BaSeTe ( $a_{\text{BaSeTe}} \approx 6,500-6,700 \text{ \AA}$ ).

С другой стороны, использование диэлектрической и прозрачной для видимого и инфракрасного излучения подложек BaF<sub>2</sub> позволяет проводить различные исследования электрических и оптических свойств эпитаксиальных слоев. По сравнению с селенидом свинца теллурид свинца имеет такие преимущества как более узкая область гомогенности (соответственно меньшие концентрации носителей заряда) и относительно неглубокое расположение примесных уровней, например, хрома в зоне проводимости.

Слои PbTe выращивались методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой» на подложках BaF<sub>2</sub>, в основном, с ориентацией (111). Температуры источника составляли 450-530°C, температуры подложки 350-440°C.

В работе исследуются такие характеристики слоев, как толщина, структурно-морфологические особенности, нормальные и тангенциальные составляющие параметра кристаллической решетки слоев. В частности, определение толщины слоев PbTe и изменение параметров кристаллической решетки в зависимости от толщины осуществлялись рентгенографическим методом и заключались в записи линий  $hkl$  слоя и подложки в режиме сканирования  $\theta/2\theta$ . По записанным дифрактограммам были определены Брэгговские углы  $2\theta$  и пиковые значения интенсивностей отражения. Исследования проводились с приставками ГП-4 и ГП-2 (ГП-2 дает возможность передвигать образцы по горизонтали и снимать дифрактограммы в разных точках, не меняя положения образца). Использовалось рентгеновское излучение  $\text{CoK}_{\alpha\beta}$ , напряжение на трубке составляло 16кВ и оно повышалось в случае, когда локальность первичного пучка не обеспечивала хороших значений интенсивностей отражения от слоя или подложки, прикрытой слоем. Такая локальность первичного пучка достигалась коллиматорной трубкой длиной 12см и диафрагмой диаметром 0,5мм. Дифрактограммы записывались на автоматическом самописце КСП-4 со скоростью  $0,125^\circ$  в минуту. Диапазоны измерения подбирались в зависимости от величины интенсивностей отражения от плоскостей (111), (333) и (444).

Для определения толщин эпитаксиальных слоев PbTe использовался метод кратных отражений, который основан на разном поглощении отраженного монохроматического рентгеновского излучения от плоскостей кратных порядков ( $h_i k_i l_i$ ) и ( $h_j k_j l_j$ ) при наличии слоя и без него.

Рабочая формула имеет вид [5]:

$$t_{\text{сл.}} = 1/2 \mu_{\text{сл.}}^{\alpha, \beta} \cdot \sin \theta_i^{\alpha, \beta} - \sin \theta_j^{\alpha, \beta} / \sin \theta_j^{\alpha, \beta} - \sin \theta_i^{\alpha, \beta} [ \ln I_{h_i k_i l_i} / I_{h_j k_j l_j} - \ln I_{h_i k_i l_i}^1 / I_{h_j k_j l_j}^1 ],$$

где:  $\mu_{\text{сл.}}$  – линейный коэффициент поглощения PbTe;

$\theta_i^{\alpha, \beta}$ ,  $\theta_j^{\alpha, \beta}$  – углы Брэгга для  $\alpha$  и  $\beta$  илучений;

“i” и “j” – индексы порядка отражения;

$I_{h_i k_i l_i}$  и  $I_{h_j k_j l_j}$  – интенсивности отражения от чистой подложки  $\text{BaF}_2$ ;

$I_{h_i k_i l_i}^1$  и  $I_{h_j k_j l_j}^1$  – интенсивности отражения от подложки  $\text{BaF}_2$  с нанесенным слоем PbTe .

Наиболее интенсивным отражение является от плоскости (III), разность  $\sin \theta_i^{\alpha, \beta} - \sin \theta_j^{\alpha, \beta}$  увеличивается с переходом от отражения (III) к отражениям (333) и (444). Возрастает и произведение  $\sin \theta_i^{\alpha, \beta} \cdot \sin \theta_j^{\alpha, \beta}$ , но всегда уступает в темпе роста указанной разности. С возрастанием разности синусов точность в определении  $t_{\text{сл.}}$  также должна возрастать. Оказалось, что в нашем случае плоскости (444)  $\alpha$ ,  $\beta$  для измерений не пригодны. Для этой плоскости в случае  $\alpha$  излучения угол  $2\theta$  большой и геометрия съемки не дает возможность его зафиксировать, а при  $\beta$  излучении интенсивность отражения невысока. Поэтому остановили выбор на плоскостях (III) $\alpha$  и (333) $\alpha$ . В условиях, когда параметры кристаллической решетки подложки и слоя отличны, предложенный метод удобен для определения толщин в интервалах значений  $0,05 < t_{\text{сл.}} < 4 \mu\text{мкм}$ .

Измеренные толщины слоев были в пределах  $0,3 - 3,8 \mu\text{мкм}$ . Для толщины слоя  $t_{\text{сл.}} = 0,3 \mu\text{мкм}$  в расчетной формуле использованы значения  $2\theta^{\circ}(\text{III})\alpha = 29,5^{\circ}$ ,  $2\theta^{\circ}(333)\alpha = 97,15^{\circ}$ . Интенсивности от плоскости отражения (III)  $I_{\alpha}^{\circ}$  и  $I_{\alpha}^1$  равны соответственно 58000 и 45000. Для плоскости отражения (333)  $I_{\alpha}^{\circ}$  и  $I_{\alpha}^1$  8 500 и 7 500. Линейный коэффициент поглощения PbTe  $\mu_{\text{PbTe}} = 3471,19$ .

Для слоя толщиной  $3,8 \mu\text{мкм}$   $2\theta^{\circ}(\text{III})\alpha$  составляет  $28,95^{\circ}$ , а  $2\theta^{\circ}(333)\alpha - 97,15^{\circ}$ . Интенсивности отражения  $I^{\circ}(\text{III})\alpha$  и  $I^1(\text{III})\alpha$  соответственно равны 6500 и 20, а  $I^{\circ}(333)\alpha$  и  $I^1(333)\alpha - 3500$  и 1400.

В некоторых слоях наблюдалась блочная структура – число блоков составляло два или три при углах между ними порядка десятых градуса. Отклонение от ориентации (III) в слоях было меньше, чем в подложках почти в 2 раза. В целом, слои имели сплошную зеркальную морфологию.

Когда расогласование в параметрах решетки слоя и подложки велико, как в нашем случае между PbTe и  $\text{BaF}_2$  – достигает 4%, весьма важно оценить степень напряженности слоев. Для достижения диэлектрического состояния и его исследования необходимо вырастить напряженные слои толщиной  $\sim 500-1000 \text{ \AA}$ . С этой целью измерялись нормальные и тангенциальные составляющие параметра кристаллической решетки слоя PbTe. Первые измерялись по симметричной схеме, вторые по асимметричной. Вычисление параметров решетки PbTe осуществлялось по формуле :

$$a = \lambda/2 \sin \theta ( h^2 + k^2 + l^2 )^{1/2}$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;

$\theta$  – угол Брэгга;

$h k l$  – индексы Миллера отражающей плоскости .

Для слоя толщиной  $0,35 \mu\text{мкм}$   $a_n = 6,463(3) \text{ \AA}$ , а  $a_t = 6,458(7) \text{ \AA}$ . Когда толщина слоя растет до  $3,8 \mu\text{мкм}$   $a_n = 6,460(5) \text{ \AA}$ , а  $a_t = 6,459(9) \text{ \AA}$ . Как видно, эффект сжатия слоев снижается по мере роста их толщин.

В условиях близости значений коэффициентов термического расширения PbTe и  $\text{BaF}_2$ , надо считать что  $\sim 98\%$  напряжений расогласования релаксируют и их энергия аккумулируется в дислокациях. Известно [6], что в подложках  $\text{BaF}_2$  плотность дислокаций  $\sim 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$  и это, по-видимому, ускоряло образование сетки дислокаций несоответствия уже при малых толщинах слоев.

Таким образом, в работе изучены толщины слоев PbTe, их структурно-морфологические особенности, нормальные и тангенциальные составляющие параметров решеток. Использован метод кратных отражений рентгеновских лучей от кристаллографических плоскостей .

БЛАГОДАРНОСТЬ. Авторы выражают благодарность Научному фонду Грузии за финансирование проекта GNSF-409, в рамках которого проведены эти исследования .



## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца . УФН , 2002 , 152 , 1 .
2. Даварашвили О.И. , Енукашвили М.И. , Кекелидзе Н.П. , Дарсавелидзе Г.Ш. , Зломанов В.П. , Алиев В.А. О возможности создания диэлектрического состояния в узкозонных полупроводниках IV-VI при  $T > 80\text{K}$  . GEN , 2004 , 4 , 20 .
3. Гегиадзе Г.Г., Геловани Х.В., Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П. Диэлектрическое состояние в узкозонных полупроводниках IV-VI при эффективном отрицательном давлении ( напряжении ) в гетероструктурах . Georgia Chemical Journal , 2005 , 5(3) , 265 .
4. Гегиадзе Г.Г., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П., Дарсавелидзе Г.Ш., Габричидзе Л.Л., Зломанов В.П. Новая роль примесей в улучшении характеристик полупроводниковых лазеров и фотоприемников. GEN , 2005 , 2 , 54 .
5. Чайковский Э.Ф., Корнилова З.И., Ткаченко В.Ф. Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л. , 1967 .
6. Астахов В.М., Васин О.И. Исследование структуры пленок PbSnTe методом МЛЭ на подложках  $\text{BaF}_2$  . ФТТ , 1991 , 33 , 6 , 1625 .

ტყვიის ტელურიდების ეპიტაქსიალური ფენების ზობიერთი მახასიათებლების  
შესწავლა

გურამ გეგიაძე, რევაზ გულიაევა, ომარ დავარაშვილი, მაია ძაგანიჯა\*\*\*, მეგი ენუკაშვილი, არიფ  
ფაშაევი\*, ვუგარ ალიევი\*, ვლადიმერ ზლომანოვი\*\*

*ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

*\*აზერბაიჯანის მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ფიზიკის ინსტიტუტი, ბაქო*

*\*\*მ.ლომონოსოვის სახ. მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

*\*\*\*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

**რეზიუმე**

ნაშრომში შესწავლილია PbTe ფენების სისქეები, რომლებიც მიღებულია მოლეკულური ეპიტაქსიით “ცხელი კედლით”. მოყვანილია აგრეთვე სტრუქტურული – მორფოლოგიური მახასიათებლები, ნორმალური და ტანგენციალური შემადგენელი კრისტალური მესრის პარამეტრისა. ეს შედეგები შეიძლება განვიხილოთ როგორც მოლეკულური PbTe გაზრდისთვის BaSeTe საფენებზე.

**STUDY OF SOME CHARACTERISTICS OF EPITAXIAL LAYERS OF LEAD  
TELLURIDES**

Megi Enuakashvili, Revaz Guljaev, Omar Davarashvili, Maya Dzaganija\*\*\*, Megi Enuakashvili, Arif  
Pashaev\*, Vugar Aliyev\*, Vladimir Zlomanov\*\*

*The Javakhishvili Tbilisi State University*

*\* Institute of Physics, Azerbaidjan Nationaly Academy of Sciences*

*\*\*M.V. Lomonosov Moscow State University*

*\*\*\*Petre Melikishvili Insitute of Physical and Organic Chemistry*

**SUMMARY**

In the letter the thicknesses of PbTe layers which has been grown up by a method of “hot wall” molecular epitaxy are studied . The results of researches of structural-morphological features of layers, normal and tangential components of lattice constants are also cited. These data can serve as modeling ones for growth of PbTe on BaSeTe substrates.

## К ВОЗДЕЙСТВИЮ ЦЕОЛИТОВ НА ВСХОЖЕСТЬ СЕМЯН ЛЮЦЕРНЫ И ЩАВЕЛЯ

М.Г. Зауташвили, Т.Н. Кордзахия, Н.В. Пирцхалава, Н.О. Буркиашвили, И.М. Рубашвили  
*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили*

В лабораторных условиях исследован эффект влияния природных цеолитов седиментационного происхождения, а именно клиноптилолит- и анальцим-содержащих горных пород, а также синтетического цеолита СаА на посевные качества семян люцерны и щавеля. Показано положительное влияние этих минералов на некоторые биометрические показатели этих культур.

Определение всхожести является одним из важнейших видов оценки посевных качеств семян, так как при плохой всхожести получают изреженные посевы, что в значительной степени влияет на величину урожая сельскохозяйственных культур [1].

Всхожесть семян растений во многом зависит от типа почвы, где она выращивается. Так, полевая всхожесть колеблется в пределах от 17% на тяжёлых глинистых почвах до 70% на лёгких суглинках [2]. Определённое влияние оказывает влажность почвы на глубине заделки семян. Оптимальной влажностью для нормального прорастания семян является почва с 70% полевой влагоёмкостью. При влажности почвы свыше 90% полевой влагоёмкости, намечается тенденция к снижению всхожести семян из-за недостатка воздуха в почве [2].

Существуют различные приёмы увеличения всхожести семян, одним из которых является обогащение почвы природными цеолитами, что особенно ярко сказывается на фоне малоплодородных почв [3].

В настоящем сообщении представлены результаты исследований воздействия синтетического цеолита СаА и двух природных цеолитов седиментационного происхождения на всхожесть таких многолетних растений как бобовой травы – люцерны и овощной культуры – щавеля, проведённых в лабораторных условиях.

Некоторые физические показатели цеолитов приведены в таблице 1.

**Табл. 1.** Идеализированный состав элементарной ячейки цеолита и его характеристики

Цеолиты	Идеализированный состав элементарной ячейки	Свободный объём, %	Система каналов	Размер каналов, нм	Катионообменная ёмкость КОЕ, мэк/г
Синтетический цеолит СаА	$(Ca_6)(Al_{12}Si_{12}O_{48}) \cdot 27 H_2O$	48	трёхмерная	0.5	5.48
Анальцим	$Na_{10}(Al_{16}Si_{32}O_{96}) \cdot 16 H_2O$	18	одномерная	0.26	4.54
Клиноптилолит	$(Na_3K_3)(Al_6Si_{30}O_{72}) \cdot 24 H_2O$	34	двухмерная	0.39X0.54	2.16

Из природных цеолитов использовался клиноптилолитсодержащий туф месторождения Тедзами (Грузия) с содержанием основного минерала в породе 70-80%, в катионном составе которого доминируют кальций и натрий, а также анальцимсодержащая горная порода месторождения Кутаиси-Гелати (Грузия) с содержанием цеолитового минерала от 70 до 90%, в катионном составе доминирует натрий [4,5]. Из синтетических цеолитов, как было указано ранее, в работе использован цеолит типа А в кальциевой форме производства Горьковской опытной базы ВНИИМП (бывший Советский Союз). Методика эксперимента приведена в работе [6]. Были определены следующие показатели: энергия прорастания (ЭП), относительная величина энергии прорастания (ОВЭП), всхожесть (В), относительная величина всхожести (ОВВ), а также такие биометрические показатели как высота ростков (ВР) и относительная величина высоты ростков (ОВВР). Энергию прорастания определяли через три дня после посева, а всхожесть на восьмой день.

Анализ данных, приведённых в таблице 2 свидетельствует о том, что энергия прорастания и всхожесть семян люцерны и щавеля, высеванных на чистой почве, резко отличаются друг от друга. В случае люцерны эти показатели находятся в пределах нормы, а в случае щавеля – приблизительно в три раза меньше нормы. Это, вероятно, можно объяснить двумя причинами: типом почвы, который

оказался неблагоприятным для этой культуры, поскольку щавель хорошо произрастает на богатых суглинистых почвах [8], либо недоброкачеством семян щавеля.

**Таб. 2.** Воздействие цеолитов на всхожесть семян и высоту ростков люцерны и щавеля

Варианты	ЛЮЦЕРНА						ЩАВЕЛЬ (характерная всхожесть не менее 60-80) [7]					
	Э.П.	О.В.Э.П.	В.	О.В.В.	В.Р.(см)	О.В.В.Р.	Э.П.	О.В.Э.П.	В.	О.В.В.	В.Р.(см)	О.В.В.Р.
1) Чистая почва (абсолютный фон), контроль	65		76		2.7		21		29		1.04	
2) Почва – Са (4:1)	89	37	93	22	3.4	26	68	224	82	183	2.93	182
3) Почва – анализимсодержащий туф (4:1)	85	31	89	17	3.2	19	73	248	81	179	2.89	178
4) Почва – клиноптилолитсодержащий туф (4:1)	82	26	87	14	3.1	12	58	176	72	148	2.57	147

Добавка цеолитов к почве положительно сказывается на показателях прорастания и всхожести семян обеих культур, причём с учётом низких величин этих показателей для щавеля на чистой почве. Наибольшее возрастание энергии прорастания и всхожести имеет место для щавеля (с 21% до 73%) по сравнению с люцерной (с 65% до 89%).

Найдено, что наиболее высокие показатели наблюдались при использовании добавки – синтетического цеолита СаА, а наиболее низкие – клиноптилолитсодержащего туфа.

Особенности эффективного воздействия синтетического цеолита можно по всей вероятности объяснить следующим образом. Во первых, для него свойственно минимальное количество аморфной фазы (большая кристалличность и полное отсутствие примесей в отличие от природных цеолитов), а во вторых, по всем физическим показателям он превосходит последние (таблица 2).

Несколько труднее объяснить практически идентичность воздействия, по сравнению с СаА, анализимсодержащей горной породы на энергию прорастания семян люцерны и щавеля. Этот цеолит в отличие от СаА и клиноптилолита, которые в своём каркасе содержат такие питательные для растений катионы как катионы кальция, богат катионами натрия, которые отрицательно воздействуют на всхожесть семян [3]. Другие физические показатели у анализима понижены по сравнению с цеолитом типа А и клиноптилолитом, за исключением величины катионообменной ёмкости, которая близка цеолиту типа А (таблица 1). Повидимому, именно этот фактор играет основную роль в улучшении произрастания семян обеих культур. Вероятно такова схема воздействия цеолитов и на такой биометрический параметр растений, как высота ростков, который более занижен для щавеля (таблица 2). Однако, если использование цеолита СаА позволяет увеличить величину этого параметра для люцерны только в 1,3 раза, то для щавеля в 2,8 раза.

Из полученных результатов вытекает, что если даже всхожесть семян очень низкая на чистой почве (щавель), то обогащение почвы 20%-тами цеолита в значительной степени повышает этот показатель, доводя посевные качества семян до первого класса.

Настоящее сообщение имеет предварительный характер, а представленные результаты требуют проверки в полевых условиях.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Косинский В.С., Рубанов А.М., Ткачёв В.В., Сучилина А.А. Основы земледелия и растениеводства. М.: Колос, 1980, 335 с.
2. Вавилов П.П., Гриценко В.В. и др. Растениеводство. М.: Колос, 1979, 517с.
3. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Кардава М.А. Природные цеолиты в земледелии. Тбилиси: Мецниереба, 1993, 128с.
4. Схиртладзе Н.И. Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: Изд. ТГУ, 1991, 149с.

5. *Схиртладзе Н.И.* Труды конференции по вопросам геологии, физико-химических свойств и применения цеолитов. Тбилиси: Мецниереба, 1985, с.16-20.
6. *Andronikashvili T.G., Kordzakhia T.N., Zautashvili M.G., Dzagania M.A.* Annals of Agrarian Science, 2009, v.7, № 1, p.16-20.
7. *Алексашии В.И., Алпатьев А.В. Андреева Р.А. и др.* Справочник по овощеводству. М.: Колос, 1982, 510с.
8. *Родников Н.П., Смирнов Н.А., Пантиелев Я.Х.* Овощеводство. М.: Колос, 1984, 399с.

### **ცეოლითების გავლენა იონჯასა და მჟაუნას აღმოცენების უნარზე**

მარინე ზაუტაშვილი, თეიმურაზ კორძახია, ნინო ფირცხალავა, ნინო ბურკიაშვილი, იმედა რუბაშვილი  
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

#### **რეზიუმე**

ლაბორატორიულ პირობებში გამოკვლეულია სედიმენტაციური წარმოშობის ბუნებრივი ცეოლითების, კერძოდ კლინოპტილოლით- და ანალციმემცველი მთის ქანების, აგრეთვე სინთეზური CaA ცეოლითის გავლენის ეფექტი იონჯასა და მჟაუნას თესვის ხარისხზე. ნაჩვენებია ამ მინერალების დადებითი გავლენა აღნიშნული კულტურების ზოგიერთ ბიომეტრულ მაჩვენებელზე.

### **INFLUENCE OF ZEOLITES ON THE GERMINATION EFFECT OF ALFALFA AND SORREL**

Marine Zautashvili, Teimuraz Kordzakhia, Nino Pirtskhalava, Nino Burkiashvili, Imeda Rubashvili  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

#### **SUMMARY**

Influence of both natural sedimentary zeolites, clinoptilolite and analcime, and synthetic zeolite CaA on sowing effect of alfalfa and sorrel seeds has been investigated in the laboratory conditions. Positive effects of the above minerals on the biometric indices of these crops have been shown.

**НИЗКИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ IV-VI ПРИ «ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ» ДАВЛЕНИЯХ**

О.И.Даварашвили, Л.П.Бычкова, М.И.Енукашвили, М.А.Дзаганя\*  
Тбилисский Государственный Университет им.Джავахишвили  
\*Институт Физической и Органической химии им. П.Меликишвили

В работе показано, что такие примеси, как, например, *In* и *Cr* существенно влияют на изменение упругих свойств, ширины запрещенной зоны и концентрации носителей заряда в слоях полупроводников IV – VI. Степень такого влияния зависит от рассогласования слоя с подложкой и ее ориентации. Реализуются условия, соответствующие «отрицательным» давлениям, при которых ширина запрещенной зоны возрастает, а стабилизированный уровень Ферми, связанный с примесью, смещается в глубь ее. Впервые разработан алгоритм для расчета энергетического положения уровня примеси для напряженного состояния полупроводника. Показано также, что концентрация носителей заряда в таких условиях значительно ниже той, которая была в ненапряженном случае, и это связано не с компенсацией, а с изменением энергетического спектра носителей заряда при эффективных «отрицательных» давлениях.

Известно, что многие свойства полупроводников обусловлены их легированием. Изменение в широких пределах электрических, оптических и тепловых свойств для определенных задач достигается при оптимальном подборе примесей и их концентрации. В числе таких задач в последние годы особое внимание привлекает создание диэлектрического состояния в узкозонных полупроводниках IV-VI [1], когда переход в такое состояние осуществляется при сохранении зонной структуры полупроводника (узкая ширина запрещенной зоны). Ряд примесей, таких как *In*, *Cr*, *Ga*, *Mn*, *Yb* и другие, проявляя переменную валентность, компенсируют электрически активные нестехиометрические дефекты и друг друга таким образом, что уровни доноров и акцепторов могут совпадать и стабилизировать уровень Ферми. Для ряда составов твердых растворов стабилизированный уровень Ферми располагается посередине запрещенной зоны и при определенной температуре концентрация носителей заряда может быть минимальной. Это является необходимым условием для достижения диэлектрического состояния. Однако, такие условия реализуются, в основном, при низких температурах, меньших 40 К, и для ограниченного ряда составов твердых растворов [2].

В связи с этим нами было предложено использовать «отрицательные давления» для расширения запрещенной зоны и смещения в ее глубь уровня примеси [3, 4]. При таких условиях снижение концентрации носителей заряда на несколько порядков может достигаться для большего числа примесей и составов. Экспериментально «отрицательное давление» реализуется при росте тонкого эпитаксиального слоя на подложке с большим параметром кристаллической решетки, когда слой растягивается подложкой. За счет рассогласования в параметрах решеток слоя и подложки создается необходимое напряжение. Но толщины, на которых может сохраняться упругое состояние, определяются характером релаксации напряжений, которая, в свою очередь, зависит от плотности дислокаций в подложке и на поверхности растущего слоя и степени рассогласования. Ослабление влияния дислокаций достигается при росте слоев в окнах диэлектрических масок и создании сверхрешеток. Фильтрация дислокаций в буферных слоях и задержка дислокаций, зарождающихся на поверхности слоя, легирующими примесями создают предпосылки для сохранения высоких напряжений и роста сверхкритических слоев, то есть слоев с толщинами, большими чем те, которые соответствуют первоначальному критическим упругим деформациям для определенного состава полупроводника. Таким образом, растущие критические деформации уже могут сравниться с рассогласованием между слоем и подложкой.

В настоящей работе изучаются узловые вопросы, связанные с получением полупроводниковых слоев с повышенным удельным сопротивлением при рассогласовании: возрастание ширины запрещенной зоны, смещение примесного уровня в глубь запрещенной зоны и

концентрация носителей заряда, перешедших с этого уровня в разрешенные зоны. Сначала рассматриваются структуры  $PbSe/BaF_2\left(\frac{\Delta a}{a} \approx 1,3\%\right)$  и  $PbTe/BaTe\left(\frac{\Delta a}{a} \approx 3,6\%\right)$ , а затем путем систематизации данных по ширине запрещенной зоны и ее производных по составу, температуре и давлению, а также соответствующих коэффициентов для примесных уровней хрома и индия определяются расширение зон и смещение уровней примесей в глубь зоны для различных составов твердых растворов. То есть, при анализе зависимости положения примесного уровня от состава и температуры первоначального их значения берутся при реальных положительных давлениях, а затем переносятся на «отрицательные давления». Хотя число известных примесей, стабилизирующих уровень Ферми растет, в основном, анализируются именно эти примеси в виду лучшей изученности их поведения в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$ .

Рост ширины запрещенной зоны при различных ориентациях подложки определялся по соотношениям:

$$\Delta E_g(100) = \frac{2}{3}(3D_d + D_u)\left(1 - \frac{c_{12}}{c_{11}}\right)\varepsilon \quad (1)$$

$$\Delta E_g(110/111) = \left(D_d \cdot \frac{c_{11} - c_{12} + 6c_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}} - \frac{D_u}{3} \cdot \frac{c_{11} + 5c_{12} - 6c_{44}}{c_{11} + c_{12} + 2c_{44}}\right)\varepsilon \quad (2)$$

$$\Delta E_g(111/111) = 2\left(D_d \cdot \frac{6c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} - D_u \cdot \frac{c_{11} + 2c_{12} - 2c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}\right)\varepsilon \quad (3)$$

$$\Delta E_g(111/111) = 2\left(D_d \cdot \frac{6c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}} + \frac{D_u}{3} \cdot \frac{c_{11} + 2c_{12} + 6c_{44}}{c_{11} + 2c_{12} + 4c_{44}}\right)\varepsilon \quad (4)$$

Здесь  $D_d$  и  $D_u$  - константы деформационных потенциалов [5],  $c_{11}, c_{12}, c_{44}$  - упругие постоянные.  $\varepsilon$  - деформация, равная  $\frac{\Delta a}{a}$ . Расчетные значения  $D_d$  и  $D_u$  изменяются в широких пределах и уточняются при сравнении с экспериментом. Их значения для теллуридов равны  $D_d = 4,57$  эВ,  $D_u = -2,17$  эВ, а для селенидов  $D_d = 6,48$  эВ,  $D_u = -2,17$  эВ.  $c_{12}$  взято из [6], а  $c_{11}, c_{44}$  определены из наших данных по модулям упругости  $E$  и сдвига  $G$  [7] по соотношениям:

$$c_{44} = G, \quad c_{11} = \frac{E - 4G}{E/G} - 3 \quad (5)$$

(Значения  $\nu$  - коэффициента Пуассона – рассчитывались путем сравнения наших данных с результатами работы [8]. По этому же источнику определялась скорость изменения с температурой упругих постоянных  $c_{11}$  и  $c_{44}$ ). Следует заметить, что упругие постоянные в полупроводниках IV-VI заметно возрастают при легировании, например, примесью хрома, замещающего атомы свинца и уменьшающего их параметр кристаллической решетки. Если модули определяются взаимодействием атомов в решетке, то примеси, например  $Ba$ , увеличивающие параметр кристаллической решетки, должны приводить к росту модулей упругости [9, 10]. Однако, в нашем случае эффект обратный, а это подтверждает, что мы имеем дело с дислокационными модулями.

В таблице 1 приводятся рассчитанные значения изменения (расширения) запрещенной зоны ( $\Delta E_g$ )  $PbSe$  и  $PbTe$  при ориентациях подложки (100), (110), (111) и температурах 77 и 300 К. Анализируются случаи легирования Cr, In, Mn. Видно, что в большинстве случаев изменение ширины запрещенной зоны  $> 100$  мэВ, а в случае  $PbTe$  оно превышает и 200 мэВ из-за большего исходного рассогласования. Влияние примесей на изменение ширины запрещенной зоны в наибольшей степени ( $\sim 90\%$ ) проявляется для наклонных долин при ориентации подложки в направлении (111), хотя основные долины изменяются в нелегированном и легированном случаях значительно и почти одинаково. Возможность достижения диэлектрического состояния при ориентации подложки (111) будет зависеть от положения равновесного уровня Ферми, общего для всех долин.

Таблица 1. Изменение ширины запрещенной зоны *PbSe* и *PbTe* при деформациях.

материал	$T, ^\circ K$	$\varepsilon=(\Delta a/a)$	$c(11), \cdot 10^{11}$ дин/см <sup>2</sup>	$c(12), \cdot 10^{11}$ дин/см <sup>2</sup>	$c(44), \cdot 10^{11}$ дин/см <sup>2</sup>	$\Delta E_g$ (100), эВ	$\Delta E_g$ (110/111), эВ	$\Delta E_g$ (111/111), эВ	$\Delta E_g$ $\left( \frac{111}{111} \right)$ , эВ
PbSe	77	0,0130	13,41	1,97	1,56	0,128	0,102	0,100	0,046
PbSe	300	0,0130	12,21	1,93	1,50	0,126	0,102	0,101	0,048
PbSe:Cr	77	0,0130	16,15	1,97	2,89	0,132	0,114	0,117	0,071
PbSe:Cr	300	0,0130	12,25	1,93	2,83	0,127	0,118	0,125	0,082
PbTe	77	0,0358	12,09	0,47	1,27	0,265	0,220	0,228	0,079
PbTe	300	0,0358	10,89	0,77	1,21	0,256	0,216	0,228	0,079
PbTe:Cr	77	0,0358	16,47	0,47	2,81	0,268	0,241	0,257	0,131
PbTe:Cr	300	0,0358	12,57	0,77	2,75	0,259	0,246	0,268	0,152
PbTe:In	77	0,0358	6,99	0,47	1,26	0,257	0,236	0,256	0,129
PbTe:In	300	0,0358	5,44	0,77	1,20	0,237	0,232	0,261	0,138
PbTe:Mn	77	0,0358	14,59	0,47	2,51	0,267	0,240	0,257	0,131
PbTe:Mn	300	0,0358	11,15	0,77	2,45	0,257	0,245	0,268	0,151

В таблице 2 приводятся данные по ширине запрещенной зоны, ее производных по составу, температуре, давлению и положению уровней примесей и их производных по тем же параметрам для различных составов в системе полупроводников *PbSnTe*, *PbSnSe*.

Таблица 2. Электрофизические свойства *PbSe* и *PbTe* и их твердых растворов, легированных *Cr* и *In*.

Материал	$E_g, \text{ мэВ}$	Состав , $x$	Тип примеси, ее энергетическое положение мэВ, $(dE_i/dx)$	Температурная зависимость $E_g, E_i$		$\frac{dE_g}{dP}, \frac{dE_i}{dP}$ мэВ/кбар
				$\left( \frac{dE_g}{dT} \right) \text{ эВ/К}$	$\left( \frac{dE_i}{dT} \right) \text{ эВ/К}$	
<i>PbTe:In</i>	188, T=4K 216, T=77K 312, T=300K	0	$E_{In} \approx 70$ $E_{In} \approx 33$ $E_{In} \approx -80$	$4 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-4}$	7,4; 5
<i>PbTe:Cr</i>	188, T=4K 216, T=77K 312, T=300K	0	$E_{Cr} \approx 100$ $E_{Cr} \approx 64$ $E_{Cr} \approx 16$	$4 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-4}$	7,4; 5
<i>Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te</i> : <i>In</i>	162, T=77K	0,1	$E_{In} \approx 12$	$4 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-4}$	7,4; 1
	109, T=77K	0,2	$E_{In} \approx 1$			
<i>Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Se</i> : <i>Cr</i>	67, T=77K	0,1	$E_{Cr} \approx 39$	$4 \cdot 10^{-4}$	$-3 \cdot 10^{-4}$	8; 0
	35, T=77K	0,15	$E_{Cr} \approx 23$			

Скорость изменения ширины запрещенной зоны с составом для теллуридов свинца-олова составляет 5,4 мэВ/%, для селенидов тех же металлов – 8,6 мэВ/%.

Важно отметить из данных таблицы 2, что уровень хрома при изменении давления сохраняет неизменным свое положение относительно середины запрещенной зоны, а уровень индия смещается к середине запрещенной зоны при «отрицательных» давлениях и  $\frac{dE_{In}}{dP} = -5 \cdot 10^{-6}$  эВ/бар для  $PbTe$  и  $-1 \cdot 10^{-6}$  эВ/бар для твердых растворов  $PbSnTe$  [2, 11]. Как показал расчет, для твердых растворов, упругие постоянные  $c_{11}$  и  $c_{44}$  меняются в пределах 2% от их значений в  $PbSe$  и  $PbTe$ , а деформационные потенциалы на 0,3%, поэтому можно считать, что  $c_{11}$ ,  $c_{44}$  и  $D_b$ ,  $D_u$  сохраняют свои значения и для твердых растворов (по крайней мере, до  $x \leq 0,3$ ). Расширение зон для твердых растворов будет несколько отличаться от их значений для бинарных соединений за счет изменения деформации: в системе  $Pb_{1-x}Sn_xSe$  деформация  $\varepsilon$  растет до  $1,6 \cdot 10^{-2}$ , в системе  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  - до  $4 \cdot 10^{-2}$ . Это в значительной степени компенсируется тем обстоятельством, что в легированных твердых растворах при замещении в кристаллической решетке атомов свинца более легкими атомами олова критические деформации и модули упругости возрастают в 1,5 – 2 раза и для теллуридов  $\varepsilon_{кр} \approx (1,4 - 1,6) \cdot 10^{-2}$  и  $E \approx (1,0 - 1,2) \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>, для селенидов  $\varepsilon_{кр} \approx (1,5 - 1,8) \cdot 10^{-2}$  и  $E \approx (1,1 - 1,3) \cdot 10^{12}$  дин/см<sup>2</sup>. Эти оценки показывают, что в твердых растворах из-за больших напряжений расширение зон приблизительно на 20% увеличивается по сравнению с бинарными соединениями  $PbSe$ ,  $PbTe$ .

На основе данных таблиц 1 и 2 для некоторых составов и примесей  $In$  и  $Cr$  в условиях рассогласования слоя с подложкой и при ее ориентации по направлению (100) последовательно определялись: половинное значение измененной ширины запрещенной зоны  $\frac{1}{2} E'_g = \frac{E_g + \Delta E_g}{2}$ ,

приближение примесного уровня к середине запрещенной зоны  $\Delta E_i = \frac{dE_i}{dP} \sigma$  (здесь  $\sigma = \varepsilon \cdot E$  - напряжение, соответствующее рассматриваемой деформации  $\varepsilon$  при модуле Юнга  $E$ ), как указывалось,  $\frac{dE_i}{dP}$  взяты из [2, 11] и расстояние уровня примеси от новых краев разрешенных зон

определялось из соотношения  $E'_i = \frac{1}{2} E'_g - \left( \frac{1}{2} E_g + E_i - \frac{dE_i}{dP} \cdot \sigma \right)$ .

Рассчитаны также положения стабилизированного уровня Ферми, связанного с указанными примесями при частичных релаксациях  $\varepsilon = \varepsilon_{max} / n_i$  ( $n_i = \{2;4\}$ ). Концентрации носителей определялись по формулам [12]:

$$n = N_c F_{1/2}(\eta), \quad (6)$$

где  $N_c$  - эффективная плотность состояний,  $N_c = 4,82 \cdot 10^{15} \left( \frac{m'_n}{m_0} \cdot T \right)^{3/2}$  см<sup>-3</sup>,  $\frac{m'_n}{m_0}$  - отношение эффективной массы электрона к массе электрона, взятое равным 0,1 для селенидов и 0,15 для теллуридов свинца-олова;  $T$  - абсолютная температура,  $F_{1/2}(\eta)$  - интеграл Ферми-Дирака и

$\eta = \frac{E_F - E_c}{kT}$ . В случае стабилизации уровня Ферми можно считать, что его положение совпадает с положением уровня примеси по шкале энергий.

Данные по разработанному алгоритму определения положения уровня примеси при расширении запрещенной зоны в условиях «отрицательного» давления приведены в таблице 3.

Расширение зон в указанных в таблице 1 пределах в бинарных соединениях может быть достигнуто при использовании новых технологических решений – создание сверхрешеток. В то же время, для твердых растворов из-за роста критических упругих деформаций и модулей упругости это может быть реализуемо в условиях, близких к обычным.



Таблица 3. Свойства легированных слоев полупроводников IV – VI в условиях рассогласования при 77 К

Система	Состав x, примесь	Рассогласование $\epsilon = \Delta a/a$	Исходная ширина запрещенной зоны $E_g$ мэВ	Напряжение при рассогласовании $\Delta\sigma$ , кбар	Измененные ширины запрещенной зоны $\Delta E_g$ , мэВ	Половина значения новой ширины запрещенной зоны $E_g/2$ , мэВ	Положение примесного уровня $E_i$ отсчитанное от середины запрещенной зоны (до рассогласования) мэВ	Смещение уровня примеси $\Delta E = dE_i/d\sigma$ за рассогласования, мэВ	Новое положение уровня примеси от края зоны проводимости, $E_i'$ , мэВ	Концентрация носителей заряда n, $\text{см}^{-3}$
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te/BaTe}$	0; In	0,018	216	13,8	128,5 $\epsilon = (\frac{1}{2})\epsilon_{\text{max}}$	172	141	69	-100	$5,4 \cdot 10^{10}$
	0; In	0,009	216	6,9	64,5 $\epsilon = (\frac{1}{4})\epsilon_{\text{max}}$	140	141	34,5	-33	$1,3 \cdot 10^{15}$
	0,1; In	0,019	162	21	166 $\epsilon = (\frac{1}{2})\epsilon_{\text{max}}$	164	93	21	-92	$1,8 \cdot 10^{11}$
	0,2; In	0,020	109	23	167 $\epsilon = (\frac{1}{2})\epsilon_{\text{max}}$	138	55	23	-106	$2,2 \cdot 10^{10}$
$\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se/BaF}_2$	0; Cr	0,013	169	10	131	150	175	0	25	$3,5 \cdot 10^{17}$
	0,1; Cr	0,014	67	16,5	140	103,5	72	0	-31	$9,6 \cdot 10^{14}$
	0,15; Cr	0,015	35	19,5	152	93,5	56	0	-37	$3,9 \cdot 10^{14}$

Таким образом, в настоящей работе в условиях стабилизированного уровня Ферми впервые разработан алгоритм определения положения уровней примесей *In* и *Cr* в системе полупроводников *PbSnTe* и *PbSnSe* при рассогласованиях, соответствующих «отрицательным» давлениям. Запрещенная зона расширяется, а примесный уровень углубляется в ней. В результате заметно понижается концентрация носителей заряда при легировании полупроводника примесями *In* и *Cr* на уровне  $\sim 10^{19} \text{см}^{-3}$ , что связано с изменением энергетического спектра носителей заряда. Действительно, если, например, концентрация носителей заряда в *PbTe:In* при  $77\text{K} \geq 5 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ , то при расширении зоны в условиях «отрицательного» давления в некоторых случаях она понижается более, чем на 8 порядков и приближается к собственной концентрации носителей, которая для теллуридов свинца-олова меняется в пределах от  $n_i \approx 8 \cdot 10^7 \text{см}^{-3}$  до  $n_i \approx 10^{10} \text{см}^{-3}$  при изменении новой ширины запрещенной зоны от 344 мэВ до 276 мэВ, соответственно, а для селенидов тех же металлов от  $4,5 \cdot 10^7 \text{см}^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{11} \text{см}^{-3}$  при изменении новой ширины запрещенной зоны от 300 мэВ до 187 мэВ соответственно.

В целом, примеси *In* и *Cr* существенно влияют на изменение упругих свойств, ширины запрещенной зоны и концентрации носителей заряда. Степень такого влияния зависит от рассогласования слоя с подложкой и ее ориентации.

БЛАГОДАРНОСТЬ. Авторы выражают благодарность Научному фонду Грузии за финансирование гранта GNSF-409, в рамках которого проводятся эти исследования.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Волков Б.А., Рябова Л.И., Хохлов Д.Р. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе теллурида свинца. УФН, 2002, 152, 1.

2. *Кайданов В.И., Равич Ю.И.* Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа  $A^{IV}B^{VI}$ . УФН, 1985, 145, №1, 51.
3. *Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П., Дарсавелидзе Г.Ш., Зломанов В.П., Алиев В.А.* О возможности создания диэлектрического состояния в узкозонных полупроводниках IV-VI при  $T > 80K$ . GEN, 2004, 4, 20.
4. *Гегиадзе Г.Г., Геловани Х.В., Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П.* Диэлектрические состояния в узкозонных полупроводниках IV-VI при эффективном отрицательном давлении (напряжении) в гетероструктурах. Georgia Chemical Journal 5(3), 2005, 265.
5. *Засавицкий И.И.* Докторская диссертация. Москва, 1991.
6. *Францевич И.Н., Воронов Ф.Ф., Бакута С.А.* Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов. Киев. Наукова Думка. 1982.
7. *Даварашвили О.И., Дарсавелидзе Г.Ш., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П., Мамедов Т.С., Ахмедзаде Н.Д.* Исследование внутреннего трения в полупроводниках IV-VI. Труды Международной конференции «Fizika – 2005», Баку, 2005, 97.
8. *Васильев А.Н., Гайдуков Ю.П., Зломанов В.П., Никифоров В.Н., Тананаева О.И.* Влияние хрома на упругие свойства теллурида свинца. Известия АН СССР. Неорганические материалы, 1988, 24, №2, 227.
9. *Бычкова Л.П., Гегиадзе Г.Г., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Кекелидзе Н.П., Эбралидзе М.Т., Зломанов В.П., Алиев В.А.* Напряжения в изопериодных гетероструктурах  $PbSnSe - PbSnSeTe$ . Fizika, 2001, №2, 2001.
10. *Davarashvili O.I., Erukashvili M.I., Kekelidze N.P., Metskhvarishvili M.K., Emekly N., Yarat A.* New semiconductor materials and heterostructures for tunable IR lasers. GEN, 2002, 2, 7.
11. *Акимов Б.А., Рябова Л.И., Яценко О.Б., Чудинов С.М.* Перестройка энергетического спектра в сплавах  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  с примесью In при изменении их состава и под давлением. ФТП, 1979, 13, №4, 752.
12. *Шалимова К.В.* Физика полупроводников. «Энергия». Москва 1976.

#### IV-VI ნახევარგამტარებში დენის გამტართა დაბალი კონცენტრაციაში “უარყოფითი” წნევის პირობებში

ომარ დავარაშვილი, ლარისა ბიჩკოვა, მეგი ენუკაშვილი, მაია ძაგანიას\*  
 ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
 \*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
 რეზიუმე

ამ გამოკვლევაში ნაჩვენებია, როგორ მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ IV-VI ნახევარგამტარებში მინარეგები, კერძოდ Cr და In – მკვეთრად იცვლება დრეკადული თვისებები, აკრძალული ზონის სიგანე და დენის გამტართა კონცენტრაცია. ეს ცვლილებები დამოკიდებულია უთანხმოების სიდიდეზე ფენასა და საფენს შორის და მის ორიენტაციაზე. რეალიზებულია შემთხვევა, როდესაც “უარყოფითი” წნევის პირობებში აკრძალული ზონის სიგანე მატულობს და მის სიღრმეში გადაინაცვლებს მინარეგის დონე. პირველად დაამუშავებული ალგორითმი მინარეგის დონის მდგომარეობის გასაანგარიშებლად დადაბულ ნახევარგამტარებში. ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ დენის გამტართა კონცენტრაციის მნიშვნელოვანი შემცირება დაკავშირებულია ენერგეტიკული სპექტრის ცვლილებასთან და არა კომპენსაციასთან.

#### LOW CONCENTRATION OF THE CURRENT CARRIERS IN DOPED IV-VI SEMICONDUCTORS AT "NEGATIVE" PRESSURE

Omar Davarashvili, Larisa Bychkova, Megi Erukashvili, Maia Dzaganaya\*  
 The Javakhishvili Tbilisi State University  
 \*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

#### SUMMARY

In this research shown that such impurities, as for example In and Cr essentially influence on the elastic properties, width of the forbidden gap and concentration of the current carriers in IV-VI semiconductors' layers. Degree of such influence depends on a mismatch of a layer with a substrate and its orientation. The conditions, corresponding to "negative" pressures, at which the width of the forbidden gap increases, and stabilized Fermi level connected with an impurity in its depth, are realised. For the first time the algorithm for calculation of the energy position of an impurity level is developed for the strained semiconductor. It is also shown, that concentration of the current carriers in such conditions considerably lower than that in not intense case, and it is connected not with compensation, but with the change of the energy spectrum of the current carriers at effective "negative" pressures.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОЛОСАХ ЖИТЕЛЕЙ ОСНОВНЫХ ГОРОДОВ ГРУЗИИ МЕТОДАМИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ И РЕНТГЕНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Т.Р.Челидзе, Л.Г.Енукидзе, М.В.Чанкашвили, Н.С.Хавтаси, И.З.Харисчаришвили\*  
*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе*  
*\*Лечебный комбинат*

В последние годы в лабораторной диагностике наблюдается острая необходимость перехода с традиционных методов анализа биологических жидкостей на уровень тканевого анализа, тем более, что такие исследования актуальны при диагностике врожденных заболеваний, заболеваний, связанных со спецификой промышленного производства, анализа ядов, накопленных в тканях и волосах в результате длительного предумышленного их воздействия и т.д.

Недостаток жизненно важных элементов в питьевой воде, промышленное загрязнение окружающей среды токсичными и радиоактивными элементами, неполноценное питание, болезни, некоторые лекарственные средства могут приводить к возникновению заболеваний, в основе которых лежит дефицит, избыток или дисбаланс микроэлементов в организме. Для оценки уровня содержания микроэлементов в организме человека, наряду с такими диагностическими биосубстратами как кровь, моча, ногти, хорошей информативностью обладают волосы. Для волос характерна фиксированная динамика роста (0.2-0.5 мм в день), в связи с чем наиболее адекватной для оценки микроэлементного статуса организма на момент обследования является прикорневая часть волос. Элементы, которые с кровью попадают в клетки волос, в минеральный обмен организма включаются с существенным затруднением. В волосах происходит концентрирование микроэлементов, в отличие от крови, которая, в основном, выполняет в организме транспортную функцию [1.2]. Волосы наиболее полно отражают уровень содержания как токсичных (свинец, кадмий, мышьяк и т.д.), так и жизненно необходимых элементов (цинк, селен, железо и т.д.). Микроэлементный состав крови первым реагирует на повышение уровня содержания тяжелых металлов, но может не отражать истинный уровень их содержания в организме. Поэтому важно исследование таких биосубстратов, которые наиболее полно отражают элементный статус во всем организме. В этом отношении волосы являются наиболее информативным объектом для получения «элементного портрета» человека.

Исследование микроэлементов в волосах дает возможность выявить наличие патологических процессов на предклинической стадии, что позволяет внести соответствующую корректировку в профилактику заболевания. Все это имеет большое значение для превенции многочисленных заболеваний. Существенным преимуществом метода анализа волос является то, что он не травмирует пациента, снижая риск возможного инфекционного заражения. Особую пользу анализ волос может принести при изучении влияния на организм человека некоторых микроэлементов и отдельных тяжелых металлов [3-5]. Данные анализа волос показывают, что отравления тяжелыми металлами в настоящее время встречаются все чаще. Химический анализ волос, взятых у людей, живущих сегодня, и у людей, умерших несколько столетий назад, показывает, что содержание металлов в волосах выросло в 1000 раз, что конечно, связано с резким ухудшением экологической среды [5].

Тяжелые металлы вызывают различные заболевания. Например, медь относится к эссенциальным микроэлементам, т.е. элементам, которые играют особо важную роль в процессах жизнедеятельности организма, при хронической интоксикации вызывает нарушения функции нервной системы, печени и почек. Цинк также относится к эссенциальным микроэлементам, однако высокий уровень цинка в организме человека, в первую очередь, отражается на уменьшении активности ряда ферментативных систем. Свинец – один из самых высокотоксичных микроэлементов. Его повышенное содержание в организме человека влияет на нервную систему (нейропатия), почки (нефропатия), сердечно-сосудистую систему.

Анализ волос нами был проведен двумя наиболее испытанными, чувствительными, хорошо воспроизводимыми методами: методом дифференциально-импульсной полярографии и рентгенофлуоресцентным методом.

Измерения проводили на полярографе ПУ-1 в режиме дифференциально-импульсной полярографии с ртутным капельным электродом по трехэлектродной схеме в термостатированной ячейке и на рентгенофлуоресцентном спектрометре СЭП-01 «Элвакс». Методика проведения анализа обоими методами дана в работе [7].

Целью настоящей работы было проведение мониторинга по содержанию некоторых тяжелых металлов (медь, свинец, кадмий, цинк) в волосах жителей некоторых основных городов Грузии: Тбилиси, Рустави, Мцхета, Кутаиси, Батуми, Зестафони и установление возможной связи между отклонением от нормы тяжелых металлов в волосах жителей исследуемых городов и уровнем загрязнения окружающей среды в них. Данные мониторинга приведены в таблице 1. В таблице 2 приведены нормы по содержанию некоторых микроэлементов в волосах человека Всемирной организации здравоохранения.

**Таблица 1.** Результаты мониторинга по содержанию ионов Pb(II), Zn(II), Cu(II) и Cd(II) в волосах жителей некоторых городов Грузии, полученных методами рентгеновской флуоресцентной спектроскопии и ДИП

Наименование	Количество	Pb(II)	Zn(II)	Zn(II)	Cu(II)	Cu(II)	Cd(II)
		(выше нормы)	(выше нормы)	(ниже нормы)	(выше нормы)	(ниже нормы)	(выше нормы)
г. Тбилиси (центральные районы)							
Женщины	10	-	1	2	-	1	-
Мужчины	10	1	-	1	1	-	-
Дети	10	3	-	1	-	1	-
г. Тбилиси (периферические районы)							
Женщины	27	-	1	-	-	6	-
Мужчины	13	1	1	-	1	-	-
Дети	30	3	1	5	1	-	-
г. Мцхета							
Женщины	14	-	-	2	-	6	-
Мужчины	2	1	-	1	-	-	-
Дети	12	12	-	5	-	5	-
г. Рустави (металлургический завод)							
Женщины	2	2	-	-	2	-	-
Мужчины	10	4	-	-	-	-	-
Дети	13	-	1	-	-	-	-
г. Рустави («Азот»)							
Женщины	12	-	1	-	-	2	-
Мужчины	8	-	-	-	-	-	-
Дети	2	2	-	2	-	-	-
г. Батуми							
Женщины	31	6	11	5	1	9	-
Мужчины	3	-	1	1	-	1	-
Дети	1	1	-	-	-	-	-
г. Кутаиси							
Женщины	11	1	2	3	2	3	-
Мужчины	8	2	1	3	1	1	-
Дети	3	1	-	-	1	2	-
г. Зестафони (правый берег р.Квирилы)							
Женщины	13	-	2	1	-	6	-
Мужчины	10	-	4	-	-	-	-
Дети	-	-	-	-	-	-	-
г. Зестафони (левый берег р.Квирилы)							
Женщины	9	-	2	1	-	6	-
Мужчины	5	-	-	-	-	1	-
Дети	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 2. Данные 1996 года Всемирной организации здравоохранения

Металл	Волосы, мкг/г
Медь	9-30
Свинец	0.0-5.0
Кадмий	0.0-1.0
Цинк	120-200

Как видно из таблицы 1, сравнивая отклонения от нормы того или иного микроэлемента в волосах жителей центральных и периферических районов города Тбилиси, существенной разницы не наблюдается. Интересно было сравнить содержание микроэлементов в волосах жителей города Рустави, живущих вблизи от металлургического завода и «Азот»-а, а также работающих на этих предприятиях. В г. Рустави мы получили интересную закономерность: там, где мы исследовали волосы целой семьи, получили отклонение от нормы одних и тех же микроэлементов.

В Мцхетском районе нами был проведен анализ волос 12 воспитанников и 16 педагогов Дзегвского реабилитационного центра для несостоятельных им. Георгия Мтацминдели. Оказалось, что у всех воспитанников в волосах наблюдается повышенное содержание свинца. Считается, что самым хорошим индикатором для установления уровня загрязнения среды тяжелыми металлами является почва. Нами был проведен почвенный анализ этой территории на содержание в ней свинца. Оказалось, что содержание свинца в почве не превышает допустимого уровня (24,86 мкг/г при п.д.к. в почве – 32,0 мкг/г). То есть повышенное содержание свинца в волосах воспитанников не должно быть связано только с уровнем загрязнения среды. Что касается других городов Грузии, то при сравнении данных по содержанию тяжелых металлов в волосах жителей г.г. Зестафони и Батуми оказалось, что повышенное содержание свинца в волосах жителей курортного города встречается чаще, чем среди жителей такого промышленного района, как г. Зестафони. И в г. Батуми, как и в других городах Грузии, обращает на себя внимание тот факт, что отклонение от нормы того или иного элемента в большинстве случаев характерно для членов одной семьи.

Все это позволяет нам высказать предположение, что, очевидно, отклонения от нормы содержания тяжелых металлов в волосах человека, в большей мере зависит от рациона и продуктов питания. Поэтому для того, чтобы сделать однозначный вывод причины отклонения от нормы содержания того или иного микроэлемента в волосах человека, необходимо на следующем этапе исследования провести анализ некоторых основных продуктов сельского хозяйства тех районов Грузии, которые снабжают исследованные нами города.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Харисчаришвили И.З., Горгошидзе Б.Е. Анализ микроэлементного состава волос рентгено-флуоресцентным методом и его значение в деле диагностики заболеваний человека. Экспериментальная и клиническая медицина. 2006, №7(32), сс. 65-67.
2. Горгошидзе Б.Е., Харисчаришвили И.З. Вопросы медицинской элементарологии и значение определения микроэлементов в биосубстратах для диагностики и профилактики заболеваний репродуктивной системы. Экспериментальная и клиническая медицина. 2006, № 6(31), сс. 60-63.
3. Салам Мухаммед Ратеб, Петров С.И. Определение микропримесей меди (II), свинца (II) и кадмия (II) в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии. Ж. Анал. Химии. 1984, т. XXXIX, № 12, сс. 2172-2174.
4. Микроэлементы в питании человека. Доклад комитета экспертов ВОЗ. Москва: «Медицина», 1975, №532, 73 с.
5. Трахтенберг И.М., Колесников В.С., Луковенко В.М. Тяжелые металлы во внешней среде. Минск: «Навука і техника», 1994, 285 с.
6. Осипова Е.А. Электроаналитические методы и проблема охраны окружающей среды. Соросовский Образовательный Журнал. 2001, №2, сс. 47-54.

7. Джапаридзе Дж.И., Шавгулидзе Н.В., Хавтаси Н.С., Енукидзе Л.Г., Харисчаршвили И.З., Кириленко Е.К., Гальченко С.Н. Определение тяжелых металлов в волосах человека методами дифференциальной импульсной полярографии и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Украинский журнал з проблем медицины праці. 2008, 2(14), сс. 58-63

**საქართველოს ძირითადი ქალაქების მოსახლეობის თმაში ზოგიერთი მძიმე ლითონის შემცველობის კვლევა დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიისა და რენტგენო-ფლუორესცენტული სპექტროსკოპიის მეთოდებით**

თამარ ჭელიძე, ლიანა ენუქიძე, მანანა ჩანკაშვილი, ნანული ხავთასი, ივანე ხარისჩარშვილი\*

*რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

*\*„სამკურნალო კომბინატი“*

**რეზიუმე**

ჩვენს მიერ ჩატარებული იქნა საქართველოს ძირითადი ქალაქების (თბილისი, მცხეთა, რუსთავი, ბათუმი, ქუთაისი, ზესტაფონი) მოსახლეობის თმაში ზოგიერთი მძიმე ლითონის შემცველობის კვლევა დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიისა და რენტგენო-ფლუორესცენტული სპექტროსკოპიის მეთოდებით. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ ამა თუ იმ მიკროელემენტის გადახრა ნორმიდან აღნიშნული ქალაქების მოსახლეობის თმაში, როგორც ჩანს, არ არის დამოკიდებული გარემოს დაბინძურების დონეზე და, სავარაუდოდ, უფრო მეტად არის დამოკიდებული ადამიანის რაციონსა და კვებაზე.

**RESEARCH OF THE CONTENT OF SOME HEAVY METALS IN THE SAMPLES OF HAIR TAKEN FROM RESIDENTS OF MAJOR CITIES USING METHODS OF DIFFERENTIAL-IMPULSIVE POLAROGRAPHY AND X-RAY FLUORESCENCE SPECTROSCOPY**

Tamar Chelidze, Liana Enukidze, Manana Chankashvili, Nanuli Khavtasi, Ivane Kharischarishvili\*

*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

*\*“Medical Centre”*

**SUMMARY**

Using methods of differential-impulsive polarography and X-ray fluorescence spectroscopy, we carried out the research of the content of some heavy metals in the samples of hair taken from residents of big cities (Tbilisi, Mtskheta, Rustavi, Batumi, Kutaisi, Zestaphoni). There is an assumption that for some microelements deviations from their standards concentration in the samples of hair taken from the inhabitants of the above cities, do not depend on the level of the environmental pollution, but on the nutrition of the person.

## РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ВСПУЧЕННОГО ПЕРЛИТА

К.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе, Г.С.Мchedlishvili

*Кавказский институт минерального сырья им. А.Твалчрелидзе*

Природа твердого носителя, как известно, во многом определяет эффективность метода газожидкостной хроматографии. Твердый носитель должен обладать инертностью (химической, каталитической, адсорбционной), термостабильностью, высокой механической прочностью, оптимальной удельной поверхностью; структура носителя должна быть монодисперсной и в определенных пределах макропористой. Наличие в носителе мелких пор вызывает размывание хроматографических пиков вследствие торможения диффузионного обмена.

В качестве сырья для изготовления твердых носителей жидких фаз широко используются соответствующим образом обработанные диатомиты; предложены и такие алюмосиликатные минералы, как туфы и перлиты. В отличие от диатомитов, перлиты характеризуются незначительной сорбционной и каталитической активностью [1-3].

Целью данного исследования являлось получение эффективного, селективного и в достаточной степени инертного носителя на основе вспученного перлита, и изучение его хроматографических свойств.

В работе в качестве исходного сырья был использован выявленный на территории Грузии перлит Параванского месторождения. По данным рентгеноструктурного анализа он представлен, в основном, аморфной фазой с незначительным количеством примесей  $\alpha$ -кристобалита, кварца, полевого шпата, и имеет следующий химический состав (% вес.):  $\text{SiO}_2$  – 71,80;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 14,30;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0,50;  $\text{FeO}$  – 0,44;  $\text{TiO}_2$  – 0,11;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,08;  $\text{MnO}$  – 0,14;  $\text{CaO}$  – 0,79;  $\text{MgO}$  – 0,24;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 3,66;  $\text{K}_2\text{O}$  – 4,40.

При прокаливании перлита до определенной температуры (800 – 1200<sup>o</sup>C) он увеличивается в объеме от 5 до 20 раз по сравнению с исходным. Полученный таким образом вспученный перлит характеризуется высокоразвитой пористой структурой, к тому же частицы его содержат как открытые, так и закрытые поры [4]. При обработке перлита кремнийорганическими соединениями образующийся на его частице слой ориентирован таким образом, что гидрофобные алкильные радикалы располагаются снаружи, придавая поверхности гидрофобный характер [5].

В данной работе на гранулы вспученного перлита наносилась неподвижная жидкая фаза – полидиметилсилоксан ПМС-200 в количестве 5; 10 и 15% от веса твердого носителя.

Исследования проводились на хроматографе марки ЛХМ-8МД (модель 5) с детектором по теплопроводности. Длина насадочной колонки составляла 2 м, внутренний диаметр 3 мм, температура нагрева колонки 60 – 100<sup>o</sup>C; скорость газа-носителя (гелия) 26 – 38 мл/мин.; зернение твердого носителя 0,25 ÷ 0,4 мм.

Разделительная способность перлита изучалась относительно отдельных модельных смесей, содержащих  $\text{C}_6$  –  $\text{C}_{10}$  n-парафиновые и  $\text{C}_6$  –  $\text{C}_9$  ароматические углеводороды (бензол, толуол, этилбензол, кумол, псевдокумол, мезитилен).

В процессе работы установлены оптимальные условия разделения: количество нанесенной неподвижной жидкой фазы (НЖФ), температура эксперимента, скорость газа-носителя. На основании полученных экспериментальных данных вычислены величины удельных удерживаемых объемов для каждого компонента смеси как на исходном, так и на нанесенных НЖФ образцах вспученного перлита.

Хроматографическое исследование показало, что на исходном образце перлита компоненты модельных смесей хотя и отличаются друг от друга по времени удерживания, но этого оказалось недостаточно для их разделения, и они вымываются из колонки в виде общего пика. Одной из причин этого является, очевидно то, что пики, соответствующие всем исследованным индивидуальным компонентам, характеризуются высокой асимметричностью и, в основном, сильно размытые.

Известно, что асимметричные пики появляются при разделении на неоднородных сорбентах, к которым относится и вспученный перлит. На его поверхности находятся активные центры, отличающиеся друг от друга по своей силе и природе. При модифицировании различными веществами, в

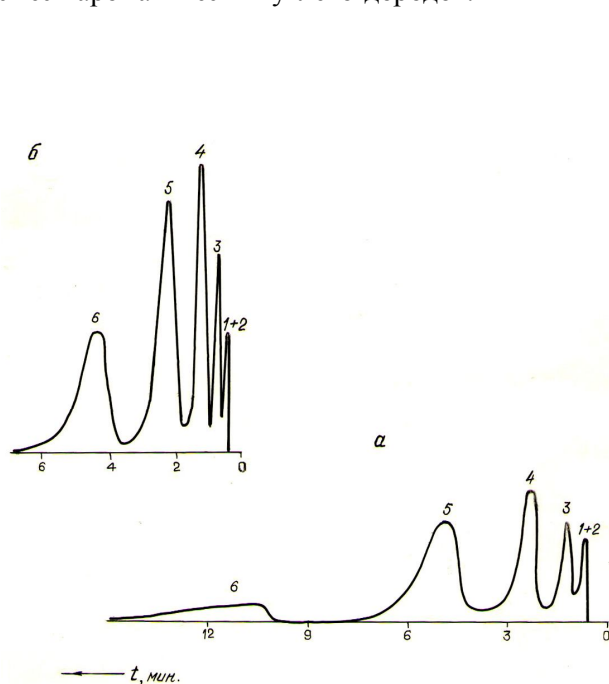
том числе при нанесении неподвижной фазы, происходит блокировка наиболее активных центров [6].

В газо-жидкостной хроматографии эффективность разделения зависит не только от химической природы адсорбционных центров на поверхности сорбента, но во многом определяется количеством неподвижной жидкости, нанесенной на твердый носитель, и выполняющей роль активного вещества. Нанесение НЖФ ниже оптимального количества в значительной степени ухудшает эффективность хроматографической колонки [7, 8].

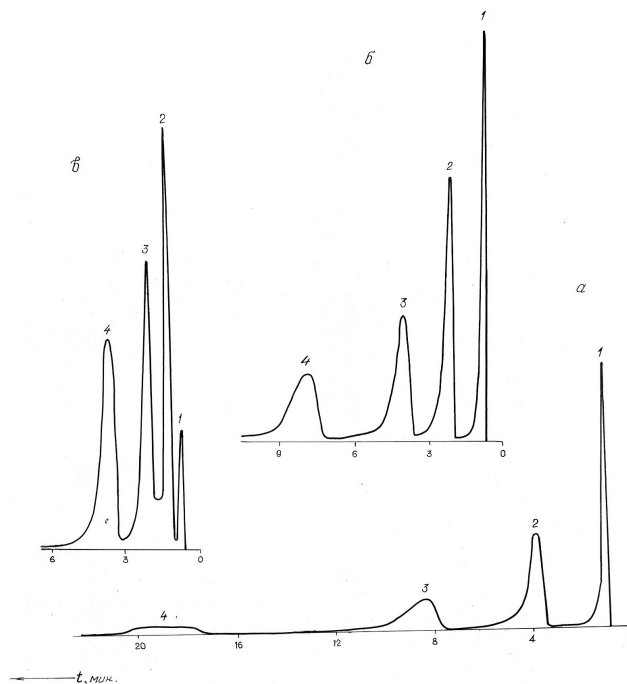
В наших исследованиях нанесение неподвижной жидкой фазы существенно изменило хроматографические свойства перлита по сравнению с его исходной формой, что привело к значительному росту величин удельных удерживаемых объемов компонентов смесей, к тому же чем больше размер молекулы углеводорода, тем заметнее рост  $V_g$ .

Установлено, что на образце со степенью пропитки 5% при температуре нагрева колонки  $60^{\circ}\text{C}$  происходит неполное разделение смеси  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  н-парафиновых углеводородов, которое с увеличением температуры до  $80^{\circ}\text{C}$  значительно ухудшается. Несмотря на то, что полученное при  $60^{\circ}\text{C}$  разделение неполное, оно вполне достаточно для идентификации этих компонентов. При той же температуре наблюдается неполное разделение смеси ароматических углеводородов.

При разделении на образце перлита с нанесенной НЖФ в количестве 10% шести-компонентной смеси  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  н-парафиновых углеводородов при  $60^{\circ}\text{C}$  на хроматограмме появляются 5 пиков (н-гексан и н-гексен-1 элюируются из колонки с одинаковыми временами удерживания); разделение почти полное, но при этом пики, соответствующие н-нонану и н-декану, несколько размытые. Повышение температуры колонки до  $80^{\circ}\text{C}$  сокращает время анализа почти в 3 раза; пики приобретают более симметричную форму, а разделение компонентов смеси, так же, как и при  $60^{\circ}\text{C}$ , остается почти полным (рис. 1). На этом же образце при  $60^{\circ}\text{C}$  имеет место неполное разделение смеси ароматических углеводородов.



**Рис. 1.** Хроматограммы разделения смеси  $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$  н-парафиновых углеводородов на вспученном перлите с НЖФ ПМС-200 (10%) при разных температурах хроматографической колонки: а)  $t=60^{\circ}\text{C}$ ; б)  $t=80^{\circ}\text{C}$ ; скорость газа-носителя  $v=30$  мл/мин.: 1 - н-гексан; 2 - н-гексен-1; 3 - н-гептан; 4 - н-октан; 5 - н-нонан; 6 - н-декан

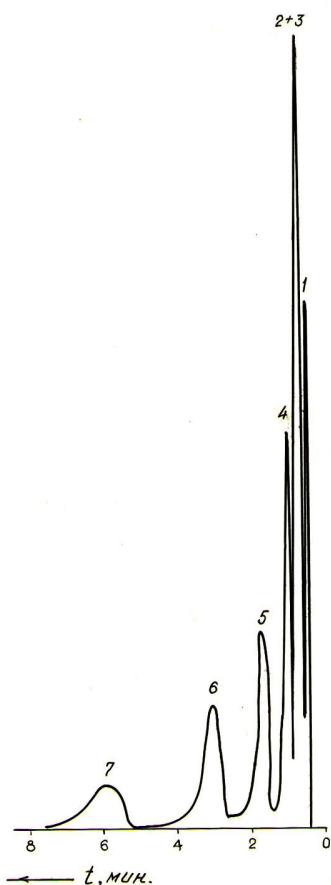


**Рис. 2.** Хроматограммы разделения 4х-компонентной смеси н-парафиновых углеводородов на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%) при разных температурах хроматографической колонки: а)  $t=60^{\circ}\text{C}$ ; б)  $t=80^{\circ}\text{C}$ ; в)  $t=100^{\circ}\text{C}$ ; скорость газа-носителя  $v=26$  мл/мин.: 1 - н-гексан; 2 - н-октан; 3 - н-нонан; 4 - н-декан

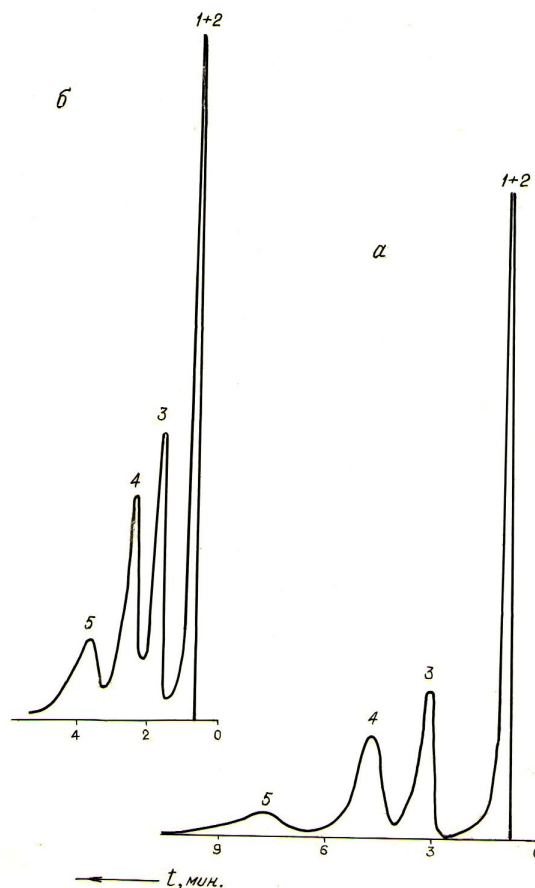


Компоненты исследуемых смесей вымываются из хроматографической колонки в последовательности, соответствующей увеличению температуры их кипения, что свидетельствует о неспецифическом характере взаимодействия.

Увеличение степени пропитки перлита неподвижной фазой до 15% значительно улучшает качество разделения смесей как *n*-парафиновых, так и ароматических углеводородов (рис. 2, 3, 4). Картина разделения ароматических углеводородов заметно ухудшается при введении в смесь изомеров ксилола. Примечательно, что при температуре 60<sup>0</sup>С происходит очень слабое разделение *o*-, *m*- и *p*-ксилолов.



**Рис. 3.** Хроматограмма разделения смеси  $C_5 - C_{10}$  *n*-парафиновых углеводородов на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%): 1 – *n*-пентан; 2 – *n*-гексан; 3 – *n*-гексен-1; 4 – *n*-гептан; 5 – *n*-октан; 6 – *n*-нонан; 7 – *n*-декан; температура хроматографической колонки  $t=80^{\circ}\text{C}$ ; скорость газа-носителя  $v=37,5$  мл/мин



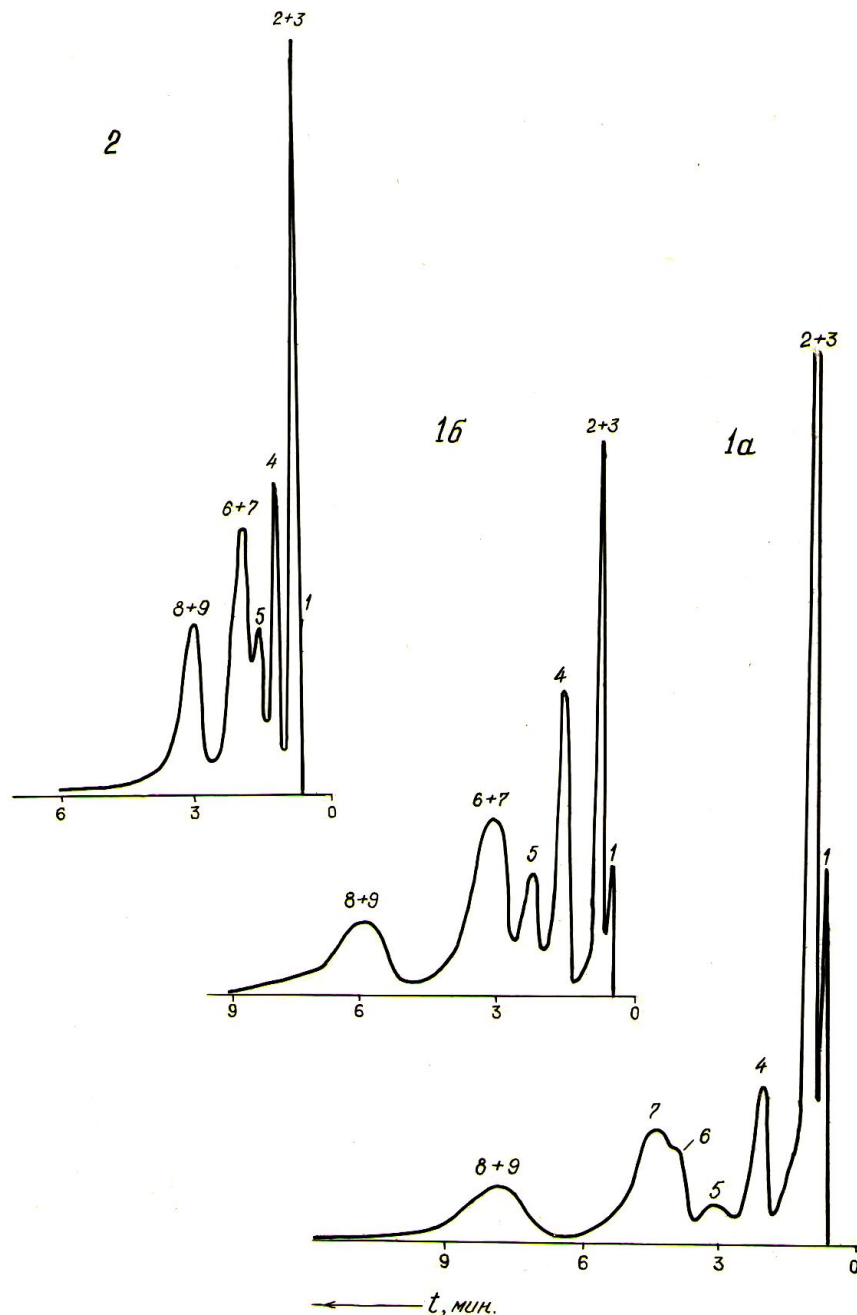
**Рис. 4.** Хроматограммы разделения смеси ароматических углеводородов на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%) при разных температурах хроматографической колонки: а)  $t=80^{\circ}\text{C}$ ; б)  $t=100^{\circ}\text{C}$ ; скорость газа-носителя  $v=26$  мл/мин.: 1 – бензол; 2 – толуол; 3 – этилбензол; 4 – кумол; 5 – псевдокумол

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных позволяет заключить, что применение в качестве неподвижной жидкой фазы ПМС-200 положительно влияет на характер разделения компонентов исследованных модельных смесей: нанесение ее на вспученный перлит в количестве 15% от его веса способствует не только более четкому, но и более полному разделению этих смесей при соответствующих установленных условиях хроматографирования.

Сравнивая полученную нами хроматограмму разделения (рис.3) с приведенными в работе [3] хроматограммами, можно заключить, что образец вспученного перлита с оптимальным количеством 15% нанесенной НЖФ ПМС-200, так же, как и Перлсорб 1 с нанесенной жидкой фазой Полиэтиленгликоль-2000 в количестве 10%, по своим разделительным свойствам относительно компонентов смеси  $C_5 - C_{10}$  *n*-парафиновых углеводородов не уступает, и даже превосходит некоторые известные твердые носители (Динохром П и Хромосорб W).

Так как особого внимания заслуживают вопросы, связанные с разделением ароматических углеводородов при их совместном присутствии с насыщенными углеводородами, нами проведены исследования в этом направлении. Так, на перлите со степенью пропитки НЖФ 15% получено разделение девяти-, а также 13-тикомпонентной смеси *n*-парафиновых и ароматических углеводородов (рис. 5).

При разных температурах нагрева хроматографической колонки вычислены ко-эффициенты асимметрии  $K_a$ , коэффициенты селективности  $K_c$  и критерии разделения (при полном разделении –  $K$ , при неполном –  $\psi$ ) отдельных бинарных смесей углеводородов (табл. 1,2,3). Как видно из данных табл. 1 и табл. 2, с ростом температуры величина  $K_a$  увеличивается, а величина  $K_c$ , наоборот, уменьшается; относительно высокие показатели коэффициента селективности наблюдаются при  $60^\circ\text{C}$ . Сравнительно высокие значения критерия разделения получены, как и ожидалось, при нанесении на вспученный перлит ПМС-200 в количестве 15% (табл. 3).



**Рис. 5.** Хроматограммы разделения смеси *n*-парафиновых и ароматических углеводородов на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%) при разных температурах хроматографической колонки и скоростях газа-носителя: 1)  $t=80^\circ\text{C}$ ; а)  $v=26$  мл/мин.; б)  $v=37,5$  мл/мин. 2)  $t=100^\circ\text{C}$ ;  $v=37,5$  мл/мин.: 1 - *n*-гексан; 2 - бензол; 3 - толуол; 4 - *n*-октан; 5 - этилбензол; 6 - *n*-нонан; 7 - кумол; 8 - псевдокумол; 9 - *n*-декан

**Таблица 1.** Коэффициенты асимметричности ( $K_a$ ) пиков углеводородов на вспученном перлите с НЖФ ПМС-200 (15%) при разных температурах хроматографической колонки; скорость газа-носителя  $v=30$  мл/мин

Компоненты	Температура колонки, °C		
	60	80	100
н-Гексан	1,0	1,0	1,0
н-Гептан	0,75	1,0	1,0
н-Октан	0,71	0,83	1,0
н-Нонан	0,75	0,83	1,0
н-Декан	0,55	1,0	0,9
Бензол	1,0	1,0	1,0
Этилбензол	0,80	0,80	1,0
Кумол	0,60	0,63	0,75
Мезитилен	0,73	0,88	0,88
Псевдокумол	0,53	0,80	0,90
м-Ксилол	0,80	0,80	1,0
п-Ксилол	0,80	0,80	0,83
о-Ксилол	0,63	0,83	0,83

**Таблица 2.** Коэффициенты селективности ( $K_s$ ) бинарных смесей углеводородов на вспученном перлите с НЖФ ПМС-200 (15%) при разных температурах хроматографической колонки; скорость газа-носителя  $v=30$  мл/мин

Бинарная смесь	Температура колонки, °C		
	60	80	100
н-Гексан – н-Гептан	0,56	0,36	0,32
н-Гептан – н-Октан	0,68	0,54	0,38
н-Октан – н-Нонан	0,72	0,60	0,46
н-Нонан – н-Декан	0,74	0,60	0,56
Бензол – Этилбензол	1,16	0,94	0,72
Этилбензол – Кумол	0,44	0,36	0,34
Кумол – Мезитилен	0,34	0,30	0,22
Мезитилен – Псевдокумол	0,18	0,16	0,16
м-Ксилол – о-Ксилол	0,16	0,14	0,10

**Таблица 3.** Критерии разделения отдельных бинарных смесей углеводородов на вспученном перлите с НЖФ ПМС-200 при разных температурах хроматографической колонки; скорость газа-носителя  $v=30$  мл/мин

Бинарная смесь	Вспученный перлит с НЖФ в количестве:						
	5%		10%		15%		
	Температура колонки, °C						
	60	80	60	80	60	80	100
н-Гексан - н-Гептан	-	-	0,70	0,69	-	-	-
н-Гексан - н-Октан	-	-	-	-	3,11	2,60	0,96
н-Гептан – н-Октан	0,15	-	0,87	0,88	-	-	-
н-Октан - н-Нонан	0,48	0,08	0,86	0,89	2,09	2,11	0,83
н-Нонан - н-Декан	0,66	0,21	2,28	0,89	3,75	2,30	0,95
Бензол - Этилбензол	-	-	2,15	1,57	-	-	-
Этилбензол - Кумол	0,20	-	0,79	0,63	-	0,83	0,75
Кумол - Мезитилен	-	-	0,63	0,49	-	-	-
Кумол - Псевдокумол	0,18	-	-	-	-	0,57	0,59
Мезитилен - Псевдокумол	-	-	-	0,02	-	-	-

Для характеристики хроматографического процесса рассчитаны также теплоты адсорбции углеводородов с использованием графического метода. Полученные данные, представленные в

табл.4, показывают, что величина теплоты адсорбции возрастает с увеличением числа углеродных атомов в молекуле как насыщенных, так и ароматических углеводородов.

Обобщая результаты проведенного хроматографического исследования вполне можно допустить, что вспученный перлит с НЖФ ПМС-200 со степенью пропитки 15% может быть использован для анализа смесей, содержащих  $C_5 - C_{10}$  n-парафиновые и  $C_6 - C_9$  ароматические углеводороды. К тому же твердый носитель, приготовленный на основе вспученного перлита, по своим разделительным свойствам относительно компонентов смеси  $C_5 - C_{10}$  n-парафиновых углеводородов не уступает и даже превосходит некоторые известные твердые носители и, по-видимому, может быть предложен в качестве твердого носителя в газо-жидкостной хроматографии.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Шефтер В.Е., Буркат Т.М., Дементьева М.И., Добычин Д.П.* В кн.: Газовая хроматография. Труды 3 Всесоюзной конференции по газ. хроматогр. Дзержинск: изд-во Дзержинского филиала ОКБА, 1966, с.212-221.
2. *Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И.* Твердые носители в газовой хроматографии. Москва: «Химия», 1975.
3. *Андроникашвили Т.Г., Крупенникова А.Ю., Оқуджава Н.Г., Лаперашвили Л.Я., Мгебришвили Л.Г.* Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т.12, № 4, с.267-271.
4. *Ковальский Ф.И., Наседкин В.В., Сергеев Н.И., Сергеева К.А.* Минеральное сырье. Перлит. Москва: ЗАО Геоинформмарк, 1998, 30 с.
5. *Крупа А.А.* В кн.: Перлиты. Москва: «Наука», 1981, с.207-216.
6. *Сазонов М.Л., Шварцман В.П., Морозова С.Н., Колюбякина А.И.* Хроматографический анализ газов. Москва: ВНИГНИ, 1969, 53 с.
7. *Ногаре С.Д., Джувейтт Р.С.* Газо-жидкостная хроматография. Ленинград: «Недра», 1966, 471 с.
8. *Лебеда Р., Лодыга А., Король А. Ж.* аналит. химии, 1990, т. 45, вып. 4, с. 711-721.

### გაფუხვული პერლიტის დაყოფითი თვისებები

კარინე ხაჩატურიანი, ლეილა მახარაძე, გიორგი მჭედლიშვილი  
სსიპ კავკასიის ათვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

ჩატარებულია ფარავნის საბადოს პერლიტის როგორც გაფუხვული, ასევე უძრავი თხევადი ფაზით (უთფ) პოლიდიმეტილსილოქსან (პმს)-200 დაფენილი ფორმების ქრომატოგრაფიული კვლევა. დადგენილია უთფ-ის ოპტიმალური რაოდენობა. გამოთვლილია ასიმეტრიულობისა და სელექციურობის კოეფიციენტები, ზოგიერთი ბინარული ნარევის დაყოფის კრიტერიუმები და აგრეთვე ადსორბციის სიბოროს სიდიდეები. ნაჩვენებია, რომ პერლიტი, დაფენილი პმს-200-ით (დაფენის ხარისხი 15%), შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას  $C_5 - C_{10}$  n-პარაფინული და  $C_6 - C_9$  არომატული ნახშირწყალბადების ნარევის დასაყოფად.

### DIVISION FEATURES OF SWELLED PERLITE

Karine Khachaturian, Leila Makharadze, Giorgi Mchedlishvili  
Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources

### SUMMARY

Chromatographic analysis for Paravani perlite - both, swelled and plating forms has been carried out with immovable liquid phase Polidymethylsiloxane (PMS)-200. As well, the optimal quantity of immovable liquid phase has been established. Selectivity and asymmetry coefficients, some criteria for division of binary mixture and adsorbtion values of heat have been counted, too. It has been shown, that the plating quality PMS-200 15%, could be used for division of n-paraffin  $C_5 - C_{10}$  and  $C_6 - C_9$  aromatic hydrocarbon mixtures.

ВСПУЧЕННЫЙ ПЕРЛИТ ДЛЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО  
ИССЛЕДОВАНИЯ ЛЕГКИХ ФРАКЦИЙ НЕФТИК.К.Хачатурян, Л.В.Махарадзе, Г.С.Мchedlishvili  
*Кавказский институт минерального сырья им. А.Твалчрелидзе*

При хроматографическом анализе, как известно, сложность идентификации многокомпонентных смесей, в частности, бензиновых фракций, обусловлена различными обстоятельствами: взаимным перекрытием зон индивидуальных компонентов; отсутствием полного набора эталонных веществ, которые могут присутствовать в анализируемой смеси, а также различным строением молекул компонентов смеси, принадлежностью их к различным гомологическим рядам и др. Тем не менее несомненно, что качественный газохроматографический метод анализа уникален.

Применение газовой хроматографии для исследования нефтей способствовало поиску адсорбентов, позволяющих анализировать их углеводородные компоненты. В настоящее время этим методом может быть установлен практически полный индивидуальный состав бензина, выкипающего до 150°C, и ароматической фракции до 200°C. Возможно также определение группового состава бензина [1].

Хроматографическому анализу легких бензинов как на насадочных, так и на капиллярных колонках посвящено достаточно много работ; в качестве неподвижных фаз использованы: сквалан, октадецен-1, фталаты, вакуумная смазка и др. [2]. Идентифицирование компонентов проведено на основании значений индексов удерживания углеводородов, а это – наиболее сложная и трудоемкая часть этого метода анализа бензинов [2, 3].

Целью данной работы являлось установление возможности использования вспученного перлита с нанесенной неподвижной жидкой фазой (НЖФ) для разделения компонентов некоторых легких фракций нефти и определения их индивидуального состава.

Хроматографические исследования проводились на хроматографе ЛХМ-8МД (модель 5) с детектором по теплопроводности. Длина насадочной колонки составляла 2 м, внутренний диаметр 3 мм, температура нагрева колонки 60 – 100°C; скорость газа-носителя (гелия) 30 мл/мин; зернение твердого носителя 0,25 ÷ 0,4 мм.

В качестве объектов изучения были взяты отдельные легкие нефтяные фракции некоторых месторождений Грузии:

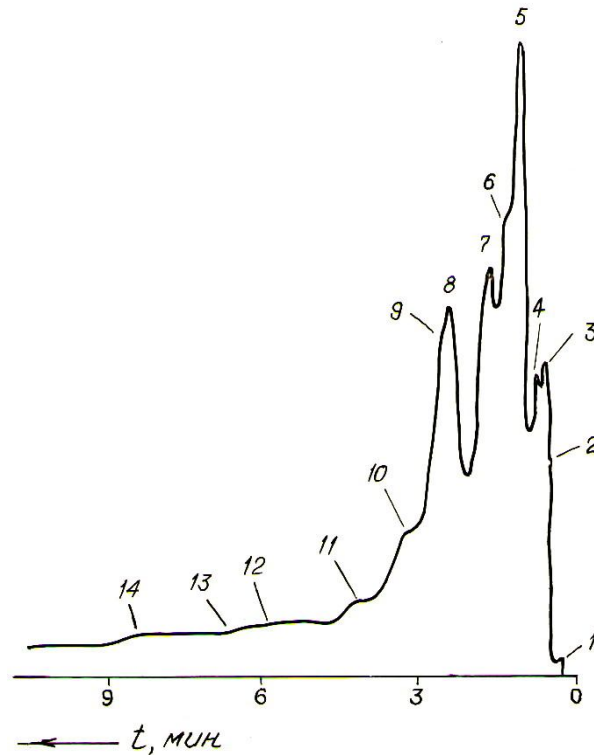
- фракция до 100 и 170°C Норийской нефти;
- фракция до 100 и 100-150°C Сацхенисской нефти;
- фракция 50-150°C Самгорской нефти.

В качестве твердого носителя был использован перлит Параванского месторождения (Грузия), который по данным рентгеноструктурного анализа представлен, в основном, аморфной фазой с незначительным количеством примесей  $\alpha$ -кристобалита, кварца, полевого шпата и имеет следующий химический состав (% вес.): SiO<sub>2</sub> – 71,80; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14,30; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,50; FeO – 0,44; TiO<sub>2</sub> – 0,11; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,08; MnO – 0,14; CaO – 0,79; MgO – 0,24; Na<sub>2</sub>O – 3,66; K<sub>2</sub>O – 4,40.

Основываясь на результаты ранее проведенного нами хроматографического исследования вспученного перлита, на гранулы этого твердого носителя была нанесена неподвижная жидкая фаза – полидиметилсилоксан ПМС-200 в количестве 15% от его веса (это – оптимальная степень пропитки).

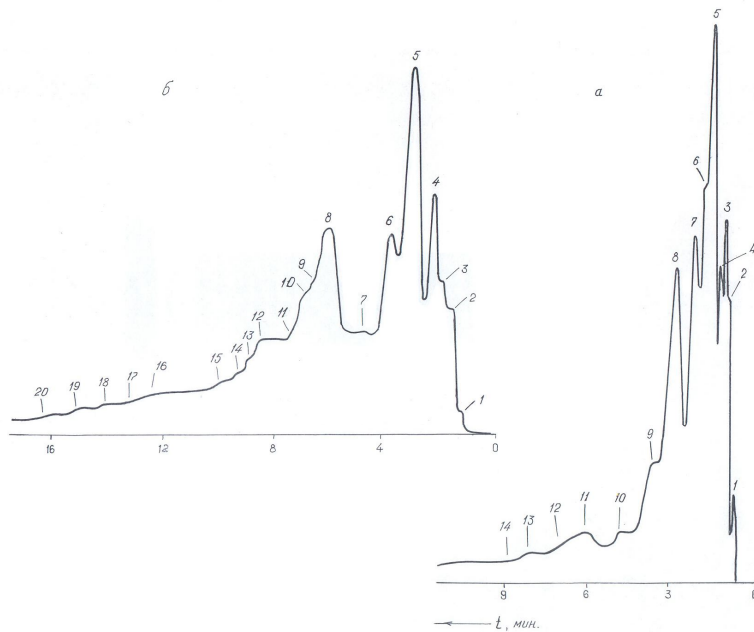
На рис. 1-3 представлены полученные при температуре 60°C и скорости газа-носителя 30 мл/мин. хроматограммы фракций нефтей, где зафиксированы не только ярко выраженные пики: разделение многих пиков только намечается, а в некоторых случаях наблюдается лишь небольшая задержка на доли секунды пера самописца.

Идентифицирование компонентов проведено на основании предварительно определенных нами значений времен удерживания C<sub>5</sub> – C<sub>10</sub> н-парафиновых и C<sub>6</sub> – C<sub>9</sub> ароматических углеводородов; для каждого из них вычислены величины удельных удерживаемых объемов (V<sub>g</sub>, мл/г), которые представлены в таблице 1.



**Рис. 1.** Хроматограмма фракции, выкипающей до  $100^{\circ}\text{C}$ , нефти месторождения Норियो на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%):

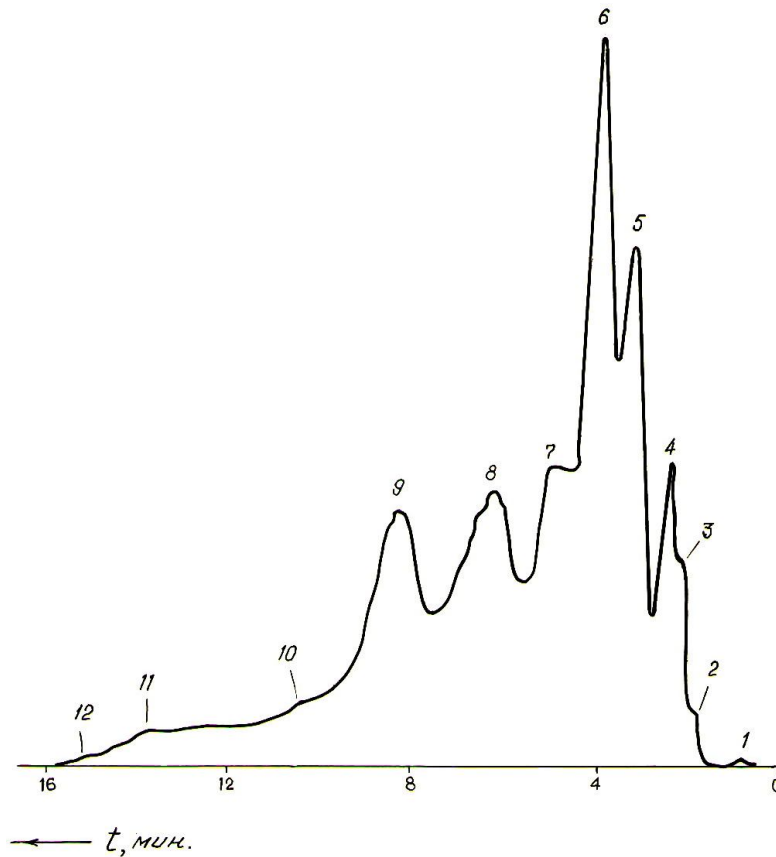
1 – н-пентан; 3 – н-гексан + н-гексен-1; 5 – бензол + толуол; 6 – н-гептан; 10 – н-октан; 12 – этилбензол + м-ксилол + п-ксилол; 13 – о-ксилол; 14 – н-нонан + кумол; остальные пики не идентифицированы; температура колонки  $t=60^{\circ}\text{C}$ ; скорость газа-носителя  $v=30$  мл/мин



**Рис. 2.** Хроматограммы фракций, выкипающих до  $100$  (а) и в интервале  $100-150^{\circ}\text{C}$  (б), нефти месторождения Сацхениси на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%):

а) 1 – н-пентан; 3 – н-гексан + н-гексен -1; 5 – бензол + толуол; 6 – н-гептан; 9 – н-октан; 11 – этилбензол + м-ксилол + п-ксилол; 12 – о-ксилол; 13 – н-нонан; 14 – кумол; остальные пики не идентифицированы  
 б) 1 – н-гексан + н-гексен-1; 2 – бензол + толуол; 3 – н-гептан; 6 – н-октан; 8 – этилбензол + м-ксилол + п-ксилол; 10 – о-ксилол; 12 – н-нонан; 13 – кумол; 16 – мезитилен; 19 – псевдокумол; остальные пики не идентифицированы

Температура колонки  $t=60^{\circ}\text{C}$ ; скорость газа-носителя  $v=30$  мл/мин



**Рис. 3.** Хроматограмма фракции, выкипающей в интервале 50 – 150<sup>o</sup>C, нефти месторождения Самгори на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%):  
1 – н-пентан; 2 – бензол + толуол; 3 – н-гептан; 6 – н-октан; 8 – этилбензол + м-,п- и о-ксилолы; 9 – н-нонан; 11 – псевдокумол; остальные пики не идентифицированы;  
температура колонки t=60<sup>o</sup>C; скорость газа-носителя v=30 мл/мин

**Таблица 1.** Удельные удерживаемые объемы ( $V_{г}$ , мл/г) C<sub>6</sub> – C<sub>10</sub> н-парафиновых и C<sub>6</sub> – C<sub>9</sub> ароматических углеводородов на вспученном перлите с нанесенной НЖФ ПМС-200 (15%); температура колонки t=60<sup>o</sup>C; скорость газа-носителя v=30 мл/мин

Компоненты	Температура кипения, °C	Исправленное время удерживания t <sub>R</sub> , мин.	Удельный удерживаемый объем V <sub>г</sub> , мл/г
н-Гексен-1	63,49	1,12	22,13
н-Гексан	68,74	1,12	22,13
н-Гептан	98,43	1,97	38,93
н-Октан	125,70	4,00	79,04
н-Нонан	150,80	8,55	168,94
н-Декан	174,10	18,50	365,54
Бензол	80,10	1,52	30,03
Толуол	110,63	1,52	30,03
Этилбензол	136,19	5,80	114,60
Кумол	152,39	9,10	179,81
Мезитилен	164,72	12,80	252,92
Псевдокумол	169,35	15,47	305,67
м-Ксилол	139,10	6,20	122,51
п-Ксилол	138,35	6,30	124,48
о-Ксилол	144,41	7,28	143,85

Следует отметить, что из-за отсутствия многих эталонных индивидуальных веществ идентифицировать все компоненты не удалось. Так, для фракции, выкипающей до 100<sup>o</sup>C, норийской нефти из зафиксированных 14 хроматографических пиков идентифицированы только 8 (рис. 1); для фракции, выкипающей до 100 и в интервале 100 – 150<sup>o</sup>C, сацхенисской нефти из 14 и 20 пиков

идентифицированы соответственно 9 и 10 (рис.2), а для фракции, выкипающей в интервале 50 – 150°C, самгорской нефти из 12 пиков идентифицированы только 7 (рис. 3).

Предварительное хроматографическое исследование вспученного перлита с нанесенной НЖФ ПМС-200 показало, что компоненты вымываются из заполненной этим образцом колонки по мере увеличения температуры их кипения; так как температуры кипения многих нефтяных соединений, входящих в состав легких нефтяных фракций, совпадают с таковыми для насыщенных и ароматических углеводородов, то, по всей видимости, они также вымываются вместе с идентифицированными компонентами.

Сравнивая попарно хроматограммы фракций, выкипающих до 100°C, норийской и сацхенской нефтей, а также хроматограммы фракций, выкипающих до 150°C, сацхенской и самгорской нефтей, можно отметить, что между ними наблюдается некоторое сходство; к тому же на всех четырех хроматограммах (рис. 1-3) очень четко фиксируются два пика неидентифицированных компонентов, время выхода которых составляет приблизительно 2,15 и 3 минуты.

Повышение температуры хроматографической колонки до 80 и 100°C сокращает время анализа фракций, однако при этом заметно уменьшается и количество фиксируемых пиков.

Исходя из полученных результатов, хроматографическое изучение следует проводить при оптимальной температуре нагрева колонки 60°C, при которой происходит сравнительно лучшее разделение компонентов нефтяных фракций.

Из исследованных фракций особо отличается фракция, выкипающая до 170°C, норийской нефти, на хроматограмме которой появляется всего один пик с длинным хвостом неразделенных соединений. Предполагалось, что повышение температуры колонки будет способствовать появлению на хроматограмме пиков компонентов. Однако, проведенное программирование температуры в линейном режиме в диапазоне (60 - 180)°C со скоростью подъема температуры 4 град/мин. не дало никаких результатов, по-видимому, из-за того, что эта фракция – головная.

В заключение следует отметить, что вспученный перлит с нанесенной НЖФ ПМС-200 в количестве 15% может быть использован для хроматографического исследования отдельных легких фракций нефти.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Вигдергауз М.С.* Газовая хроматография как метод исследования нефти. Москва: «Наука», 1973, 256 с.
2. *Гольберт К.А., Вигдергауз М.С.* Курс газовой хроматографии. Москва: «Химия», 1974, 376 с.
3. *Лулова Н.И., Тарасов А.И., Федосова А.К., Квасова В.А., Леонтьева С.А.* В кн. : Методы исследования нефтей и нефтепродуктов, присадок, катализаторов и адсорбентов. Москва: «Химия», 1967, с.18-31.

#### ნავთობის მსუბუქი ფრაქციების ქრომატოგრაფიული კვლევა ბავშვებზე პერლიტის გამოყენებით

კარინე ხაჩატურიანი, ლეილა მახარაძე, გიორგი მჭედლიშვილი  
სსიპ კავკასიის ათვალჭრელიძის მინერალური ნედლეულის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

ჩატარებულია გაფუებული პერლიტის, დაფენილი უძრავი თხევადი ფაზით პოლიდიმეთილსილოქსან (პმს)-200, ქრომატოგრაფიული კვლევა. დადგენილია მისი გამოყენების შესაძლებლობა საქართველოს ნავთობის საბადოების (ნორიო, საცხენისი, სამგორი) მსუბუქი ფრაქციების კომპონენტებად დასაყოფად და ამ ფრაქციების ინდივიდუალური შედგენილობის განსასაზღვრავად. ნაჩვენებია, რომ უკეთესი დაყოფა შეინიშნება 60°C ტემპერატურაზე.

#### CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS FOR OIL LIGHT FRACTIONS WITH USING OF SWELLED PERLITE

Karine Khachaturian, Leila Makharadze, Giorgi Mchedlishvili  
Alexander Tvalchrelidze Caucasus Institute of Mineral Resources

#### SUMMARY

Chromatographic analysis for swelled perlite has been carried out with plating immovable liquid phase Polidymethylsiloxane (PMS)-200. The possibility of its utilization has been established to division of light fractions into components as well as to definition of individual compositions of these fractions, in oil deposits of Georgia, such as, Norio, Satskhenisi, Samgori. It is shown, that betler division is noticed at 60°C.



**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЦИОНАЛЬНОГО  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦХАЛТУБСКИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД**

Г.Г. Джинчарадзе, Б.А. Гогичайшвили\*, Н.В. Бокучава, Д.Г. Джинчарадзе

*Грузинский технический университет**\*Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели*

Представлены последние по времени и наиболее полные данные о химическом составе Цхалтубских минеральных вод. Отмечается, что основной состав уникальных вод остается неизменным в течение, более чем столетнего наблюдения за ним. Выяснена возможность и определены условия использования для бальнеологических целей, и тем самым увеличения пропускной способности курорта, т.н. «ночного дебита» воды – трети всего его количества. При этом практически сохраняются основные лечебные факторы – химический состав, концентрация радона и температура

Одна из целей данной работы – поднятие интереса и внимания к минеральной воде и курорту Цхалтубо, которые из-за исключительных лечебных свойств воды были популярны и востребованы долгое время.

Профессор Д.И. Эристави в публикации «Минеральные воды Грузии» [1] цитирует слова известного Грузинского историка, профессора Н.Бердзенишвили из его статьи «К истории Цхалтубо»: ... «Цхалтубская вода известна была как лечебная. В XII веке Цхалтубская баня широко популярный лечебный пункт. В это время Цхалтубо царская собственность. К концу XII или уже в начале XIII века одну из бань царь подарил частному лицу...».

Исследованию минеральной воды посвящено большое число работ, выполненных специалистами разных профилей, в том числе и химиками. Можно отметить, что на базе Цхалтубских вод, ввиду их особой бальнеологической ценности, много лет функционировал филиал Грузинского института курортологии и физиотерапии.

Еще в 1947 году профессор Д.И. Эристави опубликовал статью «Физико-химическое изучение минеральных вод Цхалтубо» [2], в которой излагает содержание и анализ работ, сделанных к тому времени, упоминая таких известных ученых, как В.Петриашвили, П.Меликишвили, Р.Купциса, Э.Карстенса, В.Никольского, С.Щукарева, В.Хлопина, Е.Щепотьеву, Н.Огильви и др.

В этом контексте приведем некоторую информацию о Цхалтубской воде, которая, может быть, в какой-то мере общеизвестна, но в такой же мере, вероятно, и забыта.

Д.И. Эристави подчеркивает одинаковость минерального состава Цхалтубских источников и постоянство состава во времени, что много раз подтверждено последующими анализами, в том числе проведенными с участием авторов данной статьи. В таблице 1 даны результаты анализа воды источника 1, выполненного в 1902, 1927, 1980 и 2009 годах.

Сравнение данных показывает практическую идентичность анализов, в течении века.

Относительно химического состава воды процитируем профессора С.Щукарева [3]: «...Цхалтубская вода представляет собой редчайший случай воды, для характеристики которой в формулу Курлова необходимо ввести все шесть ингредиентов. Хотя вода содержит в себе всего 0,7 г солей на литр и можно было бы думать, что химический состав вообще не играет особой роли в деле определения свойств воды, однако величайшая редкость вод такого состава заставляет подозревать в генезисе этой термы какие-то своеобразные черты, которые может быть определились не только на солевом составе. Аналога Цхалтубской воды не удалось найти и среди заграничных вод».

Одним из действующих факторов Цхалтубской воды является ее радиоактивность, обусловленная присутствием радона. Было установлено, что основное насыщение воды радоном происходит в поверхностных слоях мелкозернистых песков, на некоторых определенных участках их, обогащенных радием [4].

Содержание  $Rn$  (условно радиоактивность) в воде Цхалтубо составляет 3-8 единиц Махе или 1,1-2,9 миллимикрочюри на литр. Цхалтубские воды имеют высокую температуру 34 – 35°C.

В соответствии с химическим составом, Цхалтубские воды относятся к слабо радоновым, азотным (данные газового состава приведены ниже) хлоридно-гидрокарбонатно-сульфатным натриево-магниево-кальциевым водам с минерализацией 0,7-0,8 г/л.

Таблица 1. Химический состав минеральной воды Цхалтубо источника 1

Компоненты	1902 г.			1927 г.			1980 г.			2009 г.		
	г/л	мг.экв.	экв.%	г/л	мг.экв.	экв.%	г/л	мг.экв.	экв.%	г/л	мг.экв.	экв.%
Катионы												
Калий	0,0081	0,21	1,7	0,0113	0,29	2,7	0,0133	0,34	3,0	0,054	2,35	20,7
Натрий	0,0668	2,90	23,9	0,0480	2,09	19,2	0,0490	2,13	18,8			
Кальций	0,1259	6,29	51,9	0,1176	5,88	54,1	0,1300	6,49	57,3	0,1260	6,30	55,5
Магний	0,0332	2,72	22,5	0,0318	2,61	24,0	0,0279	2,29	20,2	0,0328	2,70	23,8
Железо	следы						0,0014	0,05	0,4			
Сумма	0,2340	12,12	100,0	0,2087	10,87	100,0	0,2528	11,33	100,0	0,2129	11,35	100,0
анионы												
Хлорид	0,1102	3,11	25,6	0,1001	2,82	25,9	0,1080	3,05	26,7	0,0941	2,65	23,4
Сульфат	0,2190	4,56	37,8	0,2031	4,23	39,0	0,2176	4,53	39,7	0,2208	4,60	40,5
Гидрокарбонат	0,2715	4,45	36,6	0,2314	3,82	35,1	0,2318	3,79	33,2	0,2501	4,10	36,1
Сумма	0,6007	12,12	100,0	0,5346	10,87	100,0	0,5587	11,42	100,0	0,5650	11,35	100,0
Общая минерализация	0,8347			0,7433			0,8115			0,7779		
Формула Курлова	$M_{0,8} \frac{SO^4 38HCO^3 37Cl25}{Ca52Na26Mg22}$			$M_{0,7} \frac{SO^4 39HCO^3 35Cl26}{Ca54Mg24Na22}$			$M_{0,8} \frac{SO^4 40HCO^3 33Cl27}{Ca57Na22Mg21}$			$M_{0,8} \frac{SO^4 41HCO^3 36Cl23}{Ca55Mg24Na21}$		
pH	7,2			7,2			7,1			7,1		

В упомянутой статье Д.И.Эристави намечена программа перспективного физико-химического изучения Цхалтубских вод, имеющая в виду исследование полной системы порода  $\rightleftharpoons$  вода  $\rightleftharpoons$  газ. С тех пор проведены многие исследования, но и сейчас нельзя, повидимому, дать однозначный ответ относительно доминирующего, определяющего фактора в бальнеологическом действии Цхалтубских вод, а также вопроса их генезиса.

В таблице 2 приводятся полученные сравнительно недавно данные о содержании в Цхалтубской воде микроэлементов, некоторых показателей органического вещества и растворенных в воде газов.

Таблица 2. Дополнительные данные о химическом составе Цхалтубской минеральной воды

Микроэлементы, мг/л		Органические вещества	Растворенные газы	
			мл/л	объем.%
Литий 0,3	Цинк $5,9 \cdot 10^{-2}$	Перманганатная окисляемость	CO <sub>2</sub> 12,45	42,98
Рубидий 0,013	Медь $1,7 \cdot 10^{-3}$	0,56 мг/л		
Цезий 0,003	Никель $5,9 \cdot 10^{-3}$	Бихроматная окисляемость	O <sub>2</sub> 1,47	5,09
Стронций 1,15	Кобальт не обнаружен	3,25 мг/л		
Фтор 0,92	Хром $7,5 \cdot 10^{-4}$	Органический углерод	N <sub>2</sub> + i 15,10	51,93
Бром 0,4	Марганец $4,3 \cdot 10^{-3}$	1,5 мг/л		
Йод не обнаружен	Кремний 13,9	Органический азот 0,032 мг/л		
Бор $5,9 \cdot 10^{-4}$				

Цхалтубские минеральные воды имеют очень большой дебит – 22 миллиона литров в сутки. Это предопределило возможность роста и развития курорта, его пропускную способность. Однако, дальнейшее увеличение числа лечущихся, лимитировалось тем, что практически использовались две трети суточного дебита, а одна треть – «ночной дебит» выливалась без пользы.

В 1956 г. была поставлена задача изучения возможности использования ночного дебита путем его сохранения на 7-8 часов [5] Результаты тогдашних экспериментов легли в основу работы, проделанной позднее [6] и описываемой ниже. Эта работа, рассчитанная на перспективу развития курорта, в которой участвовали и некоторые авторы данной статьи, не нашла в свое время должного резонанса и реализации.

Для выяснения оптимальных условий сохранения в воде первоначальных свойств были проведены соответствующие эксперименты, цель которых заключалась в установлении степени влияния бальнеологических факторов и условий на физико-химические показатели воды, а именно, как минимум, на радиоактивность, температуру, химический состав.

Химический состав мог стать причиной осадковыведения в результате нарушения карбонатного равновесия в процессе хранения в резервуаре и трубопроводах, учитывая малое содержание CO<sub>2</sub>, обеспечивающего стабильность этого равновесия. Расчет равновесного, необходимого для устойчивости системы, количества CO<sub>2</sub> позволил сделать вывод о возможности осадковыведения по этой причине.

$$C_{CO_2} = \frac{K_2}{K_1 \cdot K} \cdot f_{HCO_3^-}^2 \cdot C_{HCO_3^-}^2 \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot C_{Ca^{2+}} \cdot 44$$

где  $K$  – произведение растворимости  $CaCO_3$ , при температуре  $34^\circ C$   $3,07 \cdot 10^{-9}$ ;

$K_1$  – константа диссоциации угольной кислоты первой ступени, при температуре  $34^\circ C$   $4,98 \cdot 10^{-7}$ ;

$K_2$  – константа диссоциации угольной кислоты второй ступени, при температуре  $34^\circ C$   $5,78 \cdot 10^{-11}$ ;

$f_{HCO_3^-}$  – коэффициент активности ионов  $HCO_3^-$ ;

$f_{Ca^{2+}}$  – коэффициент активности ионов  $Ca^{2+}$ ;

$C_{HCO_3^-}$  – концентрация ионов  $HCO_3^-$ , моль/л;

$C_{Ca^{2+}}$  – концентрация ионов  $Ca^{2+}$ , моль/л;

44 – молекулярный вес  $CO_2$ .

$$\lg f_{HCO_3^-} = -\frac{0,5\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} + 0,063\mu; \quad \lg f_{Ca^{2+}} = -\frac{2\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} + 0,115\mu,$$

где  $\mu$  – ионная сила раствора,  $\mu = \sum c v^2 / 2$ , где  $c$  – молярная концентрация ионов,  $v$  – их валентность

$$\mu = 0,5(0,0026 + 4 \cdot 0,0033 + 4 \cdot 0,0012 + 0,0029 + 4 \cdot 0,0023 + 0,004) = 0,0184$$

$$\lg f_{HCO_3^-} = -0,5958; \quad f_{HCO_3^-} = 0,2536; \quad \lg f_{Ca^{2+}} = -0,2367; \quad f_{Ca^{2+}} = 0,5798.$$

$$C_{CO_2} = \frac{5,78 \cdot 10^{-11}}{4,98 \cdot 10^{-7} \cdot 3,07 \cdot 10^{-9}} \cdot (0,2536)^2 \cdot 0,5798(0,004)^2 \cdot 0,0033 \cdot 44 = 4 \text{ мг/л.}$$

В пересчете на мл это равно 2,04 мл/л, тогда как реальная концентрация  $CO_2$  в воде составляет 12,45 мл/л, т.е. карбонатное равновесие не нарушается и, следовательно, осадковыведения ожидать не следует.

Затем следовало установить технические условия, которые обеспечили бы, в первую очередь, максимальное сохранение радона и основных физико-химических показателей. Говоря об условиях максимального сохранения концентрации радона в воде, подразумевается изменение соотношения в перераспределении радона между водой и воздухом, а не естественное уменьшение концентрации радона во времени, обусловленное радиоактивным распадом. Другим принципиальным условием было сохранение естественной температуры минеральной воды.

Не останавливаясь на разработанной конструкции теплоизоляции резервуара, перейдем непосредственно к экспериментам.

Для облицовки поверхностей в бальнеотехнике в большинстве случаев применяется керамика, стекло и пластические материалы. В лабораторных условиях была изучена адсорбция радона из его водных растворов на поверхности названных материалов.

Количественное определение радона в водных растворах (практически в минеральной воде) до и после адсорбции проводилось с помощью электрометра СТ-1М. После измерения начальной концентрации радона в раствор вносился адсорбент. Колба с раствором и адсорбентом, закрытая пробкой, оставлялась до установления адсорбционного равновесия, время достижения которого устанавливалось экспериментально. После установления равновесия измерялась активность раствора. По разности активности до и после адсорбции вычислялось количество радона, поглощаемого адсорбентом.

Выяснилось, что в условиях Цхалтубской воды величина адсорбции радона на всех трех названных материалах практически одинакова. Тем не менее, последующие опыты были проведены в емкости, облицованной кафелем, как наиболее приемлемым материалом для практической реализации.

Следующим этапом было выявление того, как влияет на потерю радиоактивности режим наполнения резервуара и расхода воды. Серия экспериментов предусматривала режимы от первого: наполнение резервуара в течение одного часа, хранение воды в течение семи часов и расходование в течение восьми часов, до последнего, восьмого: наполнение в течение восьми часов и слив без задержки, т.е. без хранения.

Минимальные потери активности получены при восьмом режиме, при котором наполнение происходит в течение всех восьми часов. Здесь потеря активности воды равна в среднем 13% начальной величины.

Выяснено также, что уменьшение количества радона в воде зависит от продолжительности всего цикла использования ночного дебита с начала накопления до конца опорожнения резервуара, а не от распределения времени внутри цикла между различными этапами – наполнением, хранением и опорожнением резервуара.

Проведенными анализами и измерениями выяснилось, что все остальные параметры воды (макрокомпоненты, микрокомпоненты, газовый состав, pH и Eh) в процессе заполнения резервуара и слива воды остаются практически неизменными.

Температура во всех сериях опыта сохранялась равной начальной температуре воды, что было достигнуто термостатированием промежуточного пространства между наружной и внутренней стенками резервуара.

Однако, представляло интерес выяснение того, как будет меняться содержание радона при необходимости подогрева воды на 2-3 градуса во время хранения в резервуаре. Проведенные наблюдения показали, что при хранении воды в указанных условиях в течение семи часов, потеря радона составляет примерно 12%. Из них 5% приходится на спонтанный распад радона, а 7% - за счет диффузии.

Таким образом, выявлено, что при соблюдении определенных бальнеологических условий вода ночного дебита (одна треть всего количества воды) сохраняет практически первоначальную физико-химическую природу, а следовательно, вполне возможно ее применение для бальнеолечения со значительным увеличением пропускной способности курорта Цхалтубо.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ერისთავი დ. საქართველოს მინერალური წყლები. თბილისი, 1957, გვ. 4.
2. Эристави Д.И. Физико-химическое изучение минеральных вод Цхалтубо. Тр. ин-та курортологии и физиотерапии Груз. ССР, т. XX, Сб.: «Цхалтубо», т. III, Тбилиси, 1947, с. 25-38
3. Шукарев С.А. Цхалтубские воды и их место среди термальных вод. Гос. НИИ курортологии и физиотерапии. Наркомздрава Грузии, труды, том I, Цхалтубо, 1934, с5-8.
4. Чихелидзе. Природные ресурсы Грузии. Т. III, Минеральные воды, М., 1961, с.318.
5. Цагарели К.К., Беродзе Б.Е., Шихаишвили Т.Г. Влияние хранения на физико-химические и радиоактивные свойства Цхалтубской минеральной воды. Тр. Цхалтубского филиала НИИ курортологии и физиотерапии Груз. ССР, т. I-II, 1956, с.57-68.
6. Кокочаишвили В.И., Джалиаишвили В.Г., Надирадзе М.А., Хелаишвили К.В., Беродзе Б.Е., Джинчарадзе Г.Г., Коридзе И.Т. Изучение условий эксплуатации ночного дебита Цхалтубской минеральной воды. Тр. НИИ курортологии и физиотерапии Груз. ССР им. И. Кониашвили, т. 34, 1973, с.15-33.

#### წყალტუბოს მინერალური წყლების რაციონალური გამოყენების ფიზიკურ-ქიმიური ასპექტები

გიორგი ჯინჯარაძე, ბელა გოგიჩაიშვილი\*, ნანა ბოკუჩავა, დავით ჯინჯარაძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

\*აკაკი წერეთლის ქუთაისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

წარმოდგენილია წყალტუბოს მინერალური წყლების ყველაზე უკანასკნელი და სრული მონაცემები ქიმიური შედგენილობის შესახებ. დაკვირვების შედეგად აღინიშნა, რომ უნიკალური წყლების ძირითადი შედგენილობა ას წელზე მეტი დროის განმავლობაში უცვლელია. დადგინდა ე.წ. „ღამის დებიტის“ - წყლის მთელი რაოდენობის მესამედის გამოყენების შესაძლებლობა და განისაზღვრა მისი ბალნეოტექნიკური პირობები. პრაქტიკულად შენარჩუნებულია წყლის ძირითადი სამკურნალო ფაქტორები – ქიმიური შედგენილობა, რადონის კონცენტრაცია და ტემპერატურა.

#### PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF RATIONAL USE OF TSKHALTUBO MINERAL WATERS

Geordy G. Jincharadze, Bela A. Gogichaishvili\*, Nana V. Bokuchava, David G. Jincharadze

Georgian Technical University

\*Akaki Tsereteli Kutaisi State University

#### SUMMARY

Are presented the last and the fullest data about chemical compound of Tskhaltubo mineral waters. It is noticed, that the basic composition unique waters remains invariable during more than one centenary. Established possibility and conditions of use for the balneal purposes, and also by increase in throughput of a resort, so-called “night debit” of water – one third of all its quantity are defined. Thus the basic medical factors – a chemical compound, concentration of radon and temperature practically remain unchanged.

**სილიციუმის ჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა**

გიორგი ჩაჩავა, ნუნუ ოვსიანიკოვა, მიხეილ გვერდწითელი  
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ნივთიერებების და მათი ქიმიური გარდაქმნების აღსაწერად მათემატიკურ ქიმიაში ეფექტურად გამოიყენება ტოპოლოგიური ინდექსების (მოლეკულური დესკრიპტორების) მეთოდი [1]. ამ ინდექსების უმრავლესობა აგებულია მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცებისა და მათი მოდიფიცირებული სახესხვაობების საფუძველზე [2].

რნბ-მატრიცები მიეკუთვნება მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცების მოდიფიცირებულ სახესხვაობებს. მათი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ელემენტების ატომების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიური ბმების ჯერადობები [3].

სილიციუმის ჰალოგენიდები [4] შესწავლილია რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში. მათთვის აგებულია მოდელები:

სადაც: A – სილიციუმი, X – ჰალოგენი.  
 შესატყვის რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{matrix} & X & & & & \\ & / & & & & \\ A & X & & & & \\ & \backslash & & & & \\ & X & & & & \\ & & X & & & \\ & & & X & & \\ & & & & X & \\ & & & & & X \end{matrix} \quad \left\| \begin{matrix} Z_A & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & Z_X & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & Z_X & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & Z_X & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & Z_X \end{matrix} \right\|$$

ცხრილში მოტანილია  $\lg(\Delta_{rn})$ ,  $T_{ლღ.}$  და  $T_{ღუღ.}$  სილიციუმის ჰალოგენიდებისათვის.

ნაერთი	$\lg(\Delta_{rn})$	$T_{ლღ.} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{ღუღ.} \text{ } ^\circ\text{C}$
SiF <sub>4</sub>	4,96	-90,3	-95,7
SiCl <sub>4</sub>	6,06	-69,9	+56,7
SiBr <sub>4</sub>	7,32	+5,2	+152,8
SiI <sub>4</sub>	8,04	+120,5	+287,5

კომპიუტერზე აგებულია ორი კორელაციური განტოლება:

$$T_{ლღ.} = 96,2 \lg(\Delta_{rn}) - 652,8$$

$$T_{ღუღ.} = 116,5 \lg(\Delta_{rn}) - 649,2$$

კორელაციის  $r$  კოეფიციენტები შესაბამისად ტოლია: 0,988; 0,984. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმის მიხედვით [5], კორელაციები დამაკმაყოფილებელია.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. ლეიშვილი გ., ასათიანი ლ. მოლეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, 1998.
2. Kupatadze K., Lobzhanidze T., Gverdtsiteli M. Algebraic-chemical investigation of some organic molecules and their transformations. Tbilisi, 2007.
3. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The contiguity matrices of molecular graphs and their modifications. Tbilisi, 1996.
4. Химия. Справочное руководство. Ленинград, 1975, с. 64.
5. გვერდწითელი მ. ფიზიკური ორგანული ქიმიის რჩეული თავები. თბილისი, 1982.

**MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF SILICON HALIDES**

Giorgi Chachava, Nunu Ovsyanikova, Mikheil Gverdtsiteli  
 Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

**SUMMARY**

Within the scope of ANB-matrices method two correlation equations “Structure-properties” are constructed and investigated for silicon halides. Correlations are good.

**МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ КРЕМНИЯ**

Г.Н.Чачава, Н.Н.Овсяникова, М.И.Гвердцители  
 Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

**РЕЗЮМЕ**

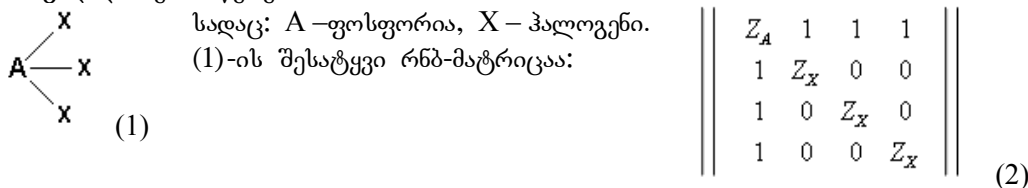
В рамках метода ПНС-матриц построены и исследованы два корреляционных уравнения типа “структура-свойства” для галогенидов кремния. Корреляции хорошие.

**P(III) ჰალოგენიდების მათემატიკური გამოკვლევა**

ნინო კუპატაძე, მიხეილ გვერდსიძე  
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ტოპოლოგიური ინდექსების მეთოდი ფართოდ გამოიყენება მათემატიკურ ქიმიაში მოლეკულებისა და მათი ქიმიური გარდაქმნების გამოსაკვლევად [1]. ამ ინდექსების მნიშვნელოვანი ნაწილი კონსტრუირებულია მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცებისა და მათი მოდიფიცირებული ტიპების გამოყენებით [2]. რნბ-მატრიცა მიეკუთვნება ამ ტიპის მატრიცებს. მისი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულის შემადგენელ ელემენტთა ატომების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური – ქიმიურ ბმათა ჯერადობები [3].

ფოსფორის ჰალოგენიდები [4] გამოკვლეულია რნბ-მატრიცების მეთოდის გამოყენებით. ეს მოლეკულები ზოგადად ასე ჩაიწერება:



ცხრილში მოტანილია  $\lg(\Delta_{რნბ})$ ,  $T_{ლღ.}$  და  $T_{ღუღ.}$  P(III) ჰალოგენიდებისათვის.

ნაერთი	$\lg(\Delta_{რნბ})$	$T_{ლღ.}, ^\circ C$	$T_{ღუღ.}, ^\circ C$
PF <sub>3</sub>	4.04	-160	-101
PCl <sub>3</sub>	4.87	-92	-74.5
PBr <sub>3</sub>	5.81	-40	172
PI <sub>3</sub>	6.35	61	(256)*

\* გამოთვლილია თეორიულად, (4) ფორმულის საშუალებით

კომპიუტერზე, უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით, აგებულია ორი კორელაციური განტოლება:

$$T_{ლღ.} = 67,8 \lg(\Delta_{რნბ}) - 433,9 \quad (3)$$

$$T_{ღუღ.} = 15,48 \lg(\Delta_{რნბ}) - 726,4 \quad (4)$$

კორელაციის  $r$  კოეფიციენტები შესაბამისად ტოლია: 0,984; 0,985. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმის მიხედვით [5], კორელაციები კარგია.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

- Kupatadze K., Lobzhanidze T., Gverdsiteli M. Algebraic-chemical investigation of some organic molecules and their transformations. Tbilisi, 2007.
- ლეიშვილი გ., ასათიანი ლ. მოლეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, 1998.
- Gverdsiteli M., Gamziani G., Gverdsiteli I. The contiguity matrices of molecular graphs and their modifications. Tbilisi, 1996.
- Химия. Справочное руководство. Ленинград, 1975, с. 64.

**MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF P(III) HALIDES**

Nino Kupatadze, Mikheil Gverdsiteli  
 Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

**SUMMARY**

Two correlation equations “structure-properties” are constructed and investigated for P(III) halides within the scope of ANB-matrices method. Correlations are good.

**МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ P(III)**

Н.О.Купатадзе, М.И.Гвердцители  
 Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

**РЕЗЮМЕ**

Построены и исследованы два корреляционных уравнения типа «структура-свойства» для P(III) галогенидов в рамках метода ПНС-матриц. Корреляции хорошие.

## MATHEMATICAL CHEMISTRY

## MATHEMATICAL-CHEMICAL INVESTIGATION OF Pb(II) HALIDES

Giorgi Chachava, Maguli Kvernadze, Mikheil Gverdtsiteli

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

ANB-matrix belongs to the modified contiguity matrices of molecular graphs. The diagonal elements of ANB-matrix are the atomic numbers of those chemical elements, which molecule contains; nondiagonal elements are the multiplicities of the chemical bonds [1-2].

Pb(II) halides [3] were investigated within the scope of ANB-matrices method. This halides can be written as  $X-M-X$ , where  $M$  is Pb,  $X$  – halogen. The corresponding ANB-matrix has the form:

$$\begin{vmatrix} Z_X & 1 & 0 \\ 1 & Z_M & 1 \\ 0 & 1 & Z_X \end{vmatrix} \quad (1)$$

In the table the data of  $\lg(\Delta_{ANB})$ ,  $T_{boil.}$  and  $T_{melt.}$  are presented for these compounds.

Compound	$\lg(\Delta_{ANB})$	$T_{boil.}, ^\circ C$	$T_{melt.}, ^\circ C$
PbF <sub>2</sub>	3,82	1290	824
PbCl <sub>2</sub>	4,37	951	498
PbBr <sub>2</sub>	5,00	892	488
PbI <sub>2</sub>	5,37	872	412

The correlation equations are constructed:

$$T_{boil.} = -79,0 \lg(\Delta_{ANB}) + 1296,2 \quad (2)$$

$$T_{melt.} = -86,0 \lg(\Delta_{ANB}) + 874,8 \quad (3)$$

Correlation coefficients  $r$  are correspondingly equal: 0,982; 0,985. Thus, in accordance with Jaffe's criterion, correlations are good.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The contiguity matrices of molecular graphs and their modifications. Tbilisi, 1996.
2. Kupatadze K., Lobzhanidze T., Gverdtsiteli M. Algebraic-chemical investigation of some organic molecules and their transformations. Tbilisi, 2007.
3. Химия. Справочное руководство. Ленинград, 1975, с. 64.

## Pb(II) ჰალოგენიდების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა

გიორგი ჩაჩავა, მაგული კვერნაძე, მიხეილ გვერდსითელი  
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი  
რეზიუმე

რნბ-მატრიცების მეთოდის საფუძველზე აგებულია და შესწავლილია ორი კორელაციური განტოლება „აღნაგობა-თვისებები“ Pb(II) ჰალოგენიდებისათვის. კორელაციები კარგია.

## МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЬ(II) ГАЛОГЕНИДОВ

Г.Н.Чачава, М.С.Квернадзе, М.И.Гвердцители

*Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили*

## РЕЗЮМЕ

На основании метода ПНС-матриц построены и изучены два корреляционных уравнения типа “структура-свойства” для Pb(II) галогенидов. Корреляции хорошие.

## ФАРМАКОХИМИЯ

АЛКАЛОИДЫ НЕКОТОРЫХ РАСТЕНИЙ СЕМЕЙСТВА *Ranunculaceae* –  
ЛЮТИКОВЫХ, ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ГРУЗИИ

Л.Г.Кинцурашвили

Институт фармакохимии им. И. Г. Кутателадзе

Продолжая изучение растений флоры Грузии, мы исследовали на алкалоидоность некоторые растения семейства *Ranunculaceae*–лютиковые, в частности: *Helleborus caucasicus* A.Br. – морозник кавказский, *Consolida orientalis* (J.Gay) Schroding – консолида восточная, *Consolida divaricata* (Ledeb), Schroding-консолида растопыренная, *Clematis vitalba* L. – ломонос виноградолистный, *Ranunculus sceleratus* L. – лютик ядовитый, которые широко произрастают на территории Грузии [1-6].

**Объекты и методы**

Объектами исследования были вегетативные органы перечисленных растений, собранные в фазе цветения. Место обитания и время сбора приведены в таблице 1. Воздушно-сухие измельченные надземные и подземные части растения смачивали 5% раствором соды и алкалоиды экстрагировали хлороформом. Хлороформные извлечения сгущали до 1/5 начального объема и алкалоиды переводили в 5% водный раствор серной кислоты. Кислый раствор промывали эфиром, затем при охлаждении подщелачивали карбонатом натрия до pH=8 и алкалоиды экстрагировали хлороформом. При этом получали третичную сумму оснований. Выход суммы алкалоидов от веса воздушно-сухого растения определяли весовым путем. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты содержания алкалоидов в вегетативных органах некоторых видов растений семейства *Ranunculaceae* в фазе цветения

Растение	Место и дата сбора	Сумма алкалоидов, % от веса возд. сух. сырья		Rf алкалоида в системе: хлороформ-метанол (6:1)		Идентифицированный алкалоид
		Надземная часть	Подземная часть	Надземная часть	Подземная часть	
<i>Helleborus caucasicus</i> A.Br	Село Вашлиджвари	0,14	0,18	0,21 0,35	0,12 0,35 0,50	
<i>Consolida orientalis</i> (J.Gay) Schroding	Село Вашлиджвари	0,25	0,5	0,20 0,31 0,38 0,80 0,86 0,91	0,20 0,38 0,86 0,91	Ликоктонин  Делькозин
<i>Consolida divaricata</i> (Ledeb), Schroding	Окрестности г. Тбилиси	0,23	0,17	0,20  0,81 0,86 0,91	0,27 0,34 0,86 0,91	Ликоктонин  Делькозин
<i>Clematis vitalba</i> L	С. Армази	0,11	0,09	0,06 0,12 0,45 0,70	0,07 0,12 0,50	
<i>Ranunculus sceleratus</i> L	Озеро Лиси	0,013	0,02	0,11 0,67	0,11 0,32 0,45	



Качественный анализ проводили в тонком слое силикагеля LS <sup>5</sup>/<sub>40</sub> μ или на пластинках silicagel<sub>254</sub>merck в системах: хлороформ-метанол (6:1), хлороформ-бензол-этанол95%-аммиак25% (40:40:10:0,2) [7]. Алкалоиды проявляли реактивом Драгендорфа [8]. Идентификацию выделенных веществ проводили в сравнении со стандартными образцами делькозина и ликоктонина [9-11]. В таблице 1 приводятся R<sub>f</sub> веществ, которые на ТСХ дают положительную реакцию с реактивом Драгендорфа.

### **Результаты и обсуждения**

Как видно из таблицы, наибольший интерес с точки зрения химического изучения алкалоидов представляют виды *Consolida divaricata* (Ledeb), *Schroding* и *Consolida orientalis* (J.Gay) *Schroding*, в которых доминирующими алкалоидами являются биологически и фармакологически активные делькозин и ликоктонин. В растении *Consolida divaricata* алкалоид ликоктонин найден впервые. Для углубленного химического изучения на содержание алкалоидов рекомендуем виды: *Helleborus caucasicus* A.Br., *Clematis vitalba* L., *Ranunculus sceleratus* L.

### **ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Атлас лекарственных растений СССР. Москва, 1962, 703 с.
2. Колесников Д. Г., Тропн М. Я. Медицинская промышленность СССР. 1952, V, с.17.
3. Золотницкая С. Я. Лекарственные ресурсы флоры Армении, Ереван. 1958, I, 327 с.
4. Pelletier S. W. Alkaloids, Chemical and Biological Perspectives. New York. 1984, v. 2, p. 406.
5. Гейдеман Т.С. Полезные дикорастущие растения Молдавии. Кишинев. 1962, 416 с.
6. Макаров А.А. Растительные ресурсы, 1969, V, вып.2, с.153-162.
7. Бешиташвили Л.В., Султанходжаев М.Н. Химия природных соединений. 1989, 3, с.435-436
8. Шаршунова М., Шварц В., Михалец Ч. Тонкослоинная хроматография в Фармации и клинической биохимии. Москва 1980. II. с.585.
9. Mollow N., Tsuda M., Marion L. Tetrahedron Lett., 1969 v. 26 p. 2189-2193.
10. Pelletier S.W., Mody N.V., Sawhey R.S. Heterocycles, 1977, v.7, p. 327-339.
11. Джахангиров Ф.Н., Касимова К.Р., Султанходжаев М.Н. Химия природных соединений. 2007, 5, с. 477-483.

### **ოჯახ *Ranunculaceae* -ს საქართველოში გავრცელებული ზოგიერთი სახეობის ალკალოიდები**

ლალი კინსურაშვილი

იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი  
რეზიუმე

ალკალოიდების შემცველობაზე გამოკვლეული იყო ოჯახ *Ranunculaceae*-ს საქართველოში გავრცელებული სახეობები: *Helleborus caucasicus* A.br., *consolida orientalis* (J.Gay) *schroding*, *consolida divaricata* (Ledeb), *schroding*, *clematis vitalba* L., *ranunculus sceleratus* L. მცენარეთა საკვლევ ნიმუშებში დომინირებდა ალკალოიდები: დელკოზინი და ლიკოტონინი. პრაქტიკული თვალსაზრისით საინტერესოა სახეობები: *consolida orientalis* (J.Gay) *schroding*, *consolida divaricata* (Ledeb), *schroding*. თეორიული თვალსაზრისით - *helleborus caucasicus* A.br., *clematis vitalba* L., *ranunculus sceleratus* L.

### **ALKALOIDS OF SOME PLANTS OF FAMILY *Ranunculaceae*, GROWING IN GEORGIA**

Lali Kintsurashvili

Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochemistry

#### **SUMMARY**

It was researched on the composition of alkaloids the varieties of family *Ranunculaceae*: *Helleborus caucasicus* A.br., *consolida orientalis* (J.Gay) *schroding*, *consolida divaricata* (Ledeb), *schroding*, *clematis vitalba* L. , *ranunculus sceleratus* L. In the research models of plants dominate the alkaloids: delcocine and lycoctonine. Practically it is interesting the varieties: *consolida orientalis* (J.Gay) *schroding* and *consolida divaricata* (Ledeb) *schroding*, theoretically – *helleborus caucasicus* A.br., *clematis vitalba* L., *ranunculus sceleratus* L.

**ბენტონიტებით დამუშავების გავლენა თეთრი ღვინომასალების დაწმენდასა და სტაბილიზაციაზე**

შალვა ჯაფარიძე, ვლადიმერ დოლიძე, შალვა შათირიშვილი, ბენედიქტე წერეთელი  
საქართველოს სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტი

ღვინომასალების კოლოიდური სახის შემღვრევის თავიდან ასაცილებლად წარმოება ფლობს მთელ რიგ ტექნოლოგიურ მეთოდებსა და საშუალებებს. ამ მეთოდებს, რომლებიც ატარებენ როგორც შერჩევით, ისე კომპლექსურ ხასიათს, მიეკუთვნებიან: აღსორბცია, დაწებოიანება, ფილტრაცია, ცენტრიფუგირება, მინერალური ნივთიერებებით დამუშავება, ფერმენტული ჰიდროლიზი და სხვ., მაგრამ არსებული მეთოდები არ არის ერთნაირად ეფექტური, რაც ხშირად არასაკმარისია ღვინის სტაბილიზაციისათვის.

თუ ღვინო შეიცავს ცილის ლაბილურ ფორმებს და იმღვრევა ტემპერატურის მომატებით ( $70-80^{\circ}\text{C}$ ), მაშინ იგი მოითხოვს სპეციალური ტექნოლოგიური პროცესებით დამუშავებას, რათა თავიდან იქნას აცილებული კოლოიდური ხასიათის შემღვრევა. ამ მიზნით ღვინის მწარმოებელ ყველა ქვეყანაში ფართოდ გამოიყენება ბენტონიტური თიხები, რომლებიც წარმოადგენენ თეთრი ღვინომასალების დაწმენდის ძირითად საშუალებას, მაგრამ მათი სტაბილიზაცია ყოველთვის არ იძლევა სასურველ შედეგს [1]. ბენტონიტები ქმნიან ჭეშმარიტ დისპერსულ სისტემებს და იძლევიან კოლოიდური ხასიათის სტაბილურ სუსპენზიას. მათი ღვინომასალაში შეტანა იწვევს ფლოკულაციას და სითხე ხდება გამჭვირვალე, რადგანაც ბენტონიტ-ცილის ურთიერთფლოკულაცია აპირობებს სისტემიდან ცილის ნაწილობრივ მოცილებას. წყალში ან ღვინოში ბენტონიტები უარყოფითად არიან დამუხტულნი, რომელთაც აქვთ უნარი დააფიქსირონ ცილის კოლოიდური ნაწილაკები, რადგან ღვინის pH-ის (ნაკლები, ვიდრე ცილის იზოელექტრული წერტილი) შემთხვევაში ისინი დამუხტულია დადებითად, ანუ აქვთ ბენტონიტის მუხტის საპირისპირო ნიშნის მუხტი.

ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა შეგვესწავლა ადგილობრივი ბენტონიტური თიხების (ასკანგელი, გუმბრინი) პოლიფუნქციური გამოყენების შესაძლებლობა, ანუ შეგვემუშავებინა მიდგომა, რათა მოგვეხდინა ღვინომასალების როგორც დაწმენდა, ისე სტაბილიზაცია.

ცდებში ვიყენებდით რქაწითელის ჯიშის ყურძნიდან ნახევრადსაწარმოო პირობებში არსებული ტექნოლოგიური სქემების [2] მიხედვით დამზადებულ ევროპული და კახური ტიპის ღვინომასალებს. ალკოჰოლურ დუღილს ვაწარმოებდით საფუარის წმინდა კულტურის IOC B 2000-ის საშუალებით. ღვინომასალების საცდელი ნიმუშების ანალიზი ჩავატარეთ მეღვინეობასა და ბიოქიმიამი მიღებული და სახელმწიფო სტანდარტით გათვალისწინებული მეთოდებით [3,4].

ღვინომასალების დასამუშავებლად ვიყენებდით ბენტონიტური თიხების ორ სხვადასხვა ნიმუშს, რომელთა მინერალური შემადგენლობა ერთნაირია და ორივე მიეკუთვნება მონტმორილონიტს. ესენია: ასკანგელი და გუმბრინი. შესადარებლად ავიღეთ ბუნებრივი და მჟავით მოდიფიცირებული ფორმები [5], როგორც ინდივიდუალურად, ისე ჟელატინთან კომბინაციაში, რომელიც ცალკე აღებული ფართოდ გამოიყენება ღვინის სტაბილიზაციისათვის [1]. ღვინომასალაში ბენტონიტი შეგვქონდა ოთახის ტემპერატურაზე, იგივე სითხის მცირე ულუფაში სუსპენზირებული სახით ( $0,6 \text{ გ/დმ}^3$ ), რამოდენიმე წუთის ინტენსიური მორევის შემდეგ შეგვქონდა ჟელატინი ( $0,06 \text{ გ/დმ}^3$ ). პროცესს ვატარებდით ინტენსიური მორევის პირობებში, რათა არ მომხდარიყო ჟელატინის და ბენტონიტის ურთიერთკოაგულაცია, ვიდრე ჟელატინი თანაბრად არ განაწილდებოდა სითხის მთელ მასაში. შემდეგ ვაყოვნებდით ოთახის ტემპერატურაზე, სიბნელეში, ათი დღე-ღამის განმავლობაში და ვფილტრავდით ქალაღის მჭიდრო ფილტრის ორმაგ ფენაში.

ღვინომასალების დამუშავებისას უპირველეს ყოვლისა ყურადღებას ვაქცევდით იმას, რომ ბენტონიტით დამუშავებას უარყოფითად არ ემოქმედა პროდუქციის ხარისხზე. ამის გათვალისწინებით, ღვინომასალებს ვაანალიზებდით დამუშავებამდე და დამუშავების შემდეგ სპირტიანობაზე, ტიტრულ მჟავიანობაზე, pH-ზე, ცილების, ფენოლების,  $\text{Fe}^{+3}$  შემცველობაზე, გამოწმენდით გამჭვირვალობას ფორმაზინის ერთეულის მიხედვით და სტაბილურობას  $80^{\circ}\text{C}$ -მდე გაცხელებით [3]. ანალიზის შედეგები მოტანილია ცხრილში 1.

**ცხრილი 1.** ბენტონიტებით დამუშავების გავლენა ღვინომასალების ძირითადი კომპონენტების შემცველობაზე, მდგრადობაზე და გამჭვირვალობაზე

№	ღვინომასალების ტიპი	დამუშავება	ფენოლები, მგ/დმ <sup>3</sup>		ცილა, მგ/დმ <sup>3</sup>		სპირტი, % (მოც.)		ტიტრული მუფიანობა, გ/დმ <sup>3</sup>		აქროლადი მუფიანობა, გ/დმ <sup>3</sup>		ტკინა, მგ/დმ <sup>3</sup>		ჯამჭვირვალობის ხარისხი, ფ.ე.		მდგრადობა, 50°C	
			საწყისი	დამუშავების შემდეგ	საწყისი	დამუშავების შემდეგ	საწყისი	დამუშავების შემდეგ	საწყისი	დამუშავების შემდეგ	საწყისი	დამუშავების შემდეგ	საწყისი	დამუშავების შემდეგ	საწყისი	დამუშავების შემდეგ	საწყისი	დამუშავების შემდეგ
1	მშრობული ტიპის	ასკანტელი ბუნებრივი	340	329,5	35,0	16,0	10,8	10,8	6,0	5,9	0,71	0,68	4,3	4,3	1,5	0,6	-	+
		ასკანტელი მოდიფიცირებული	340	279,0	35,0	14,5	10,8	10,7	6,0	5,8	0,71	0,64	4,3	3,8	1,5	0,4	-	+
		ასკანტელი მოდიფიცირებული + ექვალტინი	340	270,0	35,0	12,0	10,8	10,7	6,0	5,8	0,71	0,64	4,3	3,6	1,5	0,2	-	+
2	კახური ტიპის	ასკანტელი ბუნებრივი	670	536,5	42,5	23,2	11,0	11,0	4,7	4,7	0,55	0,52	6,5	6,6	3,2	0,9	-	+
		ასკანტელი მოდიფიცირებული	670	496,0	42,5	17,9	11,0	11,0	4,7	4,6	0,55	0,49	6,5	5,4	3,2	0,5	-	+
		ასკანტელი მოდიფიცირებული + ექვალტინი	670	489,0	42,5	16,5	11,0	10,8	4,7	4,6	0,55	0,50	6,5	5,0	3,2	0,2	-	+
3	მშრობული ტიპის	ტუმბრინი ბუნებრივი	340	330,5	35,0	17,1	10,8	10,8	6,0	5,9	0,71	0,67	4,3	4,1	1,5	0,7	-	+
		ტუმბრინი მოდიფიცირებული	340	280,0	35,0	15,4	10,8	10,7	6,0	5,9	0,71	0,65	4,3	4,0	1,5	0,5	-	+
		ტუმბრინი მოდიფიცირებული + ექვალტინი	340	275,0	35,0	12,2	10,8	10,7	6,0	5,8	0,71	0,66	4,3	3,5	1,5	0,2	-	+
4	კახური ტიპის	ტუმბრინი ბუნებრივი	670	535,5	42,5	24,5	11,0	10,8	4,7	4,6	0,55	0,51	6,5	6,0	3,2	0,9	-	+
		ტუმბრინი მოდიფიცირებული	670	490,8	42,5	18,6	11,0	10,8	4,7	4,6	0,55	0,50	6,5	5,6	3,2	0,4	-	+
		ტუმბრინი მოდიფიცირებული + ექვალტინი	670	488,0	42,5	15,8	11,0	10,8	4,7	4,5	0,55	0,49	6,5	4,8	3,2	0,2	-	+

- არამდგრადი; + მდგრადი

როგორც ცხრილიდან 1 ჩანს, ყველა ნიმუშში საერთო ფენოლური ნაერთების არსებითი შემცირება ხდება მოდიფიცირებულ ბენტონიტზე (როგორც ასკანტელზე, ისე გუმბრინზე), ამიტომ ჟელატინთან ერთად ღვინომასალების დამუშავებისათვის გამოვიყენეთ სწორედ მათი მოდიფიცირებული ფორმები.

ღვინის დაწებოიანებისათვის წინასწარი ცდებით დადგენილი იქნა, როგორც ბენტონიტის, ისე ჟელატინის საჭირო რაოდენობები, რათა მიღწეული ყოფილიყო სრული ფლოკულაცია, ანუ ბენტონიტის და ჟელატინის ულუფებს ვადგენდით საცდელი დაწებოიანების შედეგად.

ცნობილია, რომ ფენოლური ნაერთები დიდ გავლენას ახდენს ღვინომასალების მდგრადობაზე (1). ჩვენი ექსპერიმენტის პირობებში ევროპული და კახური ტიპის ღვინომასალების შედარებისას დაწმენდა ორივე შემთხვევაში კარგად განხორციელდა, მიუხედავად იმისა, რომ ერთერთი მათგანი ღარიბი იყო ტანინით, ე.ი. არ ხდება ღვინომასალის გადაწებვა, ანუ სისტემაში არ რჩება ჭარბი ევზოგენური ცილა.

დაწმენდილი ღვინომასალა სტაბილურია სითბოთი დამუშავების მიმართ, მიუხედავად იმისა, რომ მასში რჩება მცირე რაოდენობით ცილა, ე.ი. ბენტონიტი წარმოადგენს დამწმენდი და მასტაბილიზირებელი თვისებების მქონე შესანიშნავ ფლოკულიანტს, განსაკუთრებით გააქტივებულ მდგომარეობაში, რადგან მოდიფიცირებული ბენტონიტებით ცილის მოცილების ხარისხი მეტია ბუნებრივთან შედარებით და კიდევ უფრო მეტი ჟელატინ-ბენტონიტით დამუშავებულში. ეს კანონზომიერება შეიმჩნევა როგორც ევროპული, ისე კახური ტიპის ღვინომასალებისათვის (ცხრილი 1).

აუცილებელია აღვნიშნოთ ბენტონიტით დამუშავების გავლენა ღვინომასალებში Fe<sup>3+</sup> შემცველობაზე. ცნობილია, რომ Fe<sup>3+</sup> საგრძნობლად ზრდის ყურძნის ღვინოების მიდრეკილებას შემღვრევისაკენ. რკინის იონები იმყოფებიან როგორც მონტმორილონიტის სტრუქტურულ ერთეულებში, ისე მინარეგების სახით. ჩვენი ექსპერიმენტის პირობებში ბუნებრივი ბენტონიტები (ასკანტელი, გუმბრინი) პრაქტიკულად არ ამცირებენ რკინის შემცველობას ღვინომასალებში, მაშინ როდესაც მოდიფიცირებული ფლოკულიანტები საგრძნობლად ამცირებენ მის რაოდენობას. ამრიგად, მოდიფიცირებული ბენტონიტების გამოყენების

უპირატესობა ბუნებრივთან მდგომარეობს იმაში, რომ ამ შემთხვევაში არა მხოლოდ არ შეიმჩნევა კათიონების გადასვლა ბენტონიტიდან ღვინომასალაში, არამედ პირიქით, ხდება მათში რკინის იონების კონცენტრაციის ნაწილობრივი შემცირება, რაც შეიძლება აიხსნას, როგორც ბენტონიტის იონმიმოცვლითი თვისებებით, ისე ბენტონიტის მიერ იმ კომპლექსნაერთების აღსორბციით, რომელთა წარმოქმნაში თავისთავად მონაწილეობს  $Fe^{+3}$  (ცხრილი 1).

ცხრილიდან 1 კარგად ჩანს, რომ ბენტონიტები (ასკანგელი, გუმბრინი) უარყოფითად არ მოქმედებენ ღვინომასალების ძირითად ქიმიურ მაჩვენებლებზე. ორივე ღვინომასალა ორივე ბენტონიტით დამუშავებული—სტაბილურია. აღსანიშნავია, რომ გააქტივებული ბენტონიტით დამუშავებული ღვინომასალების გამჭვირვალობა შეესაბამება სტანდარტს, გამოხატულს ფორმაზინის ერთეულებში—0,4 ევროპული სათვის და 0,5 კახურისათვის. ფორმაზინის ერთეულის აღნიშნული მნიშვნელობები სტანდარტით არის "გამჭვირვალე". ხოლო ბენტონიტ-ჟელატინით დამუშავებული ღვინომასალების ფორმაზინის ერთეული შეადგენდა 0,2-ს. ეს მნიშვნელობა შეესაბამება სტანდარტს "კრისტალური გამჭვირვალობა".

შესწავლილია ევროპული და კახური ტიპის სუფრის თეთრი ღვინომასალების ბუნებრივი და მოდიფიცირებული ბენტონიტური თიხებით დამუშავების პროცესის გავლენა კოლოიდური შემდგრევის გამომწვევ კომპონენტებზე. დადგენილია, რომ ღვინომასალების დამუშავების აღნიშნულ პირობებში შესაძლებელია ბენტონიტები გამოიყენებოდნენ როგორც დამწმენდ, ისე მასტაბილიზირებელ საშუალებად.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Рибберо-Гайон Ж., Пейно Э., Рибберо-Гайон П., Сюдро П.* Теория и практика виноделия. IV т. Москва: «Лёгкая и пищевая промышленность», 1981, 415 с.
2. ყურძნის სუფრის მშრალი ღვინოების დამზადების ტექნოლოგიური ინსტრუქციები. თბილისი, 1990, 118 გვ.
3. Методы теххимического контроля в виноделии. Симферополь: «Таврия», 2002, 258 с.
4. Сборник международных методов анализа и оценки вин и сусел. Москва: «Пищевая промышленность», 1993, 319 с.
5. *Мдивнишвили О.М.* Кристаллохимические основы регулирования свойств природных сорбентов. Тбилиси: «Мецниереба», 1983, 266 с.

### I INFLUENCE OF BENTONITE PROCESSING ON CLARIFICATION AND STABILIZATION OF WHITE WINE MATERIALS

Shalva Japaridze, Vladimir Dolidze, Shalva Shatirishvili, Benedikt Tsereteli  
Georgian Agricultural State University

#### SUMMARY

The influence of bentonite processing on clarification and stabilization of white wines of European and Kakhetian types has been studied. Bentonite clays (Askangele, Gumbrin) were used in the natural and modified forms, and also in a complex with gelatin widely used in winemaking for the purpose of pasting. It has been stated, that after processing, trade properties of the examined wine materials were improved. It especially concerns utilization of modified forms of bentonites together with gelatin, after processing with which wine materials reach "a crystal transparency" on formazine units and remain stable. After the appropriate processing bentonites can be used as excellent clarifying and stabilizing means.

### ВЛИЯНИЕ БЕНТОНитОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ОСВЕТЛЕНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЮ БЕЛЫХ ВИНМАТЕРИАЛОВ

Шалва Джапаридзе, Владимир Долидзе, Шалва Шатиришвили, Бенедикт Церетели  
Грузинский государственный аграрный университет

#### РЕЗЮМЕ

Изучено влияние бентонитовой обработки на осветление и стабилизацию белых вин европейского и кахетинского типов. Бентонитовые глины (аскангель, гумбрин) использовали в природной и модифицированной форме, а также в комплексе с желатином, широко используемом в виноделии с целью оклеивания. Установлено, что после обработки товарные свойства испытуемых виноматериалов улучшаются. Это относится к использованию модифицированных форм бентонитов совместно с желатином. после обработки которыми виноматериалы достигают "кристальной прозрачности" по формазиновым единицам и остаются стабильными. После соответствующей обработки бентониты могут быть использованы как превосходные осветляющие и стабилизирующие средства.

**მანგანუმის ნაერთების გამოყენება ორბანული საღებრების შემცველი  
ჩამდინარე წყლების გაწმენდის მიზნით**

რიმზეტ თუშურაშვილი, გენრიეტა შანიძე, მერაბ ფანჩვიძე, ციური ბასილაძე  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

დღესდღეობით ქ.თბილისში მძიმე ეკოლოგიური ვითარებაა შექმნილი, რაც გამოწვეულია სხვადასხვა სახის მავნე ნივთიერებების მოხვედრით როგორც ატმოსფეროში, ასევე წყალში. ამის ერთ-ერთ თვალსაჩინო მაგალითს წარმოადგენს საქსოვ – სამღებრო მრეწველობის ჩამდინარე წყლები, რომლებიც დიდი რაოდენობით შეიცავენ სხვადასხვა საღებრებს. ამ გზით წყალში ხვდება ორგანული, კერძოდ, არომატული ჯგუფის (ფენილი, ნაფტილი) შემცველი ტოქსიკური ნივთიერებები, რომლებიც განსაკუთრებით მავნეა ადამიანის ჯანმრთელობისათვის. ამდენად, ქ. თბილისის სამღებროების ჩამდინარე წყლების გაწმენდის საკითხი ერთ-ერთ აქტუალურ პრობლემას წარმოადგენს.

ასეთი ტიპის წყლების გაწმენდის მიზნით ჩვენს მიერ წინა წლებში შესწავლილია ოზონური, რადიაციულ-ქიმიური და სხვა მეთოდების გამოყენების შესაძლებლობა. დადგენილია ამ მეთოდების როგორც დადებითი, ისე უარყოფითი მხარეები [1, 2].

წარმოდგენილ ნაშრომში შესწავლილია “პირდაპირი წითელი 2C” საღებრის მოდელურ წყალხსნარებში მანგანუმშემცველი ნაერთების გამოყენება სამღებროების ჩამდინარე წყლების გაწმენდის მიზნით.

ცდები ჩატარდა სხვადასხვა ხერხით მიღებულ და სხვადასხვა რაოდენობის მანგანუმის დიოქსიდის დამატებით 50 მლ 0.005% – ან “პირდაპირი წითელი 2C”–ს საღებრის ხსნარზე შემდგომი დაყოვნებით. ხსნარის გაუფერულების ხარისხის დადგენა ხდებოდა ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდის გამოყენებით KΦK – 2-ზე. მიღებული შედეგები მოტანილია ცხრილში 1 და ნახაზებზე 1 და 2.

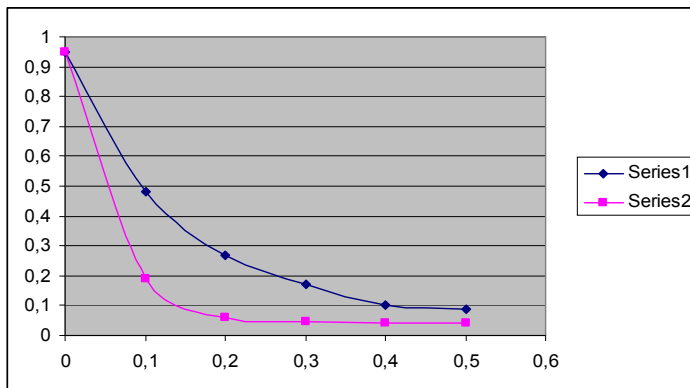
ცხრილი 1. “პირდაპირი წითელი 2C” –ს 0.005%–იანი ხსნარის გაუფერულების ხარისხის დამოკიდებულება დამატებული მანგანუმის დიოქსიდის რაოდენობაზე

№	რადიაციულად მიღებული MnO <sub>2</sub> , გრ	D 2 საათის დაყოვნების შემდეგ	გაუფერულების ხარისხი, %	D 23 საათის დაყოვნების შემდეგ	გაუფერულების ხარისხი %
1	0	0.95	0	0.95	0
2	0.1	0.48	50	0.19	80
3	0.2	0.27	71	0.06	94
4	0.3	0.17	82	0.045	95
5	0.4	0.10	89	0.04	96
6	0.5	0.09	90	0.04	96
№	ქიმიურად მიღებული MnO <sub>2</sub> , გრ	D 2 საათის დაყოვნების შემდეგ	გაუფერულების ხარისხი, %	D 23 საათის დაყოვნების შემდეგ	გაუფერულების ხარისხი %
1	0	0.95	0	0.95	0
2	0.1	0.42	55	0.18	81
3	0.2	0.10	89	0.06	94
4	0.3	0.06	94	0.05	95
5	0.4	0.06	94	0.04	96
6	0.5	0.05	95	0.03	97

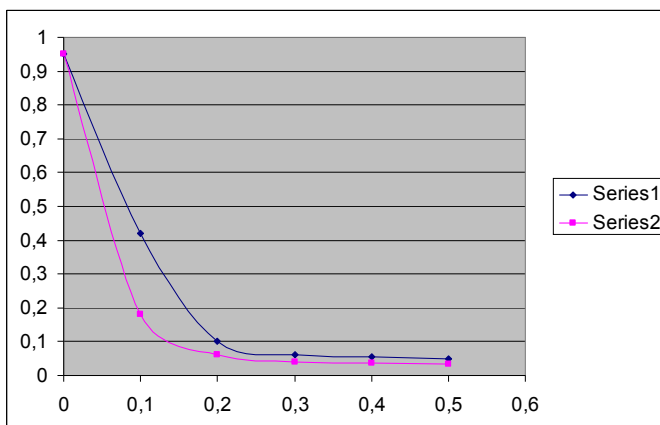
ცხრილში 1 მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ რადიაციულად მიღებული 0.1 გრ მანგანუმის დიოქსიდის დამატებისას და 2 საათით დაყოვნების შემდეგ ადგილი აქვს ხსნარის გაუფერულებას 50 %-ით. დამატებული დიოქსიდის რაოდენობის ზრდით გარდაქმნის ხარისხი მატულობს და დაწყებული

0.4 გრ დიოქსიდიდან პრაქტიკულად უცვლელი რჩება. ანალოგიური შედეგები მიიღება ქიმიურად სინთეზირებული მანგანუმის დიოქსიდის დამატებისას (ცხრილი 1), იმ განსხვავებით, რომ ამ შემთხვევაში სტაციონარული მდგომარეობა მიიღწევა 0.3 გრ–დან.

გაცილებით უკეთესი შედეგები მიიღება ხსნარების 23 საათით დაყოვნების შემთხვევაში. აქ გაუფერულების ხარისხი პრაქტიკულად ერთი და იგივეა ქიმიურად და რადიაციულად მიღებული მანგანუმის დიოქსიდის დამატებისას.



ნახაზი 1. “პირდაპირი წითელი 2C”-ს 0.005%-იანი ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება დამატებული რადიაციულად მიღებული მანგანუმის დიოქსიდის რაოდენობაზე: Series 1 – 2 საათის დაყოვნების შემდეგ, Series 2 – 23 საათის დაყოვნების შემდეგ.



ნახაზი 2. “პირდაპირი წითელი 2C”-ს 0.005%-იანი ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივის დამოკიდებულება დამატებული ქიმიურად მიღებული მანგანუმის დიოქსიდის რაოდენობაზე: Series 1 – 2 საათის დაყოვნების შემდეგ, Series 2 – 23 საათის დაყოვნების შემდეგ

თუ შევადარებთ ორივე მეთოდით სინთეზირებული მანგანუმის დიოქსიდის გამოყენების შედეგებს, ადვილად შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ პირველი მეთოდით მიღებული 0.2 გრ მანგანუმის დიოქსიდის დანამატი უფრო ეფექტურად მოქმედებს “პირდაპირი წითელი 2C” საღებრის შემცველი ხსნარების გაუფერულებაზე (89%), მაშინ როდესაც მეორე შემთხვევაში იგი მხოლოდ 71%-ია. მიუხედავად გაუფერულების შედარებით მაღალი ხარისხისა, მიღებული შედეგები არ არის დამაკმაყოფილებელი და ამიტომ გადაწყდა ხსნარის გადაფილტვრა დიოქსიდის დამატებისა და 2 საათით დაყოვნების შემდეგ. როგორც 1 და 2 ცხრილებიდან ჩანს, ფილტრაციის პროცესის გამოყენება ერთი და იგივე პირობებში დაახლოებით 1.5 – ჯერ ზრდის ხსნარის გაუფერულების ხარისხს (მაგალითად, 0.1გრ ქიმიურად მიღებული მანგანუმის დიოქსიდის დამატებისას 55% და 86%, შესაბამისად). გაცილებით მაღალი ეფექტი მიიღება 0.1გრ მანგანუმის დიოქსიდის დამატებით შესწავლილ ხსნარებზე ცენტრიფუგირებისა და სანჯღრეველას გამოყენებით. ცხრილში 2 მოტანილი მონაცემები გვიჩვენებს, რომ 2 საათით

ცენტრიფუგირებისას მიიღწევა გაუფერულება 98%-ით, ხოლო სანჯღრეველას გამოყენების შემთხვევაში – 91%.

ცხრილი 2. “პირდაპირი წითელი 2C” –ს 0.005%-იანი მოდელური ხსნარის გაუფერულების ხარისხის დამოკიდებულება ცენტრიფუგირების და ნჯღრევის დროზე (საწყისი ხსნარის = 0.95,  $MnO_2=0.1$ გრ)

№	დრო წთ	<b>D</b> დაყოვნების და გადაფილტვრის შემდეგ	გაუფერულების ხარისხი %	<b>D</b> ცენტრიფუგირების შემდეგ	გაუფერულების ხარისხი %	<b>D</b> ნჯღრევის და გადაფილტვრის შემდეგ	გაუფერულების ხარისხი %
1	0	0.55	42				
2	15	0.5	47	0.56	41	0.37	61
3	30	0.5	47	0.26	73	0.33	65
4	45	0.4	58	0.18	81	0.21	78
5	60	0.31	66	0.14	85.5	0.17	82
6	75	0.28	71	0.095	90	0.14	85.5
7	90	0.28	71	0.08	91	0.14	85.5
8	105	0.19	80	0.06	94	0.11	87.5
9	120	0.14	86.5	0.025	98	0.09	91.5

პირდაპირი წითელი 2C საღებრის შემცველი ხსნარის გაწმენდისათვის გამოყენებული იქნა მანგანუმის ბუნებრივი კარბონატული მადანი, რომლის შედგენილობა ასეთია:  $MnCO_3 - 21,33\%$ ,  $Mn^{2+} - 20,67\%$ ,  $CaO - 15,65\%$ ,  $MgO - 1,61\%$ ,  $(Fe, Al) - 2,27\%$ ,  $SiO_2 - 21,6\%$ ,  $SO_3 - 0,58\%$ ,  $P_2O_5 - 0,1 \div 0,5\%$ .

ცხრილი 3 მონაცემების თანახმად, 90% - ანი გაუფერულება მიიღწევა საკმაოდ დიდი რაოდენობის კარბონატული მადნის დამატებით (1,1 გრ), რაც არ არის მიზანშეწონილი. ამიტომ დანამატად აღებულ იქნა 0,4გრ კარბონატული მადანი და 0,2გრ ქიმიურად მიღებული მანგანუმის დიოქსიდი. მონაცემები გვიჩვენებს, რომ მხოლოდ 0,4გრ კარბონატული მადნის დამატებისას გაუფერულების ხარისხი 10% – ა, ხოლო მხოლოდ 0,2გრ მანგანუმის დიოქსიდის დამატებისას აღწევს 71% – ს (ცხრილი 1), მაშინ როდესაც მათი ერთობლივი დამატების შედეგად გაუფერულების ხარისხი ტოლია 99%-ის.

ცხრილი 3. “პირდაპირი წითელი 2C” –ს 0.005%-იანი მოდელური ხსნარის გაუფერულების ხარისხის დამოკიდებულება დამატებული კარბონატული მადნის რაოდენობაზე

№	კარბონატული მადანი გრ,	<b>D</b> 2 საათის დაყოვნების და გადაფილტვრის შემდეგ	გაუფერულების ხარისხი, %
1	0	0.95	0
2	0.1	0.95	0
3	0.2	0.90	3
4	0.3	0.90	3
5	0.4	0.85	10
6	0.5	0.77	20
7	0.6	0.75	21
8	0.7	0.44	54
9	0.8	0.27	72
10	0.9	0.25	74
11	1.0	0.14	86
12	1.1	0.09	90
13	1.2	0.09	90
14	1.4	0.09	90

ამრიგად, მიღებული შედეგების საფუძველზე შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ სხვადასხვა დანამატის საგრძნობლად ნაკლები რაოდენობებით ერთობლივი გამოყენების შემთხვევაში მიიღწევა ხსნარის პრაქტიკულად სრული გაუფერულება, რაც იწვევს პროცესის ეკონომიური ეფექტის გაზრდას.

### ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Карцивадзе И.Н., Хидешели Г.И., Шанидзе Г.В., Квирквелия Н.М.* Известия АН. Грузии, сер. хим., 1999. т. 25. № 1 – 2. с. 71 – 74.
2. *ივანტაშვილი ს., შანიძე გ., თუშურაშვილი რ.,* საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმ. სერია, 2003, ტ. 29. № 1-2, გვ.23-25.

### USE OF MANGANESE COMPOUNDS FOR PURIFICATION OF SEWAGE, CONTAINING ORGANIC DYES

Rimzet Tushurashvili, Genrieta Shanidze, Merab Panchvidze, Tsiuri Basiladze

*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

### S U M M A R Y

The possibility for the use of manganese dioxide, prepared by chemical and radiation methods, has been studied for purification of model solutions, containing dye “direct red – 2C”. Optimal concentration of manganese dioxide of both types for total purification was determined. Investigations were carried out for the use of carbonate ore for purification of above mentioned solutions and optimal concentration of the additive was established. Results of the experiments of joint use of carbonate ore and manganese dioxide for purification of mentioned systems have shown that combined method allows a considerable decrease of additive concentration with the synchronous increase of purification efficiency

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

Р.Г.Тушурашвили,Г.В.Шанидзе,М.В.Панчвидзе,Ц.М.Басиладзе

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

### РЕЗЮМЕ

Изучена возможность использования диоксида марганца, полученного химическим и радиационными методами для очистки модельных растворов, содержащих краситель «прямой красный – 2С». Установлена оптимальная концентрация обеих видов диоксида марганца для полной очистки. Проведены исследования по применению карбонатной руды с целью очистки вышеуказанных растворов и определена оптимальная концентрация добавки. Результаты экспериментов по совместному использованию карбонатной руды и диоксида марганца для очистки указанных систем показали, что комбинированный метод позволяет значительно уменьшить концентрацию добавки с одновременным увеличением степени очистки.



## მანგანუმის დიოქსიდის შემცველი წარმოების ნარჩენების ბალანსირება

რუსუდან ღუნდუა, გიული გობეჩია, ნანა ბუთლიაშვილი  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

მანგანუმის დიოქსიდის შემცველი ნარჩენები, რომლებიც წარმოიქმნება მანგანუმის მადნების გამდიდრებისას და გამდიდრებით მიღებული ოქსიდული კონცენტრატების ქიმიური გადამუშავების შედეგად, წარმოადგენენ დღეისათვის ყველაზე იაფ ნედლეულს მანგანუმისა და მისი ნაერთების წარმოებისათვის.

ჭიათურის საბადოს ოქსიდული და პეროქსიდული მადნების გამდიდრების შედეგად 9 მლნ ტონამდე მანგანუმშემცველი ნარჩენია დაგროვილი [1]. მასში 9-10% მანგანუმია, ძირითადად დიოქსიდის სახით. ნარჩენები დღემდე არ გამოიყენება.

დღემდე ვერ ჰპოვა გამოყენება ოქსიდული კონცენტრატების ბაზაზე ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის (ემდ) წარმოების ნარჩენმა შლამებმაც (რუსთავი, საწარმოო გაერთიანება (სგ) „აზოტი“), რომლებიც ბევრად მცირე რაოდენობითაა კულსაცავებში (185-190 ათასი ტ) [2], ვიდრე მადნების გამდიდრების ნარჩენები, თუმცა 2-3-ჯერ უფრო მდიდარია მანგანუმით. ეს შლამები მანგანუმის შემცველობის (25-30%) მიხედვით არ ჩამოუვარდება ჭიათურა-საჩხერის აუზის მანგანუმის ჟანგულ მადნებს [3]. დროთა განმავლობაში კი, სავარაუდოა, კიდევ უფრო მიუახლოვდეს მათ ნივთიერი შედგენილობითაც კლიმატური პირობების ზეგავლენით. შლამები, ერთი მხრივ, რჩება აუთვისებელი როგორც მანგანუმის რენტაბელური ნედლეული, მეორე მხრივ, აბინძურებს გარემოს ( $MnSO_4$  ჩაირეცხება ნიადაგში, წვრილდისპერსული შლამი ამტკვრიანებს მიმდებარე ტერიტორიას) და ქმნის ეკოლოგიურ პრობლემებს.

ემდ-ს წარმოების ნარჩენ შლამებში მანგანუმი წარმოდგენილია მანგანუმის სულფატისა და ოქსიდების  $Mn(II, III, IV)$  სახით. როგორც მოსალოდნელი იყო,  $MnSO_4$ -ის შემცველობა კულსაცავებში განთავსებულ შლამებში სულ უფრო მცირდება, რაც დრო გადის მათი დასაწყობებიდან, შესაბამისად, იზრდება მათში ოქსიდების კონცენტრაცია. მაგალითად, 2000 წელს კულსაცავიდან აღებული შლამის სინჯში სამჯერ დაბალია  $MnSO_4$ -ის შემცველობა და ამდენჯერვე მეტია  $MnO_2$ -ისა, ვიდრე 1988 წელს იყო.

მანგანუმის მადნების გამდიდრების ნარჩენებთან შედარებით, შლამების უტილიზაციის პერსპექტივები გაცილებით დიდია, რასაც ადასტურებს არა ერთი კვლევა ემდ-ს წარმოების ნარჩენი შლამების გადამუშავების შესახებ [4-10]. ყველა მათგანში შლამების გამოტუტვისათვის სარეაქციო არედ გამოყენებულია გოგირდმჟავას წყალხსნარი, მანგანუმის დიოქსიდის აღმდგენად კი – სხვადასხვა ნივთიერება: გოგირდი, გოგირდოვანი აირი, რკინის ბურბუშელა ან ნაქლიბი,  $FeSO_4$ .

ლითონური მანგანუმის თუ მანგანუმის ნაერთების წარმოებისათვის საჭირო კონდიციის (სისუფთავე, კონცენტრაცია) ხსნარების მისაღებად აუცილებელია შლამების გამოტუტვის შედეგად მიღებული  $MnSO_4$ -ის ხსნარის გაწმენდა მინარევი იონებისაგან. რკინის (0) ან  $FeSO_4$ -ის გამოყენებით შლამების გამოტუტვისას მანგანუმის სულფატის ხსნარების გაწმენდას მინარევი იონებისაგან ჩვეულებრივ ახორციელებენ განეიტრალებით კირის რძის გამოყენებით ან იაროზიტ-პროცესით. თუმცა მანგანუმის სულფატის სუფთა ხსნარების მიღება ამ პროცესების რეალიზაციისას ვერ ხერხდება; იქმნება ტექნოლოგიური ხასიათის სირთულეებიც: იჭვდება საკომუნიკაციო ხაზები, სუსპენზიის გაფილტვრის სიჩქარე დაბალია, ადვილი აქვს ძირითადი ხსნარის დანაკარგებს და დამხმარე მასალების გაზრდილ ხარჯებს.

შლამების გადამუშავების ტექნოლოგიური და ეკონომიკური მაჩვენებლები მნიშვნელოვნად უმჯობესდება  $MnSO_4$ -ის გოგირდმჟავიანი ხსნარების გასანიეიტრალებლად ჭიათურის გამამდიდრებელი ფაბრიკის დაბალხარისხიანი გვერდითი პროდუქტის - მანგანუმის აგლოკონცენტრატის გამოყენებისას [10]. შედეგები განპირობებულია ამ უკანასკნელის თვისებებით:

– აგლოკონცენტრატი მანგანუმის კარბონატული კონცენტრატია; მისი გამოყენებით ხსნარების განეიტრალებისას ხსნარები მდიდრდება მანგანუმით (II), ხოლო მიღებულ სუსპენზიაში მყარი ფაზის სტრუქტურული შედგენილობა უზრუნველყოფს გაფილტვრას მაღალი სიჩქარით და თხევადი ფაზის გამოყოფას მინიმალური დანაკარგებით;

– მაღალია აგლოკონცენტრატის ტუტეანობა, რის გამოც მისი, როგორც ნეიტრალიზატორის ხარჯი დაბალია;

– აგლოკონცენტრატი არის იაფფასიანი ნედლეული.

აგლოკონცენტრატით  $MnSO_4$ -ის მჟავური ხსნარების განეიტრალება  $pH=5$ -მდე უზრუნველყოფს ხსნარების გაწმენდას  $Fe(III)$ -ის,  $Cu(II)$ -ის,  $Co(II)$ -ის იონებისაგან, რაც აიხსნება მათი თანადალექვით განეიტრალებისას წარმოქმნილ რკინის (III) ჰიდროქსიდთან.

შლამებში მანგანუმის (IV) ოქსიდის აღსადგენად  $FeSO_4$ -ის გამოყენებას თან ახლავს ტექნოლოგიური ხასიათის სირთულეებიც. კერძოდ, რკინის (III) სულფატის მაღალი კონცენტრაციის პირობებში წარმოიქმნება ბლანტი სუსპენზიები, რაც განაპირობებს  $MnSO_4$ -ის დიდ დანაკარგებს გაფილტვრისას. ამის გამო განეიტრალების პროცესის ჩატარება მიზანშეწონილია  $Fe(III)$ -ის განზავებულ ხსნარებში, რაც, თავის მხრივ, ზრდის ტექნოლოგიური ნაკადების მოცულობებს და საბოლოო პროდუქტის თვითღირებულებასაც, შესაბამისად. მეორე მხრივ, შლამების გადამუშავებას აძვირებს ტექნიკური რკინის (II) სულფატის გამოყენებაც. ბევრად რენტაბელურია შლამების გადამუშავების ტექნოლოგიურ სქემაში  $FeSO_4$ -ის მიღების კვანძის ჩართვა რკინისა და გოგირდმჟავასაგან.

წინამდებარე ნაშრომის მიზანი იყო ემდ-ს წარმოების ნარჩენი მანგანუმიანი შლამების გადამუშავების რაციონალური სქემის შემუშავება ზემოთ აღნიშნული ხარვეზების გათვალისწინებით. სამუშაოს შესრულებისას ნაწილობრივ ვისარგებლეთ ადრე მიღებული შედეგებით შლამების გამოტუტვისას  $FeSO_4$ -ის გამოყენებით [10].

კვლევებისათვის გამოყენებული იყო მანგანუმიანი შლამის ნიმუში, რომელიც აღებულ იქნა 2000 წელს სვ „აზოტი“-ს შლამების საცავიდან. შლამის ჰაერზე გამომშრალი საშუალო სინჯი შეიცავდა (%):  $MnO_2$  – 18,5;  $MnSO_4$  – 6,97;  $MnO$  – 14,66;  $Mn_2O_3$  – 3,70;  $CaSO_4$  – 14,40;  $SiO_2$  – 18,28;  $MgSO_4$  – 6,50;  $BaSO_4$  – 4,77;  $Al_2O_3$  – 3,05;  $Fe_2O_3$  – 2,10 და სხვას ~7,0. შლამის სასაქონლო ტენმა შეადგინა 25,8%.

შლამების გადამუშავების სქემაში გათვალისწინებულ იქნა შემდეგი ძირითადი ოპერაციების ჩართვა: რკინის (II) სულფატის მიღება თუჯის ჯართისა და გოგირდმჟავასაგან; მიღებული მჟავა ხსნარით შლამის ერთი ნაწილის გამოტუტვა; მანგანუმის დიოქსიდით რკინის(II) დაჟანგვის შედეგად წარმოქმნილი  $Fe(III)$ -ის აღდგენა თუჯის ჯართით; მიღებული ხსნარით შლამის მეორე ნაწილის გამოტუტვა მაღალ ტემპერატურაზე ( $T > 423^{\circ}K$ ); ავტოკლაკური მჟავა ხსნარის განეიტრალება მანგანუმის აგლოკონცენტრატით.

რკინის (II) სულფატის მისაღებ ნედლეულად შეირჩა ხმარებიდან გამოსული საყოფაცხოვრებო რადიატორი, რომლისგანაც დამზადდა ნაქლიბი ნაწილაკების სიმსხოთი არა უმეტეს 1 მმ-ისა. ნაქლიბის ხვედრითი ზედაპირის ფართი იყო 6,48 მ<sup>2</sup>/კგ, ხოლო ქიმიური შედგენილობა (%):  $Fe(0)$  – 89,67;  $Fe(III)$  – 0,48;  $Mn(II)$  – 1,34; დანარჩენი (C, S, P, მინადული) – 8,26.

$FeSO_4$ -ით  $MnO_2$ -ის აღდგენის სიჩქარე გოგირდმჟავა ხსნარებში, რომელიც გამოისახება განტოლებით



შესწავლილია [11]-ში და ნაჩვენებია, რომ ზომიერად განვითარებული ტურბულენტობის პირობებში ( $Re \approx 1 \div 6 \cdot 10^4$ ) რეაქცია მიმდინარეობს დიფუზურად და ხასიათდება პირველი რივის კინეტიკური განტოლებით. ეს რეაქცია კარგადაა ცნობილი, თუმცა მის გამოყენებას ზღუდავს  $Fe(III)$ -იონების თავისებურებები, რომლებიც ახასიათებს მის მაღალკონცენტრირებულ ხსნარებს.

რკინის (III) იონების ერთ-ერთი დამახასიათებელი თვისება წყალხსნარებში არის ჰიდროლიზი და ამის შედეგად სხვადასხვა კომპლექს-იონების წარმოქმნის უნარი. დადგენილია [12], რომ  $pH=2 \div 3$ -ის დროსაც კი ჰიდროლიზის ხარისხი მაღალია და ისეთი ხსნარის მიღება, რომელიც  $Fe(III)$ -ს შეიცავს მთლიანად ღია წითელი ფერის ჰექსაჰელო-იონის  $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$  სახით, შესაძლებელია მხოლოდ 0-ის ტოლი  $pH$ -ის მნიშვნელობისას.  $pH$ -ის გაზრდისას 2-3-ზე ზემოთ წარმოიქმნება ორსართულიანზე უფრო კონდენსირებული ნაერთი, სისტემა ძალიან ნელა უახლოვდება წონასწორობას და მალე წარმოიქმნება გელი. ეს სურათი პრაქტიკაში საკმაოდ ცნობილია და იგი დიდ სიძნელეებს უქმნის რკინის (III) იონების შემცველ სისტემებს, განსაკუთრებით ტექნოლოგიურ პროცესებში. ამ მოვლენას ადვილი აქვს ჰიდრომეტალურგიაშიც, კერძოდ, ავტოკლაკურ სქემებში.  $Fe_2O_3 - SO_3 - H_2O$  სისტემის წონასწორობის მდგომარეობის შესწავლით დადგინდა, რომ სულფატურ ხსნარებში რკინის (III) აქვოკომპლექსების

ჰიდროლიზური გარდაქმნები მიმდინარეობს მხოლოდ დაბალი ტემპერატურების ( $t < 100^{\circ}\text{C}$ ) დროს.  $373^{\circ}\text{K}$ -ზე ზემოთ ამ რეაქციების წონასწორული მდგომარეობები ძლიერ ირღვევა და ზომიერად მჟავეურ არეებშიც ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{SO}_4} \sim 25$  გ/ლ) კი ადგილი აქვს  $\text{Fe(III)}$ -იონების ჰიდროლიზს. წარმოქმნილი მყარი ფაზის შედგენილობა  $453^{\circ}\text{K}$ -მდე შეესაბამება გიოტიტს ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  $453^{\circ}\text{K}$ -ზე ზევით – ჰემატიტს ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [13].

მჟავეურ არეებში მაღალ ტემპერატურაზე რკინის (III)-იონებისათვის დამახასიათებელი ჰიდროლიზი იძლევა საშუალებას  $\text{FeSO}_4$ -ის მაღალკონცენტრირებული ხსნარებით შლამების გამოტუტვისას მიღებული იქნეს რკინის (III)-იონებისაგან სუფთა ხსნარები.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -ის მაღალი კონცენტრაციების უარყოფითი გავლენის თავიდან ასაცილებლად, შლამების  $\text{FeSO}_4$ -ით გამოტუტვის სქემას დაემატა  $\text{Fe(III)}$ -იონების აღდგენის პროცესი რკინის ნაქლიბის გამოყენებით.

$\text{Fe(III)}$ -იონების რკინით (თუჯით) აღდგენის კინეტიკა შესწავლილი იქნა გოგირდმჟავას განზავებულ ხსნარებში [14] და დადგენილი იქნა, რომ რეაქცია



მსგავსად (1) რეაქციისა, მიმდინარეობს დიფუზურად ხსნარის დინების მდგრად ტურბულენტურ რეჟიმში და აღიწერება პირველი რიგის განტოლებით რკინის (III) სულფატის მიმართ. ეს კანონზომიერებები დადასტურდა შემოწმებით პროცესის მოდელირებისას მსხვილლაბორატორიულ მასშტაბში [15].

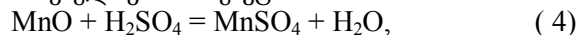
როგორც ცნობილია [16], დიფუზური პროცესებისათვის მსგავსების კრიტერიალური განტოლება

$$\text{Sh} = 25 + 2,5\text{Re}^{0,65} \quad (3)$$

ერთმანეთთან აკავშირებს დიფუზური მასაცვლისა და მორევის ინტენსივობებს და იძლევა რეაქციების კინეტიკური თავისებურებების აღწარმოების საშუალებას ნებისმიერ მასშტაბში. კრიტერიალური დამოკიდებულების (3) საფუძველზე შესაბამისი გათვლებით ირკვევა, რომ სამრეწველო აპარატებშიც, ხსნარის მორევის მაღალი ინტენსივობით ( $\text{Re} \approx 0,2 \div 2,7 \cdot 10^6$ ), რეაქცია (1) მიმდინარეობს დიფუზიური დამუხრუჭებით.

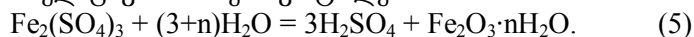
ამგვარად, გამოტუტვა ორივე ტემპერატურულ რეჟიმში უნდა ჩატარდეს ხსნარების ინტენსიური შერევის რეაქტორებში.

ზემოთ აღწერილი ქიმიური გარდაქმნების გარდა, შლამების გამოტუტვისას ადგილი აქვს სხვა ურთიერთქმედებებსაც. მათგან მნიშვნელოვანია რეაქცია



რომელიც ეგზოთერმულად მიმდინარეობს. შლამში  $\text{MnO}$ -ს შემცველობა (14,66%) საკმარისია არეს ტემპერატურის შესაცვლელად  $4-6^{\circ}\text{K}$ -ით საშუალო და მეტი სიმკვრივის სუსპენზიებში, როცა მყარი:თხევადი  $> 1:20$ .

აღსანიშნავია მაღალტემპერატურული გამოტუტვისას მიმდინარე რკინის (III) სულფატის ჰიდროლიზის რეაქციაც, რომელიც გამოისახება განტოლებით



$n$  დამოკიდებულია გამოტუტვის ტემპერატურაზე. იგი მით მცირეა, რაც უფრო მაღალია ჰიდროლიზის ტემპერატურა.

შლამის გამოტუტვის დროს მიმდინარე სხვა რეაქციები რაიმე არსებით გავლენას ვერ ახდენენ გამოტუტვის შედეგებზე.

საბოლოოდ, (1) და (2) რეაქციების კინეტიკური კანონზომიერებების ანალიზის საფუძველზე რენტაბელურად იქნა მიჩნეული ემდ-ის ნარჩენი შლამების ორ ნაწილად, I და II სტადიებზე გამოტუტვა. ერთი ნაწილი, დაახლოებით 40%, გამოიტუტება დაბალ ტემპერატურებზე ( $T=293-303^{\circ}\text{K}$ ) რკინის (0) ნაქლიბის თანაობისას გოგირდმჟავა არეში, რაც ნიშნავს, რომ ერთ აპარატში განხორციელდება (1) და (2) ქიმიური გარდაქმნები და აგრეთვე რკინის გოგირდმჟავასთან ურთიერთქმედება



ეს რეაქცია დიდი ხანია გამოიყენება წარმოებაში რკინის აჯასპის ( $\text{FeSO}_4$ ) მისაღებად. იგი აქტიურად მიმდინარეობს განზავებულ გოგირდმჟავაში ოთახის ტემპერატურაზეც.

შლამის მეორე ნაწილი, 60%-მდე, დაემატება გამოტუტვის შედეგად მიღებულ სუსპენზიას, რომელიც შეიცავს რეგენერირებულ  $\text{FeSO}_4$ -ს, და გამოიტუტება  $433-443^{\circ}\text{K}$ -ზე. ახლად წარმოქმნილი რკინის (III) სულფატი განიცდის ჰიდროლიზს აღნიშნულ პირობებში და ტოვებს სარეაქციო არეს.

ლაბორატორიული კვლევების ჩასატარებლად გამოყენებული იქნა ჰიდრომეტალურგიული კვლევებისათვის რეკომენდებული სტანდარტული მოდელის 1 ლიტრიანი რეაქტორი [16], რომელიც აღიჭურვა სითხის მოძრაობის რეჟიმის მარეგულირებელი მოწყობილობით, და 1 ლიტრიანი ავტოკლავი მდგრადი ტურბულენტური რეჟიმით ( $Re \approx 18000$ ) [18]. ავტოკლავში სუსპენზია ცხელდებოდა გარედან, ელექტროლუმენის საშუალებით. ტემპერატურის რეგულირება ხდებოდა პოზიციური რეგულატორის (MCP 1-101) გამოყენებით, რომელიც უზრუნველყოფდა სარეაქციო არეში ტემპერატურის შენარჩუნებას  $\pm 2^{\circ}K$  საზღვრებში.

გამოტუტვის II სტადიაზე მიღებული  $MnSO_4$ -ის მჟავა ხსნარების განეიტრალება ჩატარდა სტანდარტული მოდელის 2 ლიტრიან ლაბორატორიულ რეაქტორში [16]. გამანეიტრალებლად გამოყენებული იქნა სასაქონლო მანგანუმის აგლოკონცენტრატი, დაწვრილმანებული  $5 \cdot 10^{-5}$  მ-მდე. იგი შეიცავს (%):  $Mn_{\Sigma}$  14,38;  $MnO_2$  2,55;  $SiO_2$  16,87;  $CaO$  9,83;  $Fe_2O_3$  1,91;  $BaO$  1,51;  $Al_2O_3$  2,4. აგლოკონცენტრატში ძირითადი მინერალია მანგანოკალციტი -  $MnCa(CO_3)_2$ .

გამოტუტვის I და II სტადიებისა და განეიტრალების ოპერაციების შეკრულ ციკლში ჩატარების შედეგად მიღებული მაჩვენებლები შეჯამებულია ცხრილში. დადგინდა, რომ მანგანუმის დიოქსიდის და რკინის(II,III)-იონების აღდგენის სიჩქარე უფრო მაღალია მოცემულ პირობებში ( $Re = 18000 - 21000$ ;  $H_2SO_4 = 18-21$  კგ/მ<sup>3</sup>), ვიდრე თუჯის დაჟანგვისა გოგირდმჟავათი. (1) და (2) რეაქციები მთავრდება I სტადიაზე 5100-5400 წმ-ის განმავლობაში, ხოლო რეაქცია (6) - მხოლოდ II სტადაზე. I სტადიის ბოლოს თუჯის დაჟანგვის ხარისხი არ აღემატება 65-70%-ს. ეს შედეგები აისახა პრინციპულ ტექნოლოგიურ სქემაზე, როცა გაფილტვრის ოპერაცია არ დაიგეგმა I სტადიის გამოტუტვის შემდეგ, მით უმეტეს, რომ შლამის და თუჯის ერთობლივი გამოტუტვის შედეგად მიღებული მყარი ფაზის გამოსავალი მაღალი არ არის.

შლამის და თუჯის ნაქლიბის ერთობლივი გამოტუტვის მაჩვენებლები შემოწმდა მსხვილლაბორატორიულ მასშტაბში. გამოტუტვის ჩასატარებლად გამოყენებული იქნა 40 ლიტრიანი რეაქტორი. იგი წარმოადგენს ცილინდრული ფორმის ჭურჭელს, აღჭურვილს ფრთიანი სარეველათი და 4 ამრეკლი ტინარით. მოძრევი მოწყობილობა უზრუნველყოფს სუსპენზიის ჰომოგენიზაციას რეაქტორის მთელს მოცულობაში. რეაქტორში სითხის ჰიდროდინამიკური მდგომარეობის დასახასიათებლად განისაზღვრა რეინოლდისის კრიტერიუმი [17],  $Re = 37230$ . გამოტუტვა ჩატარდა შემდეგი პარამეტრების პირობებში: ტემპერატურა  $300 \pm 3^{\circ}K$ , მყარი : თხევადი = 1 : 20,  $Re = 37230$ . შლამის თუჯის ნაქლიბთან ერთად გამოტუტვის სურათი წარმოდგენილია ნახაზზე 1. გამოტუტვის აღნიშნულ რეჟიმში 3000-4000 წმ-ის შემდეგ შლამიდან მანგანუმის(II) ამოწვლილვამ შეადგინა 99%, მყარი ფაზის გამოსავალმა - 45,4%. ამგვარად, მიღებული ტექნოლოგიური მაჩვენებლები ხასიათდება სრული იგივეობით ლაბორატორიულ მონაცემებთან მიმართებაში ჰიდროდინამიკური რეჟიმის გათვალისწინებით.

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე განისაზღვრა ძირითადი მასალების ხარჯვითი კოეფიციენტები 1 ტ შლამზე: თუჯის ჯართის - 0,17 ტ; გოგირდმჟავასი - 0,53 ტ; მანგანუმის აგლოკონცენტრატის - 0,11 ტ. შეირჩა შლამის გადამუშავების ცალკეული სტადიების ოპტიმალური პარამეტრები:

შლამის გამოტუტვის I სტადიისთვის -  $T = 298-303^{\circ}K$ ;  $Re \gg 10\ 000$ ;  $C_{H_2SO_4} = 18-21$  კგ/მ<sup>3</sup>; შლამი / თუჯი = 1/0,17(ტ)

შლამის გამოტუტვის II სტადიისთვის -  $T = 438-443^{\circ}K$ ;  $Re \gg 10\ 000$ ;  $C_{H_2SO_4} = 4-7$  კგ/მ<sup>3</sup>.

განეიტრალების სტადიისთვის -  $T = 353-358^{\circ}K$ ;  $pH = 5$ ; შლამი /მანგანუმის აგლოკონცენტრატი = 1/0,11 (ტ);  $t = 1800-2700$  წმ; მორევის ინტენსივობა - სუსტი ტურბულენტური.

ავტოკლავური გამოტუტვის მყარი ნარჩენებიდან შესაძლებელია რკინის (III) ოქსიდის ამოღება ფლოტაციით მისი პიგმენტად ან ღრუბლოვანი რკინის ნედლეულად გამოყენების მიზნით, ხოლო შლამებისა და აგლოკონცენტრატის ნარჩენების გამოყენება გარეცხვის შემდეგ - სილიკატურ მრეწველობაში.

საბოლოოდ, შესრულებული კვლევების საფუძველზე ნახ.2-ზე შემოთავაზებულია მანგანუმის ელექტროლიზური დიოქსიდის წარმოების ნარჩენი შლამების გადამუშავების პრინციპული ტექნოლოგიური სქემა.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Минеральные ресурсы Грузии и проблемы их рациональной разработки. АН Грузии. Тбилиси: Мецნიერება, 1991, с. 280.
2. საქართველოს სსრ სამრეწველო საწარმოებში წარმოქმნილი ეკოლოგიურად საშიში (ტოქსიკური) ნარჩენების კატალოგი. საქართველოს სსრ მინისტრთა საბჭოსთან არსებული რსსსგ „საქტოქსმეორეული გადაამუშავება“, თბილისი, 1990.
3. *Гавашели А.В.* Марганцовые руды Чиатура-Сачхерского бассейна. Тбилиси: Сабчота Сакартвело, 1969, с. 87.
4. *Пурцеладзе Б.Х., Джапаридзе Л.Н., Пурцеладзе Х.Г., Чкония Т.К., Шошиашвили Э.Н., Лекшвили К.А.* Реферативный сборник „Марганец“, Тбилиси, Груз НИИНТИ, 1986, 2(104), с.18-20.
5. *Чачанидзе И.П., Сванидзе М.Н., Раквиашвили Н.В., Чкония Т.К.* Реферативный сборник „Марганец“, Тбилиси, Груз НИИНТИ, 1987, 6(114), с. 18-21.
6. *ჭყონია თ., ჩახანიძე ი., რაქვიაშვილი ი., სვანიძე მ.* საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1993, № 1, ტ. 19, გვ. 62-65.
7. *აგლაძე თ., შენგელია ჯ., აგლაძე გ., კუპრავა დ., კალმახელიძე ნ.* მანგანუმის მადნებისა და მანგანუმის წარმოების ნარჩენი ღამების გადამამუშავების ხერხი. პატენტი. GE P 2000 2326 B.
8. *Печерская А.Г., Гедзь Н.М.* Горный журнал, 6, 1965, с. 64-65.
9. *აგლაძე თ., შენგელია ჯ., შალიაიანი ნ., დელიბაშვილი ს., ნიკიტინი ს., ყარაშვილი გ., კალმახელიძე ნ.* მანგანუმის დაბალხარისხოვანი მადნების ელექტროქიმიური გამოტუტვის ხერხი. პატენტი. GE P 374.
10. *დუნდუა რ., აღნიაშვილი გ.* საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 1999, № 1-2, ტ. 25, გვ. 151-154.
11. *Дундуа Р.Г., Доброхотов Г.Н.* Журнал прикладной химии, 1982, №8, с. 1831-1835.
12. *Доброхотов Г.Н.* Изв. вуз-ов, Цвет. Metallurgy, 1979, №3, с. 65-79.
13. *დუნდუა რ., გობეჩია გ., ბუთლიაშვილი ნ., უგრელიძე ქ.* საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2004, ტ. 30, № 3-4, გვ. 319-325.
14. *დუნდუა რ., გობეჩია გ., უგრელიძე ქ., ბუთლიაშვილი ნ.* საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2005, ტ. 31, №3-4, გვ. 344-348.
15. *Дундуа Р.Г., Белоцерковская Е.Г., Доброхотов Г.Н.* Способ определения гидродинамического (аэродинамического) состояния систем. /Ленинград. Горн. ин-т, - Л., 1987. – 8с.: ил. – Библиогр. 3 назв. – Рус. – Деп. в Груз НИИНТИ.
16. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. Т.3. Изд. „Мир“, М., 1969, с.585.
17. *Доброхотова Е.Г.* Изв. вуз-ов, Цветная металлургия, 1983, №1, с. 75-78.
18. *Вишневский Н.Е., Глуханов А.П., Ковалев И.С.* Аппаратура высокого давления с экранированным электродвигателем. М., Л., „Мир“, 1956, с.226.

## PROCESSING OF RESIDUE SILT OF ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE PRODUCTION

Rusudan Dundua, Giuli Gobechia, Nana Butliashvili

*Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

## SUMMARY

There has been developed a principal technological scheme of non-waste processing of manganese silts, that considers leaching of silt together with steel salvage by using sulfuric acid solutions, high-temperature hydrolysis and usage of manganese low-grade carbonate concentrate for getting pure manganese sulfate solutions from Fe(II,III)-ions by rationally using of materials.

## ПЕРЕРАБОТКА ОСТАТОЧНЫХ ШЛАМОВ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ МАРГАНЦА

Р.Г.Дундуа, Г.П.Гобечия, Л.С.Бутлиашвили

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

## РЕЗЮМЕ

Разработана принципиальная технологическая схема безотходной переработки марганцевых шламов, которая предусматривает выщелачивание шламов сернокислыми растворами вместе с чугуном скрапом, применение высокотемпературного гидролиза и марганцевых низкосортных карбонатных концентратов для получения растворов сульфата марганца, чистых от Fe(II,III)-ионов, и рациональное использование материалов.

**მაღალმოლეულური ვისკოზის ღებვის შესაძლებლობების კვლევა**

მაია შარაბიძე, თამარ მოსეშვილი, ელენე გამყრელიძე  
 ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ქიმიური საფეიქრო ბოჭკოვანი მასალების წარმოებისა და მოხმარების უახლოეს ათწლეულებში ვისკოზური ბოჭკო კვლავინდებურად ლიდერთა შორის იქნება. ინტერესი ამ ბოჭკოვანი მასალისადმი არ ნელდება. მას მრავალი დადებითი ფიზიკურ-მექანიკური და სამომხმარებლო თვისება გააჩნია, რაც მნიშვნელოვნად ზრდის და აფართოებს მისი გამოყენების არეალს. ამიტომ კვლევები ვისკოზური ბოჭკოს წარმოების, მოდიფიცირების და შემდგომში მისი კოლორირების მიმართულებით კვლავინდებურად აქტუალურია.

სამუშაოს მიზანი იყო მაღალმოლეულური ვისკოზური ბოჭკოს - სიბლონისაგან ფორმირებული ქსოვილის ღებვის თავისებურებების კვლევა. ცნობილია, რომ ვისკოზის ბოჭკოსაგან დამზადებული ქსოვილების ღებვა გარკვეულ სიძნელებთან არის დაკავშირებული. ეს იმით არის განპირობებული, რომ ტრადიციული მეთოდით ვისკოზური ბოჭკოს ფორმირებისას, მის ზედაპირზე წარმოიქმნება ორიენტირებული შრე, ე.წ. "პერანგი", რომელიც აფერხებს საღებარის მოლეკულების ბოჭკოს სიღრმეში დიფუზიის პროცესს.

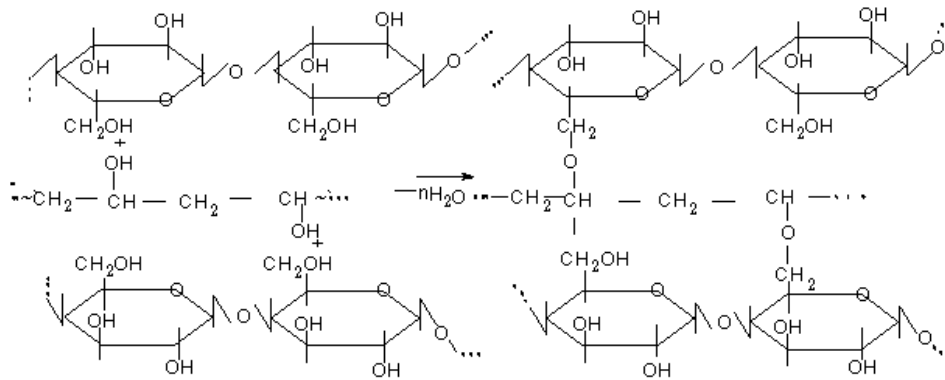
კვლევა ჩატარდა სიბლონის უგრეხი ნართისაგან მიღებულ ქსოვილზე. უგრეხი ნართი თავისი არსით წარმოადგენს ბოჭკოვან საკომპოზიტის მასალას, რომელშიც პარალელურად განლაგებული ბოჭკოები გრეხვის ნაცვლად ერთმანეთთან დაკავშირებულია ადჰეზიით. ჩვენს შემთხვევაში შემწვებავ მასალად გამოყენებული იყო ბოჭკოვანი ფორმის წყალში ხსნადი პოლივინილური სპირტი (პვს), რომელიც სიბლონის ბოჭკოებს ემატებოდა 12%-ის ოდენობით. აღსანიშნავია ისიც, რომ პვს დროებით შემწვებავ ფუნქციას ასრულებს, ვინაიდან ქსოვილების გამოყვანის პროცესში პვს გამოირეცხება მისი სტრუქტურიდან და მზა ქსოვილში რჩება მხოლოდ პარალელურად განლაგებული ბოჭკოების კონები.

ჩვენ დავინტერესდით აღნიშნული ექსპერიმენტული ქსოვილის ღებვის უნარით. ღებვა ვაწარმოეთ პერიოდული ხერხით მწვანე და წითელი საღებრით (%-) $0^{\circ}\text{C}$ -ზე 40 წთ-ის განმავლობაში. ღებვის შემდეგ ბოჭკოს მიერ სამღებრო ხსნარიდან საღებრის ამოკრება განისაზღვრა აბაზანაში ნარჩენის კოლორიმეტრირების გზით. ცხრილში 1 მოცემულია ვისკოზისა და სიბლონის ქსოვილების ღებვის მახასიათებლები.

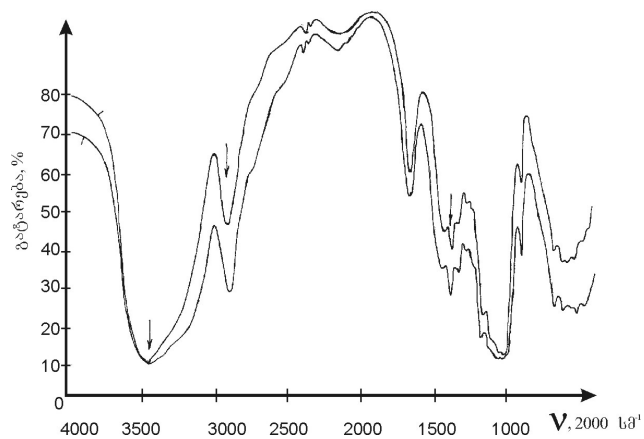
**ცხრილი 1.** ვისკოზისა (I) და სიბლონის (II) ქსოვილების ღებვის მახასიათებლები

საღებარი	საღებრის ამოკრება, %		საღებრის ფიქსაციის ხარისხი		სიკაშკაშე, L		გაჯერებულობა, S		ფერთა ტონი, T	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
მწვანე	13.8	33.45	67.8	88.0	60.3	53.3	29.9	39.5	287.8	294
წითელი	38.3	64.2	30.8	51.0	53.7	55.5	56.9	58.1	320	323.1

აღმოჩნდა, რომ სიბლონის ბოჭკოს მიერ საღებრის ამოკრება მნიშვნელოვნად აღემატება ვისკოზის მიერ საღებრის ამოკრების ხარისხს. მასთან, ბოჭკოზე საღებრის ფიქსაციის ხარისხიც განსხვავებულია და სიბლონისათვის იგი უფრო მაღალია. საგულისხმოა ისიც, რომ შედეგილი სიბლონის კოლორიმეტრული მახასიათებლებიც უკეთესია. ეს იმას ნიშნავს, რომ სიბლონის ბოჭკო უკეთესად იღებება. ამის მიზეზი შეიძლება იყოს ის, რომ ბოჭკოზე დარჩენილი ადჰეზივი პვს გარკვეულ ქიმიურ ურთიერთქმედებაში შედის სიბლონის ბოჭკოსთან, რის შედეგადაც მოდიფიცირებულ ბოჭკოზე ჩნდება საღებრის მოლეკულების მიერთებისათვის საჭირო აქტიური ცენტრები პვს-ში შემაჯავლი ჯგუფების სახით. ჩვენს მიერ შემოთავაზებული ქიმიური ურთიერთქმედება სქემატურად შესაძლოა გამოისახოს შემდეგი სახით:



პვს-ის მეშვეობით საღებრის მოლეკულების შეკავშირების ვერსია შემოწმდა ინფრაწითელი სპექტროსკოპული კვლევის მეთოდების შედეგების გაანალიზებით. ქიმიური ურთიერთქმედების მოსაზრების დამადასტურებლად შეგვიძლია მივიჩნიოთ ვისკოზისა და სიბლონის იწ გამოსხივების შთანთქმის სპექტრების ანალიზის შედეგები. კერძოდ, 1427,14 სმ<sup>-1</sup> შთანთქმის ზოლი ახასიათებს -CH<sub>2</sub>O ჯგუფში CH<sub>2</sub>-ის დეფორმაციულ რხევას 2900 სმ<sup>-1</sup> კი ვალენტურ რხევას. როგორც ნახ.1-დან ჩანს, აღნიშნული შთანთქმის ზოლების ინტენსივობა სიბლონის სპექტრში ნაკლებია, ვიდრე ვისკოზის იწ სპექტრში. ეს იმაზე მიუთითებს, რომ სიბლონში შეზღუდულია CH<sub>2</sub>-ის ჯგუფის როგორც ვალენტური, ასევე დეფორმაციული რხევის თავისუფლება და ეს როგორც ჩანს, გამოწვეულია სიბლონის პვს-თან ურთიერთქმედებით, რაც სწორედ აღნიშნულ CH<sub>2</sub> ჯგუფთან დაკავშირებული ჰიდროქსილის ჯგუფით ხორციელდება. პვს-თან -CH<sub>2</sub>-O- ბმით დაკავშირებული CH-ის დეფორმაცია კი - თავისუფალი CH<sub>2</sub>-ჯგუფის დეფორმაციაზე ნაკლებია. რაც შეეხება 3440-3450 სმ<sup>-1</sup> შთანთქმის ზოლის ინტენსივობას, ცნობილია, რომ იგი ახასიათებს წყალბადური ბმებით დაკავშირებული ჰიდროქსილის - ჯგუფების ვალენტურ რხევას. სიბლონსა და პვს-ს შორის ურთიერთქმედება, ჩვენს მიერ გამოტყმული ვარაუდის სისწორის შემთხვევაში აღნიშნული შთანთქმის ზოლის ინტენსივობა უნდა შემცირებულიყო, ვინაიდან როგორც უკვე აღვნიშნეთ, სიბლონსა და პვს-ს შორის ურთიერთქმედება სიბლონის -OH ის ხარჯზე ხორციელდება. სპექტრების შედარებისას კი ჩანს, რომ -OH ჯგუფების რაოდენობა პრაქტიკულად უცვლელია. ვფიქრობთ, ამის მიზეზია ის, რომ სიბლონსა და პვს-ს შორის ურთიერთქმედებისას პვს-ის შემადგენლობაში შემავალი ყველა მიმდევრობითი -OH- ჯგუფი არ შედის ურთიერთქმედებაში ბოჭკოსთან. ამის მიზეზი პოლიმერების სტერიული ურთიერთშეთავსებადობაა. შედეგად, სიბლონის შემადგენლობიდან -OH ჯგუფების დანაკარგის კომპენსირება პვს-ის ჯაჭვში სიბლონთან შემაკავშირებელ ჯგუფებს შორის განლაგებული თავისუფალი -OH ჯგუფების ხარჯზე ხდება. საბოლოო ჯამში კი ჰიდროქსილის ჯგუფების საერთო რაოდენობა და აქედან გამომდინარე იწ გამოსხივების სპექტრზე შესაბამისი შთანთქმის ზოლის ინტენსივობა უცვლელია.



ნახ. 1. იწ-გამოსხივების შთანთქმის სპექტრები: 1 – ვისკოზა, 2 – სიბლონი

ამრიგად, ჩატარებული კვლევების შედეგების ანალიზის საფუძველზე შეგვიძლია აღვნიშნოთ, რომ სიბლონის ბოჭკოს ღებვის უნარიანობის გაუმჯობესება დაკავშირებულია ნართის ფორმირებისას მასში პეს-ის შეტანასთან. კერძოდ, ქსოვილის ფორმირების შემდეგ ბოჭკოს სტრუქტურაში პეს-ის მცირე რაოდენობა რჩება, რომელსაც შემდგომში საღებრის მოლეკულებთან ურთიერთქმედება და საღებრის მოლეკულების დამატებითი რაოდენობის მიერთება შეუძლია.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Мосешвили Т.В.* Особенности структуры и физико-механических свойств ткани, выработанной из бескруточной пряжи. Национальная академия наук Азербайджана. «Сборник известий». Гянджа. 2007, №25, с. 27-30.
2. *Кричевский Г.Е.* Химическая технология текстильных материалов. Москва. 2001, т.2, 640 с.
3. *Кричевского Г.Е.* Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов. Москва, 1995, 380 с.
4. *Елит А.* Прикладная ИК-спектроскопия. Москва, 1982, 560 с.
5. *Кричевского Г.Е.* Методы исследования в текстильной химии. Москва: «Легпромбытиздат». 1993, 400 с.

### RESEARCH OF POSSIBILITIES OF DYEING HIGH MODULE VISCOSE FIBERS

Maia Sharabidze, Tamar Moseshvili, Elene Gamkrelidze  
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

### SUMMARY

The twistless yarn is a fibrous composite, in which parallel located fibres are glued among themselves by polyvinyl alcohol (PVA). The adhesive substance is washed away from the fabric after finishing. The complexes of parallel fibres are in the structure of fabrics instead of a twist yarn as a result.. The cross-linking bonds are formed between the primary hydroxyl of siblon and the free hydroxyl groups of PVA during of their interaction. Colourability of a siblon fibres significantly improve. By method of IR-spectroscopy established that the reason of it is possible chemical modification of siblon by PVA. It creates the additional active centers on a fibre for connection of molecules of dyes.

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ КРАШЕНИЯ СИБЛОНА

М.Р.Шарабидзе, Т.В.Мосешвили, Е.А.Гамкrelидзе  
Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели

### РЕЗЮМЕ

Бескруточная пряжа это волокнистый композит, в которой параллельно расположенные волокна склеены между собой с помощью поливинилового спирта. После заключительной отделки суровой ткани клеящее вещество вымывается. При взаимодействии вискозных волокон с поливиниловым спиртом во время его активации образуются поперечные сшивные связи между первичным гидроксидом вискозы и свободными гидроксильными группами поливинилового спирта. Показано, что при крашении бескруточной сиблоновой пряжи и соответственно ткани, окрашиваемость волокна значительно улучшается. Методом ИК-спектроскопии установлено, что причиной этого является возможная химическая модификация сиблона адгезивом ПВС, что приводит к появлению дополнительных активных центров на волокне для присоединения молекул красителей.



## საყოფაცხოვრებო მოხმარების მიკროფილტრაციული მოწყობილობა სასმელი წყლის ბიოლოგიური გაუსნეპოვნებისთვის

რაულ გოცირიძე, ნინო მხეიძე, მერი ფიფაიშვილი, სვეტლანა მხეიძე

*ბათუმის შოთა რუსთაველის უნივერსიტეტის საინჟინრო-ტექნოლოგიური ფაკულტეტის  
მემბრანული ტექნოლოგიების სამეცნიერო-კვლევითი ინსტიტუტი*

ტექნოლოგიების სწრაფად განვითარებასთან ერთად თავი იჩინა სხვადასხვა ეკოლოგიურმა პრობლემამ. მათ შორის უმთავრესია სასმელი წყლის ხარისხი, მისი ბაქტერიოლოგიური და ქიმიური უვნებლობა.

მრავალწლიანი დაკვირვება გვიჩვენებს, რომ სასმელი წყლის გაჭუჭყიანების მაჩვენებლები იმდენად არსებითი და ხშირია, რომ მოსახლეობისთვის ცენტრალიზებული წყალმომარაგებით მიწოდებულ წყალს პირობითად თუ შეიძლება ვუწოდოთ სუფთა. წყალში ჭარბადაა შეწონილი ნაწილაკები (სილა და თიხები) და მათზე ასოცირებული მიკროორგანიზმებიც, მათ შორის ზოგჯერ ისეთი მძიმე დაავადებების გამომწვევი, როგორცაა დიარეა, ქოლერა, გასტროენტერიტი, ვირუსული ჰეპატიტი [1].

წყლის გაწმენდის ტრადიციული მეთოდები, რომლებსაც იყენებენ სათაო წყალგამწმენდ ნაგებობებში (კოაგულაცია, დალექვა, ქვიშაში გატარება) არ არის საკმარისი, რადგანაც ავადმყოფობის გამომწვევი ბაქტერიების და ვირუსების 5%-მდე მინც რჩება წყალში. მათი ინაქტივაციისთვის ხშირად ქლორირებისას ხმარობენ ქლორის ჭარბ დოზას, რაც არამარტო აუარესებს სასმელი წყლის სუნს და გემოს, არამედ იწვევს მის გაჭუჭყიანებას ქლორორგანული ნაერთებით, რომელთა მიღება ხანგძლივი დროის განმავლობაში იწვევს უმძიმეს ონკოლოგიურ დაავადებებს [2].

ოზონირება ქლორირებასთან შედარებით ნაკლებ მავნეა, თუმცა ოზონის ბაქტერიოციდული მოქმედება არ არის ხანგძლივი, რადგანაც ის არამდგრადია და სწრაფად იშლება, წყალმომარაგების სისტემის გავლის შემდეგ კი წყალი კვლავ ბინძურდება. ულტრაიისფერი სხივები ითვლება „რბილ“ მადეზინფიცირებელ საშუალებად, მაგრამ მათი აქტივობა დამოკიდებულია წყლის სიმღვრივეზე და სინისტეზე [3].

ცენტრალური წყალმომარაგების ქსელი მოძველებულია და ადგილი აქვს არამარტო წყლის დანაკარგს მასში ტრანსპორტირებისას, არამედ ხშირად მის მეორად დაბინძურებას. მიკრობიოლოგიურ დაბინძურებას იწვევს აგრეთვე სისტემაში ხშირი რემონტებით გამოწვეული წყლის მიწოდების წყვეტილობაც.

მოსახლეობა გამოსავალს პოულობს ე.წ. „ჩამოსხმული“ წყლის მოხმარებაში, რაც არ არის გამართლებული არც ეკონომიურად და არც ეკოლოგიურად, რადგანაც ხშირად მას კონსერვაციის მიზნით დამატებული აქვს ქიმიური ნაერთები.

მომხმარებელს ინტერნეტ-საიტებზე [4-10] სთავაზობენ სასმელი წყლის ფილტრებს, რომლებიც განსხვავდებიან ერთმანეთისგან, როგორც მოქმედების პრინციპით, ასევე კონსტრუქციული შესრულებით. ამ ფილტრებში წყლის გასასუფთავებლად ძირითადად ორი მეთოდია გამოყენებული- სორბციული და მემბრანული. პირველ შემთხვევაში სორბენტად გამოყენებულია აქტივირებული ნახშირბადი, აგრეთვე სხვადასხვა იონგაცვლითი ფისები. მემბრანული ფილტრაციის მეთოდით კი მემბრანა ასრულებს ერთგვარი მოლეკულური „საცერის“ ფუნქციას.

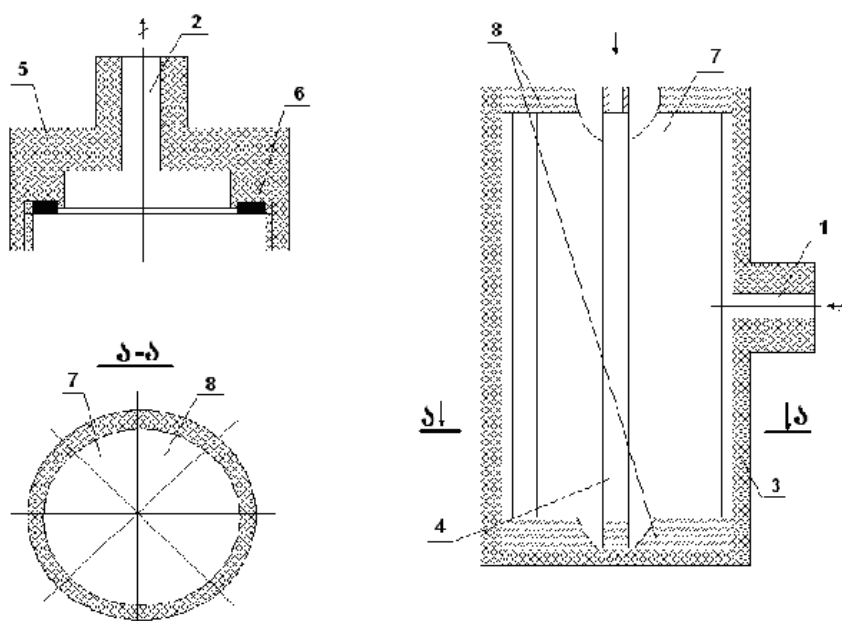
ფილტრაციული მოწყობილობების მრავალსაფეხურიან მოდულში ხშირად კომბინირებულია სორბციული და მემბრანული გაწმენდის მეთოდი. სორბციული მეთოდის უარყოფითი მხარეა ის, რომ ექსპლუატაციის გარკვეული პერიოდის შემდეგ სორბენტში ხდება გამჭუჭყიანების დაგროვება და მიკროორგანიზმების გამრავლება, რის შედეგად ადგილი აქვს გაფილტრული წყლის მეორად დაბინძურებას.

ჩვენს მიზანს წარმოადგენდა სასმელი წყლის საყოფაცხოვრებო მოხმარების ფილტრის შექმნა, რომელშიც მფილტრავ მასალად გამოყენებული იქნებოდა თერმულად და ქიმიურად მდგრადი, განსაზღვრული ფორის ზომების მიკროფილტრაციული მემბრანები.

მემბრანული მეთოდებიდან ავირჩიეთ მიკროფილტრაცია, რადგანაც მიკროფილტრაციით წყალს სცილდება ბაქტერიები, პარაზიტები და ცისტები (ის მიკროორგანიზმები, რომელთა ზომები აღემატება 0,1 მკმ-ს), ანუ ამ შემთხვევაში სასმელი წყლის გასუფთავება და გაუსუნებოვნება ხდება ქიმიური რეაგენტების გამოყენების გარეშე, ამასთან წყალში უცვლელად რჩება ადამიანის ორგანიზმისთვის აუცილებელი მინერალური ნაერთები და მიკროელემენტები [11-13].

მემბრანა მიკროფილტრული მოწყობილობისთვის (ნახაზი 1) დამზადდა საწარმოო პოლიმერის - ფთოროპლასტის (FF-4) საფუძველზე. მემბრანის ფორების ზომაა 0,11 მკმ, გოფირებული მემბრანის საშუალო ფართობი 0.03 მ<sup>2</sup>. სხვა პოლიმერებისგან განსხვავებით ფთოროპლასტი მდგრადია აქტიური ქლორის მიმართ. მისი ქიმიური მდგრადობა გაცილებით აღემატება სხვა ტიპის პლასტმასების, ლითონების, მინის, ემალების და სხვა სინთეზური მასალების მდგრადობას [14].

მნიშვნელოვანია, რომ ფთოროპლასტი ეკოლოგიურად სუფთა მასალაა და მისი გამოყენება დაშვებულია მედიცინასა და კვების მრეწველობაში. დადგენილია, რომ ფთოროპლასტი თავად არ წარმოადგენს საკვებს მიკროორგანიზმებისთვის და არ უწყობს ხელს მათ გამრავლებას.



ნახაზი 1. მიკროფილტრაციული მოწყობილობა. 1. წყლის შესასვლელი; 2. ფილტრატის გამოსასვლელი; 3. კორპუსი; 4. ფილტრატის არხი; 5. სახურავი; 6. რეზინის საფენი; 7. მემბრანა; 8. პარაფინი

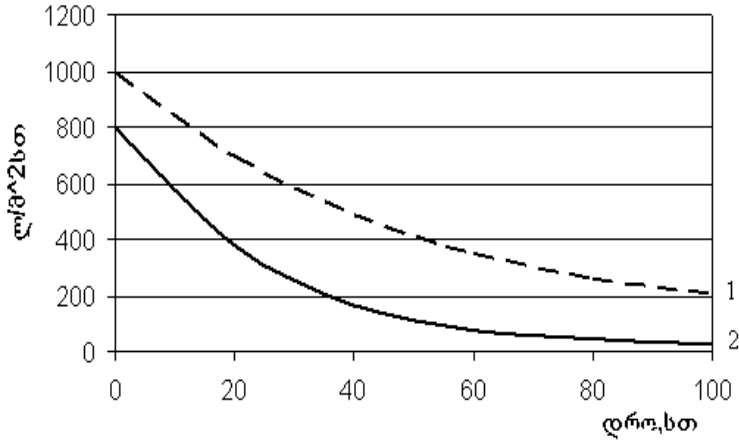
კვლევა ტარდებოდა სასმელ წყალზე, რომლის ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური და მიკრობიოლოგიური მაჩვენებლები განისაზღვრებოდა სტანდარტით დადგენილი მეთოდის მიხედვით [15].

ცხრილი 1. სასმელი წყლის ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური და მიკრობიოლოგიური მაჩვენებელი ფილტრაციამდე და ფილტრაციის შემდეგ

სიმღვრივე (მგ/ლ)		კოლი-ინდექსი	
ფილტრაციამდე	ფილტრაციის შემდეგ	ფილტრაციამდე	ფილტრაციის შემდეგ
0,25	0,00	240	<3
2,0	0,00	21	<3
2,0	0,00	>1100	3
2,0	0,00	460	<3
2,0	0,00	>1100	3
2,0	0,00	>1100	<3
0,75	0,00	<3	<3

ანალიზის შედეგებით შეიძლება დავასკვნათ, რომ სასმელი წყლის ფილტრაციის პროცესი ხასიათდება მნიშვნელოვანი ბაქტერიოციდული ეფექტით. ფილტრატში აღინიშნება როგორც ბაქტერიების საერთო რიცხვის, ასევე თერმოფილური კოლიფორმების შემცირება.

ცხრილიდან ჩანს, რომ გაუფილტრავი წყლის სიმღვრივე საკმაოდ მაღალია, რაც იწვევს მემბრანის წარმადობის სწრაფ შემცირებას. წყლიდან მექანიკური მინარევების მოსაშორებლად გამოვიყენეთ ბოჭკოს ფილტრიც (ფორების ზომა 5 მკმ). ფილტრაციის პროცესში მექანიკური ფილტრის ჩართვამ გაზარდა მიკროფილტრული მოწყობილობის წარმადობა (ნახაზი 2).



ნახაზი 2 მემბრანის წარმადობის ცვლილება სასმელი წყლის ფილტრაციისას.

1 - მექანიკური ფილტრის გამოყენების შემდეგ; 2 - მექანიკური ფილტრის გამოყენების გარეშე.

რეგენერაციისთვის ჰიპოქლორიტის და ფთორწყალბადმჟავის გამოყენებამ საშუალება მოგვცა ფილტრაციული მოწყობილობის დაშლის და მემბრანის შეცვლის გარეშე მიგველო ქიმიურად და ბიოლოგიურად სუფთა წყალი ისე, რომ მასში შერნარჩუნებული ყოფილიყო სასიცოცხლო ფიზიოლოგიური ფუნქციის მატარებელი მინერალური მარილები, რასაც შეიცავს სასმელი წყალი მის გაფილტვრამდე.

რეგენერაციის შესაძლებლობამ გაზარდა ფილტრაციული მოწყობილობის ფილტრრესურსი, ანუ ექსპლუატაციის ვადა, რაც უპირატესობას ანიჭებს მას სხვა ფილტრებთან შედარებით.

ცხრილი 2. გაფილტრული წყლის ხარისხის მაჩვენებლები

პარამეტრი	ერთეული	სახელმწიფო სტანდარტით	ანალიზის შედეგები
<b>საერთო მაჩვენებლები</b>			
	–	6,5-8,5	7,35
სუნი	ბალი	2	1
გემო	ბალი	2	1
სიხისტე	მგ.ეკვ/ლ	<7	0,67
მშრალი ნაშთი	მგ/ლ	1000	72.5
ფერადოვნება	გრადუსი	20	<5
საერთო ტუტთანობა	გ.ეკვ/ლ	,5-6,5	2.2
პერმანგანატული დამჟანგველობა	მგ/ლ	5	1,1
<b>მიკრობიოლოგია</b>			
კოლი-ინდექსი	ერთ/100მლ	3	<3
0 მიკრობთა საერთო რაოდენობა	100ერთ/1მლ	<100	21
1 სტაფილოკოკი	ერთ/100მლ	არ აღინიშნება	არ აღინიშნება
2 ენტეროვირუსი	ერთ/100მლ	არ აღინიშნება	არ აღინიშნება

ჩვენს მიერ შემუშავებული მემბრანები და ფილტრაცია-რეგენერაციის მეთოდი არსებითად ხელს შეუწყობს წყლის მიკროფილტრაციული მეთოდით გაწმენდის ტექნოლოგიის შემდგომ სრულყოფას და სასმელი წყლის ხარისხის გაუმჯობესებას.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. Загрязнение воды [http://www.zepternet.ru/pages/filter/o\\_vode/zagrazn-vody.htm](http://www.zepternet.ru/pages/filter/o_vode/zagrazn-vody.htm). 27.02.04
2. Водопроводная вода-польза и вред. <http://www.bestwater.ru/page/vodoprovodnaya-voda.html> 5.18.2008
3. Медриш Г.Л., Басин Д.А. Воздействие на воду УФ-лучами и фотолитическим озоном. //Водоснабжение и санитарная техника. 1990. №11. с 3-4
4. Очистка воды, фильтры очистки воды, станции очистки воды, удаление. [www.konversia.com/obog.htm](http://www.konversia.com/obog.htm)
5. Вода из-под крана [www.ecoflash.narod.ru/prensa\\_2.htm](http://www.ecoflash.narod.ru/prensa_2.htm)
6. Аква-Эталон>> О ВОДЕ [/www.aqua-etalon.com](http://www.aqua-etalon.com).
7. НПП „Технофильтр“ <http://www.techofilter.ru/tech-05.php>.
8. ЗАО НТУ „Владипор“ <http://www.Vladipor.ru/htm/partners.htm>.
9. ЗАО „Мембраны“ [www.membrany.ru/p\\_o\\_v.html](http://www.membrany.ru/p_o_v.html)
10. ООО НПП „БМТ“ <http://www.memb.by.ru/>.
11. Дытнерский Ю.И., Кочаров Р.Г. Некоторые проблемы теории и практики использования баромембранных процессов М. Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева, т 32, 1987. №6 с 7-14
12. Laine I. M., Vial D., Moulart P. Status after 10 years of operation -overview of UF technology today //Proc. of the conf. on membranes in drinking and Industrial Water Production (Paris, 3-6 October). - 2000. v.
13. Каталевский Е.Е., Егоров К.Н. Мембранные методы в технологии водоподготовки. IV Международный симпозиум „Экология человека и медико-биологическая безопасность населения“, 2-10 ноября 2008, Испания г. Бенидром.
14. Справочник по пластическим массам М.: “Химия” том 1 1975. с. 447
15. Государственные стандарты СССР. Вода питьевая. Методы анализа. М. 1976. 190 с.

**HOUSEHOLD MICROFILTRATION DEVICE FOR BIOLOGICAL DISINFECTION OF WATER**

Raul Gotsiridze, Nino Mkhaidze, Meri Pipaishvili, Svetlana Mkhaidze  
*Scientific Research Institute of Membrane Technology, Engineering-Technological Faculty, Batumi Shota Rustaveli State University*

**SUMMARY**

We have produced filtration device which may be used in domestic conditions for biological purification of drinking water. For the purpose of filtration we use microfiltration membrane separating insoluble colloid particles and microorganisms from drinking water. Use of fluoroplastic membranes provides long operation life of membranes because of their multiple regeneration. Our filtration device is notable for its compactness, selectiveness, simplicity of operation. Water filtered by our device is not only pure and of pleasant taste, but “healthy”, as the microelements needed for human’s organism are preserved there.

**БЫТОВОЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЕ УСТРОЙСТВО ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВОДЫ**

Р.Гоциридзе, Н.Мхеидзе, М.Пипаишвили, С.Мхеидзе  
*Научно-исследовательский институт мембранной технологии при инженерно-технологическом факультете Батумского Государственного университета им.Шота Руставели*

**РЕЗЮМЕ**

Нами изготовлено фильтрационное устройство, применение которого возможно в домашних условиях для биологической очистки питьевой воды. Для фильтрации воды использована микрофильтрационная мембрана, которая очищает питьевую воду от нерастворимых коллоидных и взвешенных частиц, а также от микроорганизмов. Использование нами фторопластной мембраны дает возможность продлить срок эксплуатации мембран благодаря их многократной регенерации. Изготовленное фильтрационное устройство отличается компактностью, селективностью, простотой эксплуатации. Профильтрованная в аппарате вода не только чиста и приятна на вкус, но и полезна, так как в ней сохранены жизненно необходимые для человеческого организма микроэлементы.

**სპილენძის კოლჩედანური ფლოტაციური კონცენტრატის დესულფურიზაცია  
ჟანგბადის ბარემოში**

ჯონდო გველესიანი, თინათინ ლეჟავა, მანანა მამფორია  
რაფიელ ავლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

ფერადი მეტალურგიის ძირითადი ნედლეულია სულფიდური წარმოშობის წიაღისეული. დღეისათვის მისი გადაშემაკების ძირითად მეთოდს წარმოადგენს კლასიკური პირომეტალურგია, რომელიც ახორციელებს სულფიდური კონცენტრატებიდან გოგირდის ამოწვას SO<sub>2</sub>-ის სახით. ნედლეულის გადაშემაკებისათვის, ეკონომიკური მოსაზრებიდან გამომდინარე, წარმოებებში ძირითადად გამოიყენება ჰაერის ჟანგბადი. ტექნიკური ჟანგბადი გამოიყენება მხოლოდ ჰაერში ჟანგბადის კონცენტრაციის გასაზრდელად [1-3].

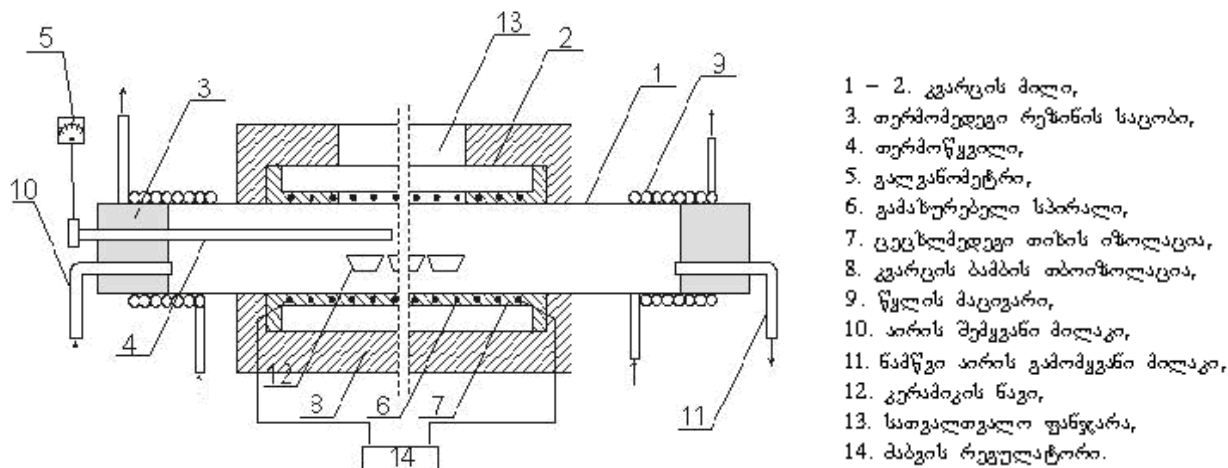
წინამდებარე პუბლიკაციაში წარმოდგენილია საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით მიმდინარე სამწლიანი პროექტის "სპილენძის სულფიდური კონცენტრატის გადაშემაკების ეფექტური პირომეტალურგიული ტექნოლოგიის დამუშავება" (გრანტი № GNSF/ST07/7-261) პირველი წლის კვლევის შედეგები. სტატიაში გამოთქმული ნებისმიერი აზრი ეკუთვნის ავტორთა ჯგუფს და შესაძლოა არ ასახავდეს საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის შეხედულებებს.

კვლევის ობიექტია საქართველოს სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატი, რომლის ელემენტური შედგენილობა (%) მოცემულია ცხრ. 1.

ცხრილი 1. სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის ელემენტური შედგენილობა

Cu	Fe	Zn	Na	K	Mg	Ca	Al	S	O	Si	H	C	Cd
16,48	24,375	3,60	0,37	0,166	0,24	0,50	0,21	30,16	17,349	4,67	0,48	0,24	1,16

დესულფურიზაციის პროცესის შესასწავლად გამოყენებულია კვარცის ორი ერთმანეთში კონცენტრულად განლაგებული მილისაგან დამზადებული ღუმელი (სურ.1), რომელსაც გააჩნია ფანჯარა ნიმუშზე ვიზუალური დაკვირვებისათვის გახურების პროცესში. ნიმუშები ღუმელში თავსდება ფანჯრის გასწვრივ კერამიკული ნაკვებით. ნიმუშების ზედაპირიდან ~5 მმ დაშორებით დაფიქსირებულია III-1 თერმოწყვილის შენადნობის ბოლო. ღუმელში ერთდროულად თავსდება ოთხი ნიმუში, რომელთა ამოღება წარმოებს შესაბამისი გრაფიკით. ამოღებისთანავე ნიმუშები თავსდება ექსიკატორში. ნიმუშები ექვემდებარება ქიმიურ და რენტგენოსტრუქტურულ ანალიზს, ნეიტრალურ და მჟავა გამოტუტვას 50 გ/ლ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ის ხსნარით რეჟიმში: t=75<sup>0</sup>C, T=1 სთ, ინტენსიური მორევის პირობებში.

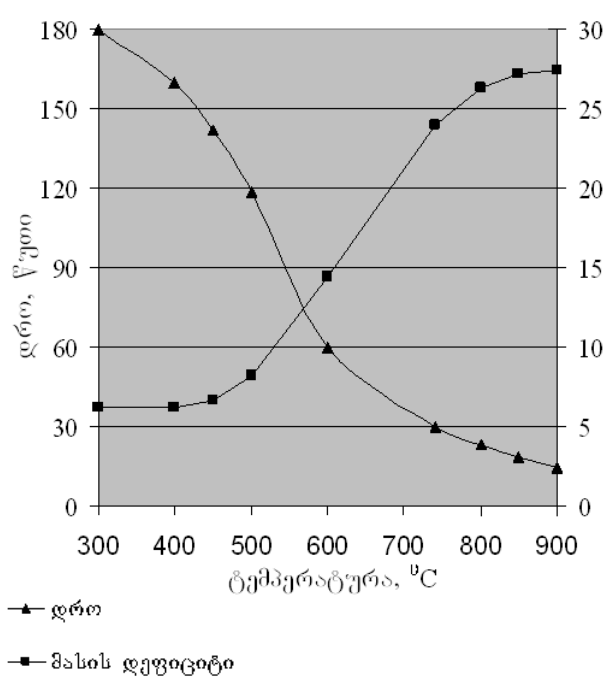


სურ. 1. კონცენტრატის თერმული დამუშავების ლაბორატორიული ღუმელის ესკიზი

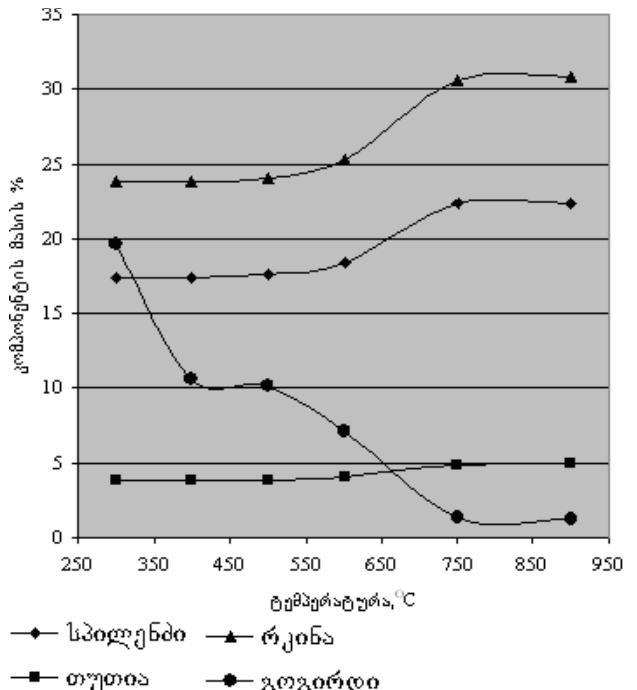
კონცენტრატის ტექნიკური ჟანგბადის გარემოში თერმული დამუშავების (300-900<sup>0</sup>C) კვლევის შედეგად განისაზღვრა:

- ნიმუშებში ფაზური წონასწორობის დასამყარებლად საჭირო დრო და ნიმუშის გამოწვივით გამოწვეული მასის დეფიციტი;
- კონცენტრატში არსებული გოგირდის ქცევა;
- ნამწვების ნეიტრალური და მჟავა გამოტუტვის შედეგად ლითონების (Cu, Zn, Fe) ხსნარში გადასვლის ხარისხი.

კონცენტრატის თერმული დამუშავების ტემპერატურის ზრდასთან ერთად ფაზური წონასწორობის დასამყარებლად საჭირო დრო მკვეთრად მცირდება, გამოწვის შედეგად წარმოქმნილი მასის დეფიციტი გამოწვეულია მხოლოდ მისი მეტალოიდური კომპონენტების მასის ცვლილებით. ამის შედეგად ნამწვში სტაბილური კომპონენტების კონცენტრაცია იზრდება (სურ.2, 3).



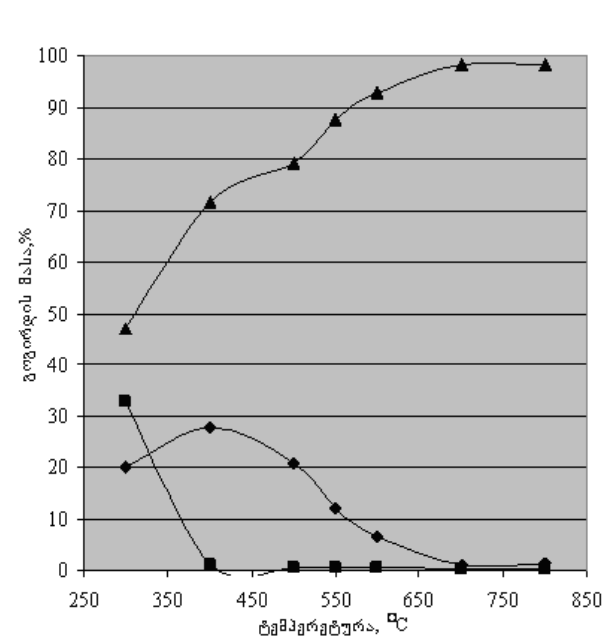
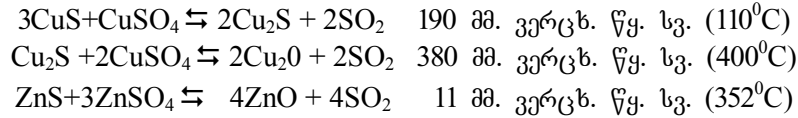
სურ. 2. ნიმუშებში ფაზური წონასწორობის დასამყარებლად საჭირო დროის და ნამწვების მასის დეფიციტის დამოკიდებულება გამოწვის ტემპერატურაზე



სურ. 3. ნამწვში კომპონენტის მასური წილის დამოკიდებულება გამოწვის ტემპერატურაზე.

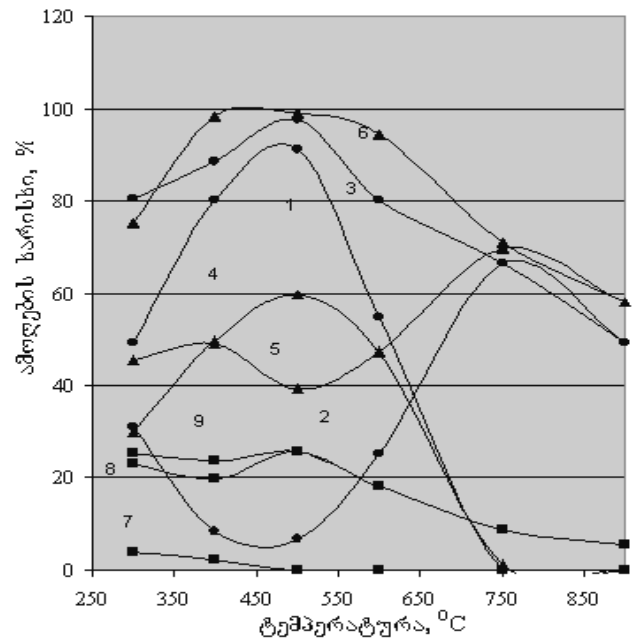
სურ. 4-ზე ნაჩვენებია გრაფიკები ნათელ წარმოდგენას იძლევიან კონცენტრატში არსებული გოგირდის გადანაწილებაზე სხვადასხვა ტემპერატურაზე წარმოქმნილ წონასწორობულ ფაზებს შორის-სულფიდები, სულფატები, აირადი SO<sub>2</sub>. მრუდებზე წარმოქმნილი ბაქნები გამოყოფენ მასულფატიზირებელი გამოწვის ტემპერატურის ფარგლებს. ამ უბანში სულფატწარმოქმნის შექცევადი რეაქციების –  $MeO + SO_3 \rightleftharpoons MeSO_4$  სიჩქარე აღწევს მაქსიმუმს (სურ.5), რაც მიუთითებს რეაქციის მიმართულების რევერსზე – სულფატები იწყებენ დაშლას. ეს დამჟანგველად ჰაერის გამოყენებასთან შედარებით [4] იწვევს მასულფატიზირებელი გამოწვის ტემპერატურის ფარგლების ზრდას ~100<sup>0</sup> – ით, რაც გამოწვეულია ნამწვ აირებში SO<sub>2</sub> –ის მაღალი კონცენტრაციით.

ნამწვების ნეიტრალურმა და მჟავა გამოტუტვამ (სურ.5) აჩვენა, რომ 300-600<sup>0</sup>C ფარგლებში სპილენძისა და თუთიის ქცევა თვისობრივად მსგავსია, მაგრამ რაოდენობრივად საკმაოდ განსხვავებული. ანალოგიური შედეგებია მიღებული ტემპერატურის იგივე ფარგლებში ჰაერის გარემოში Cu-Zn კონცენტრატის თერმული დამუშავებისას [5]. ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით [4] SO<sub>2</sub> –ის წონასწორობი წნევები სპილენძისა და თუთიის სულფატებსა და სულფიდებს შორის რეაქციებისათვის, მნიშვნელოვნად განსხვავებულია:



◆ სულფატი  
■ სულფიდი  
▲ სულფიტი

სურ. 4. გოგირდის გადანაწილება ნამწვის წონასწორულ ფაზებში



◆ 1    ▲ 4    ■ 7  
◆ 2    ▲ 5    ■ 8  
◆ 3    ▲ 6    ■ 9

სურ. 5. ნამწვების ნეიტრალური და მჟავა გამოტუტვის შედეგად კომპონენტის ამოღების ხარისხის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე: Cu – 1. ნეიტრალური; 2. მჟავა; 3. ჯამური; Zn - 4. ნეიტრალური; 5. მჟავა; 6. ჯამური; Fe - 7. ნეიტრალური; 8. მჟავა; 9. ჯამური

ცხრილი 2. ჟანგბადის გარემოში დამუშავებული კონცენტრატის ნიმუშების ფაზური შედეგნილობა ქიმიური ანალიზის მიხედვით (%)

ფაზა	ტემპერატურა, °C					
	300	400	500	600	750	900
CuSO <sub>4</sub>	21,35	34,77	39,9	25,2	—	—
ZnSO <sub>4</sub>	2,82	3,74	5,7	4,78	0,147	—
FeSO <sub>4</sub>	1,49	2,58	—	—	—	—
CuO.CuSO <sub>4</sub>	—	2,74	1,483	0,34	—	—
FeO.FeSO <sub>4</sub>	0,185	—	—	—	—	—
ZnO.ZnSO <sub>4</sub>	—	1,94	—	—	—	—
CuO	6,775	—	2,05	5,6	18,51	13,81
ZnO	2,14	1,02	1,88	2,38	4,25	3,56
FeO	7,046	6,07	7,96	5,875	3,43	2,14
ZnS	1,405	0,075	—	—	—	—
CuO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,075	12,81	27,86	41,2
ZnO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	0,148	0,816	5,227	7,638
FeO.Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	—	14,41	6,21
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,191	23,74	25,44	20,46	—	—
Cu <sub>2</sub> O	—	—	—	—	0,31	0,412
Cu <sub>2</sub> S	—	0,26	0,27	0,28	—	—
CuFeS <sub>2</sub>	9,746	5,1	—	—	—	—
FeS <sub>2</sub>	18,021	—	—	—	—	—
სხვა დანარჩენი	19,831	17,96	15,094	21,5	25,856	25,03

ცხრილი 3. სპილენძის კოლჩედანური კონცენტრატის და მისი სხვადასხვა ტემპერატურაზე თერმული დაშლაებისას მიღებული ნაშვების რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემები

კონცენტრატი		300		400		500		600		750		900	
dα/n	I/I <sub>0</sub>	dα/n	I/I <sub>0</sub>	dα/n	I/I <sub>0</sub>	dα/n	I/I <sub>0</sub>	dα/n	I/I <sub>0</sub>	dα/n	I/I <sub>0</sub>	dα/n	I/I <sub>0</sub>
-	-	4,92	27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,83	9
4,76	9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	4,76	54	-	-	-	-	4,67	16	-	-	-	-
4,25	10	4,18	27	4,27	14	-	-	-	-	4,18	31	4,25	9
-	-	-	-	-	-	4,10	38	4,10	32	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	3,60	15	3,54	43	-	-
-	-	-	-	3,50	70	3,47	42	3,48	29	-	-	3,35	26
3,348	24	3,30	75	3,33	80	3,30	40	3,30	30	3,35	47	-	-
3,12	13	3,08	67	3,13	44	-	-	-	-	-	-	-	-
3,04	100	3,00	100	2,98	42	-	-	2,93	20	2,96	25	2,97	34
2,70	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	2,68	70	2,68	56	2,68	48	2,67	44	2,69	35	-	-
-	-	-	-	2,63	55	-	-	-	-	2,62	50	-	-
-	-	-	-	-	-	2,58	56	2,58	50	-	-	-	-
-	-	2,49	90	2,50	100	2,49	100	2,49	100	2,52	100	2,53	100
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,45	20	-	-
2,422	8	2,40	39	2,43	42	2,40	40	2,40	22	2,42	31	2,42	9
-	-	-	-	2,28	20	-	-	-	-	2,31	12	2,31	23
2,208	6	2,20	15	2,20	10	-	-	2,20?	10	2,20	12	-	-
-	-	2,08	12	2,10	28	2,08	10	2,10	14	2,09	16	2,09	22
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,08	16	-	-
-	-	1,97	24	1,97	20	1,95?	8	1,97	10	1,97	10	-	-
1,919	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,909	10	1,89	45	-	-	-	-	1,89	15	-	-	-	-
1,855	26	1,84	75	1,84	28	1,82 ?	16	1,82?	10	1,84	19	1,86	5
1,841	8	-	-	-	-	-	-	-	-	1,81	10	-	-
-	-	1,76	20	1,78	20	1,76	22	1,76	10	1,77	17	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,70	10	1,71	12
-	-	-	-	1,69	40	1,68	40	1,68	23	1,69	17	-	-
1,63	14	1,62	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1,59	14	1,59	61	1,60	30	1,59	40	1,60	35	1,61	23	1,61	33
1,57	8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	1,53	20	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	1,47	51	1,48	35	1,49	39
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,47	34	-	-
CuFeS <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnS, FeS <sub>2</sub> , CuSO <sub>4</sub>	CuFeS <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , ZnS, FeS <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> , ZnS, FeS <sub>2</sub> , Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , FeOOH, Cu <sub>2</sub> S, CuSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> , ZnS, Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , CuOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> S, CuSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub> , ZnS, Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub> , CuOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cu <sub>2</sub> S, CuOCuSO <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> , CuOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO	SiO <sub>2</sub> , CuOFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CuO Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>							

ამრიგად, სპილენძის სულფატსა და სულფიდს შორის ტემპერატურის აღნიშნულ ზღვრებში ნათლად გამოხატული შეუთავსებლობაა, თუთიის სულფატი კი თავისივე სულფიდის მიმართ გაცილებით ტოლერანტულია. ექსპერიმენტულად მიღებული სპილენძისა და თუთიის ქცევის რაოდენობრივი განსხვავება მოტანილი მონაცემებით შეიძლება აიხსნას.

ნაშვებში სულფატური გოგირდის შემცველობის (სურ. 3, 4) და მათი ნეიტრალური და მჟავა გამოტუტვის შედეგად მიღებული მონაცემების (სურ. 5) საფუძველზე, აგრეთვე ამ მონაცემების



ურთიერთდამოკიდებულების გათვალისწინებით განხორციელდა ნამწვებში არსებული წონასწორული ფაზების რაოდენობრივი გაანგარიშება (ცხრ. 2). ნამწვებში სულფატების შემცველობა მაქსიმუმს აღწევს 500<sup>0</sup>C-ზე (~40 %), შემდეგ ინტენსიურად იწყება ფერიტების წარმოქმნა, ხოლო კონცენტრატის სრული დესულფურიზაცია მიიღწევა 750<sup>0</sup>C ზევით. 900<sup>0</sup>C გამომწვარი ნიმუშის ძირითადი ფაზაა სპილენძის ფერიტი (41,2 %), ხოლო სულფიდური და სულფატური წონასწორული ფაზები მასში აღარ ფიქსირდება. ნამწვების რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი ძირითადად ადასტურებს ქიმიური ანალიზის მონაცემებზე დაყრდნობით გაანგარიშებული წონასწორული ფაზების არსებობას შესაბამის ნამწვებში (ცხრ. 3).

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Клушин Д.Н., Резник И.Д., Соболев С.И.* Применение кислорода в цветной металлургии. М., «Металлургия» 1973.
2. *Бочкарёв Л., Быховский Ю., Донец С.* Кислородно-факельная плавка. М. «Цветметинформация» 1974.
3. *Гудима Н. В., Шейн Я.П.,* «Краткий справочник по металлургии цветных металлов», М., «Металлургия» 1975. с. 125.
4. *Смирнов В. А.* «Металлургия меди и никеля». Учебник М., «Металлургиздат», 1950, ст.92.
5. *Гвелесиани Дж., Лежава Т., Гагნიдзе Ц., Мампорია М. и др.* Ж «Обогащение руд». 2006. №3, с 44-48.

### DESULPHURIZATION OF COPPER PYRITE FLOTATION CONCENTRATES IN OXYGEN MEDIUM

Jondo Gvelesiani, Tinatin Lezhava, Manana Mamporia  
*R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

#### SUMMARY

The process of complete desulphurization of copper pyrites flotation concentrates is considered in technical oxygen medium. Within 300-900<sup>0</sup>C are determined: the duration of phase equilibrium establishment in cinders; mass deficit; sulfur behavior and equilibrium phases variation.

### ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА В КИСЛОРОДНОЙ СРЕДЕ

Дж.Ф.Гвелесиани, Т.Лежава, М.Г.Мампорია  
*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

#### РЕЗЮМЕ

Изучен процесс полной десульфуризации медно-колчеданного флотационного концентрата в атмосфере технического кислорода. В пределах 300-900<sup>0</sup>C определена длительность установления фазового равновесия в огарках, дефицит массы, поведение серы и изменение равновесных фаз.

## დარიშხანის უმცველი მადნებიდან მაღალი სისუფთავის დარიშხანისა და მისი ზოგიერთი ნაერთის მიღების ახალი ტექნოლოგიის დამუშავება

მერაბ კერესელიძე, იუზა ფულარიანი, ვაჟა ბაძოშვილი, ამირან რუხაძე\*  
 ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი  
 \*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მოთხოვნილება განსაკუთრებული სისუფთავის დარიშხანისა და მის ნაერთებზე მსოფლიოში გამუდმებით იზრდება და ჯერ კიდევ არ არის სრულად დაკმაყოფილებული. ამ დროს საქართველოში მოიპოვება დარიშხანის შემცველი უნიკალური მადნები სულფიდების, თიოარსენიდების, არსენიდების, თიოარსენატებისა და ოქსოარსენატების სახით, რომელთაგან არსებითი მნიშვნელობა აქვს სულფიდურ მადანს. აღნიშნული ნედლეულიდან განსაკუთრებული სისუფთავის დარიშხანის, მისი ნაერთების მიღების პროცესების მეცნიერული საფუძვლების დამუშავებას და მათი ადგილზე წარმოების ორგანიზებას დიდი მნიშვნელობა აქვს ქვეყნის მეცნიერებისა და ეკონომიკის განვითარებისათვის.

ლითონური დარიშხანისა და მისი ნაერთების წარმოების ძირითად წყროს წარმოადგენს დარიშხანი(III)-ის ოქსიდი-თეთრი დარიშხანი, რომლის სისუფთავე ფაქტიურად განსაზღვრავს დარიშხანის ყველა სხვა პრეპარატის ხარისხს, რომლის წარმოების ტექნოლოგია დამყარებულია რეალგარ-აუროპიგმენტის მადანში არსებული დარიშხანის ჰაერის ჟანგბადით თერმულ ჟანგვაზე ოქსიდამდე ( $As_2O_3$ ) სპეციალურ ლუმელში და მის შემდგომ რაფინირებაზე.

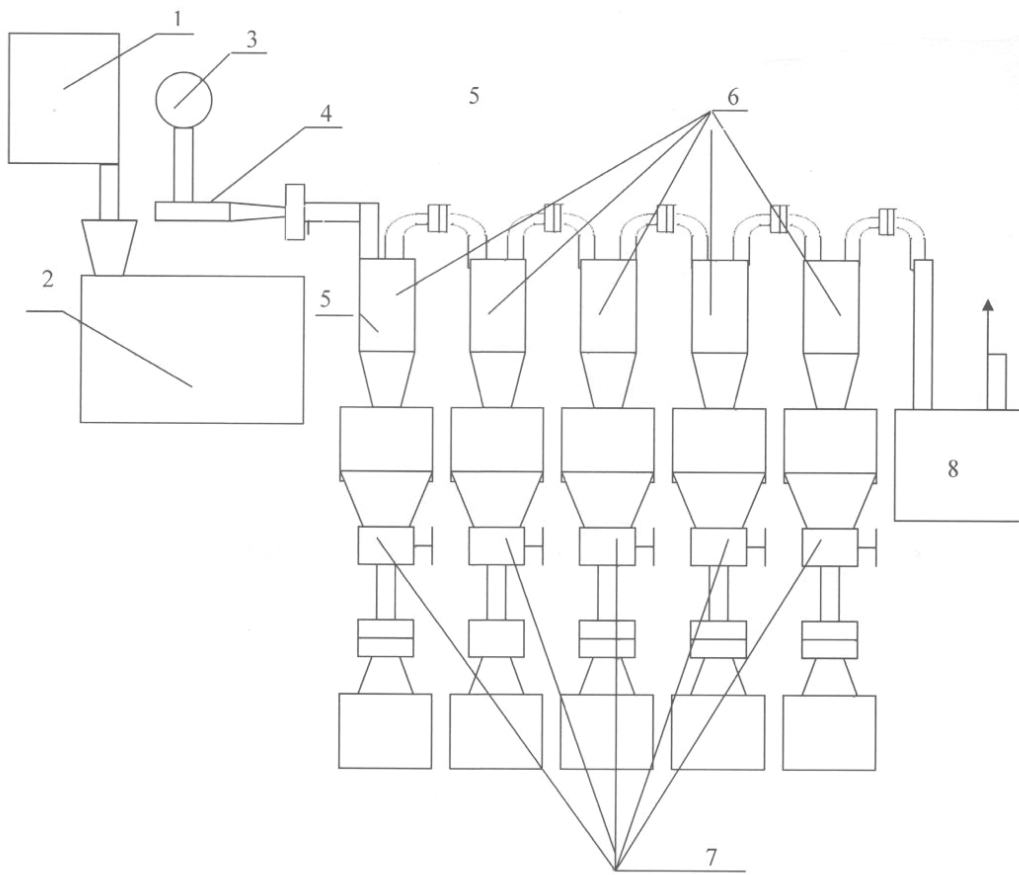
ჩვენს მიერ ადრე შესრულებული სამუშაოების შედეგებისა და ლიტერატურული მონაცემების ანალიზი [1,2,3] მოწმობს, რომ მადნებიდან დარიშხანის სრული ამოღებისა და სუფთა თეთრი დარიშხანის მიღება მოითხოვს რამდენიმე ფიზიკურ-ქიმიური პროცესის განხორციელებას [3], კერძოდ, კონცენტრაციიდან სუფთა დარიშხანის სულფიდების სუბლიმაცია და მისი დაჟანგვა  $As_2O_3$ -მდე განხორციელებულია სპეციალურ რეაქტორში და ციკლონურ დამჭერებში. შექმნილია სპეციალური ლუმელი, რომელიც უზრუნველყოფს დარიშხანის სულფიდური მადნებიდან სუფთა სულფიდების ამოღებას და მისგან სუფთა თეთრი დარიშხანის ( $As_2O_3$ ) მიღებას. დადგენილია სულფიდური მადნების შემადგენელი კომპონენტებიდან ( $FeS$ ,  $Sb_2S_3$ ,  $Cz$ ,  $N_2$ ,  $Zn$  და სხვა) დარიშხანის სუფთა სულფიდის სელექტიური გამოყოფის ტექნოლოგიური ინტერვალი. იგი შეადგენს  $615-650^{\circ}C$ , რაც მნიშვნელოვნად დაბალია არსებული, სხვა ტექნოლოგიით დადგენილ ტექნოლოგიურ ინტერვალთან შედარებით ( $900-1000^{\circ}C$ ), რაც განაპირობებს ენერგოდანახარჯების დიდ ეკონომიას.

სუფთა დარიშხანის სულფიდის სუბლიმაციისა და ჰაერით დაჟანგვის პროცესის აირად ფაზაში განხორციელების მიზნით შექმნილია სპეციალური დანადგარი(სურ. 1), რომელიც შედგება ექვტორის, შემრევი რეაქტორის, საკრისტალიზაციო ციკლონების, ნეიტრალიზატორისაგან და რომელშიც შექმნილია სუბლიმაციის, დიფუზიისა და სრული კრისტალიზაციისათვის საჭირო პირობები.

პროცესის უწყვეტ რეჟიმში განხორციელებისას ადგილი აქვს ბუნკერებსა და კრისტალიზატორში  $As_2O_3$ -ისა და სუფთა დარიშხანის ჟანგის (III) დაგროვებას, რამაც შესაძლოა გამოიწვიოს პროცესის წყვეტა და ტექნოლოგიური ციკლის დინამიკის დარღვევა. ამ მოვლენის თავიდან აცილების მიზნით დამუშავებული იქნა ახალი ორიგინალური კონსტრუქცია ბუნკერსა და ციკლონებს შორის ჩამკეტი „დროსელის“ ბლოკის სახით, რაც საშუალებას იძლევა ჩამკეტი „დროსელი“-ს მეშვეობით მოეახდინოს ბუნკერების მოხსნა ტექნოლოგიური პროცესის შეუწყვეტლად.

ბუნკერი თავისუფლდება სუფთა დარიშხანის ჟანგის  $As_2O_3$ -ის კრისტალებისგან, რომელიც გროვდება როგორც მზა პროდუქცია და ინახება. შემდგომ ამისა ბუნკერი თავსდება თავის ადგილზე (ჩამკეტი დროსელის ქვემოთ), იხსნება ჩამკეტი და გრძელდება  $As_2O_3$ -ის დაგროვება.

დარიშხანისა და ფერადი ლითონების შემცველი მადნების მეტალურგიული გადამუშავების პროცესში ადგილი აქვს ატმოსფეროში ტოქსიკურ ნივთიერებათა გამოყოფას. გარდა ამისა, დარიშხანის შემცველი მადნების გადამუშავების მყარ ნარჩენებში დარიშხანის შეცველობა 3-დან 5%-მდე მერყეობს. არსებული დამჭერები და ნეიტრალიზატორები ვერ უზრუნველყოფენ ბუნების დაცვის ნორმატივებს, რაც განაპირობებს გარემოს ძლიერ დაბინძურებას.



**ნახაზი 1.** დარიშხანის სულფიდური მადნების გადამუშავების ტექნოლოგიური სქემა

1 – დარიშხანის ნელღეულის ბუნკერი; 2 – ღუმელი; 3 – კომპრესორი; 4 – ეექტორი; 5 – შემრევი რეაქტორი; 6 – ციკლონ-დამჭერები; 7 – “დროსელები”; 8 – ნეიტრალიზატორი

ჩვენს მიერ დამუშავებული ახალი ტექნოლოგიური პროცესის განხორციელებისას ტოქსიკური ნივთიერებების გამოყოფა მკაცრი ეკოლოგიური სტანდარტის ფარგლებშია, რადგან სპეციალური ციკლონ-დამჭერები უზრუნველყოფენ ტოქსიკური ნივთიერებების თითქმის სრულ გამოკრისტლებას. იმ შემთხვევაში თუ დაუკრისტალბელი დარჩა მცირე რაოდენობის ამორფული კრისტალები, მათი დაჭერა შესაძლებელია სპეციალური ნეიტრალიზატორის საშუალებით, რომელიც უზრუნველყოფს მის გადაყვანას დარიშხანის არსენატში ( $\text{NaHAsO}_4$ ), რომელიც გამოიყენება მზა პროდუქტის სახით (მაგ: ტყავის წარმოებაში, შპალების დასამზადებლად და სხვა რეაქტივების მისაღებად). გამომდინარე იქიდან, რომ მბრუნავ ელ. ღუმელში სრულად ხდება დარიშხანის ამოღება, ნამწვში მისი შემცველობა არ აღემატება 1%-ს, რაც დასაშვებ ფარგლებშია.

შემოთავაზებული ტექნოლოგია საშუალებას იძლევა:

- 1) მნიშვნელოვნად გავაუმჯობესოთ რეგიონის ეკოლოგიური გარემო;
- 2) გავზარდოთ დარიშხანის მადნებიდან დარიშხანის ამოღების ხარისხი; ძველად არსებული 80-82%-დან 98-99%-მდე;
- 3) პროცესის ტემპერატურის  $900-1000^{\circ}\text{C}$ -დან  $615-650^{\circ}\text{C}$ -მდე შემცირების გამო საგრძნობლად შევამციროთ ენერგეტიკული დანახარჯები;
- 4) შევამციროთ პროცესის ხანგრძლივობა 4-6 სთ-დან 1,5-2 სთ-მდე.

**ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА**

1. *Генварский А.Н.* Производство мышьяка. Ленинград: Главная редакция литературы по цветной металлургии, 1936.
2. *Басов А.И.* Механическое оборудование заводов тяжёлых цветных металлов. Москва: Гос. Научно-техническое издательство по чёрной и цветной металлургии, 1961, т. 1, с. 12.
3. Отчёт «Изучение распределения мышьяка в биосфере». Тбилиси: ТГУ, 1965, с. 62.

**DEVELOPMENT OF NEW TECHNOLOGY OF OBTAINING HIGH PURITY ARSENIC AND ITS COMPOUNDS FROM ARSENIC CONTAINING ORES**

Merab Kereselidze, Iuza Pulariani, Vaja Badzoshvili, Amiran Rukhadze\*

*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science**\*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University***SUMMARY**

There is developed new, ecologically clean and recourse-saving technology of obtaining super purity arsenic and its oxide from arsenic containing ores and waste. There is constructed a plant permitting of continuously conducting arsenic sublimation, oxidation and crystallization processes. There is established temperature interval permitting maximum output of target product, which is 625-650°C instead of 900-1000°C fixed in the other technologies. At that, process duration makes up 1,5-2 hours. With this technology is possible extraction of arsenic from waste of its containing ores treatment.

**РАЗРАБОТКА НОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЫШЬЯКА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ И ЕГО НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РУД, СОДЕРЖАЩИХ МЫШЬЯК**

М.В. Кереселидзе, Ю.И. Пулариани, В.И. Бадзошвили, А.Д. Рухадзе\*

*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе**\*Тбилисский государственный университет им. Иване Джавахишвили***РЕЗЮМЕ**

Разработана новая, экологически чистая и ресурсосберегающая технология получения особо чистого мышьяка и его оксида из руд и отходов, содержащих мышьяк. Оборудована установка, позволяющая непрерывно вести процесс сублимации, окисления и кристаллизации мышьяка. Установлен температурный интервал, обеспечивающий максимальный выход целевых продуктов, который составляет 615-650<sup>0</sup>С в отличии установленного в других технологиях – 900-1000<sup>0</sup>С. Продолжительность процесса при этом составляет 1,5-2 часа. С помощью этой технологии возможно извлечение мышьяка из отходов переработки руд, которые содержат мышьяк.

## ქიმიური ტექნოლოგია

## მანგანუმშემცველი ნედლეულის ალდგენითი გამოწვის პროცესის სრულყოფა

თემურ ჩახუნაშვილი, თამარ მესტირიშვილი, ნანული ბუთლიაშვილი, გიული გობეჩია, მერაბ დადუნაშვილი, ჟიული ქებაძე, თეიმურაზ როყვა, დალი ექვთიმიშვილი  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

მანგანუმის მადნების ალდგენის პირობულურული მეთოდი – მათი ალდგენითი გამოწვა მბრუნავ დოლურ ლუმელებში მაღალ ტემპერატურაზე (700-900°C) მყარი ალდგენების (კოქსი, ხის ნახშირი, ქვანახშირი, ანტრაციტი) გამოყენებით, ერთ-ერთი ყველაზე ძველი და პრაქტიკაში გავრცელებული მეთოდი [1]. უკანასკნელ ათწლეულებში გავრცელება ჰპოვა ალდგენითი პროცესის ჩატარებამ აირადი ალდგენების გამოყენებით, როგორცაა ბუნებრივი აირი, ბუნებრივი აირის არასრული წვის პროდუქტები, ბუნებრივი აირის კონვერსიით მიღებული წყალბადი, რაც ტექნიკური თვალსაზრისით წინადადებულ ნაბიჯად უნდა ჩაითვალოს [2]. მაგრამ ბუნებრივი აირის მკვეთრმა გაძვირებამ, რასაც უკანასკნელ წლებში აქვს ადგილი, დღის წესრიგში კვლავ დააყენა მყარი ალდგენის – ქვანახშირის გამოყენების საკითხი. განსაკუთრებით მიზიდავლი ჩანს ალდგენად ქვანახშირის გამოყენების საკითხი შემდეგი ორი მიზეზის – სიაფისა და მისი ადგილზე (საქართველო, ტყიბული) მოპოვების შესაძლებლობის გამო, რაც მანგანუმშემცველი ნედლეულის ალდგენის პროცესის მნიშვნელოვან გამარტივებასა და გაიაფებას გამოიწვევს. გარდა ამისა, აქამდე გავრცელებული მეთოდის – ალდგენი მადნის საჭირო ტემპერატურამდე გასურებისთვის ბუნებრივი აირების წვის პროდუქტების გამოყენების მაგივრად ჩვენს მიერ შემოთავაზებულია ელექტროენერგიით გასურება, რომელიც შეიძლება განხორციელდეს მუფელის ტიპის მბრუნავ დოლურ ლუმელებში, რომლებსაც რიგი უპირატესობები გააჩნია ანალოგიური დანიშნულების სხვა მბრუნავ ლუმელებთან შედარებით, როგორცაა პროცესის მართვის გამარტივება და ავტომატიზაციის შესაძლებლობა, მაღალი მ.კ., ეკოლოგიურობა და მუშაობის უსაფრთხო პირობები (აფეთქების შესაძლებლობის გამორიცხვა). რაც შეეხება ელექტროენერგიის ხარჯს მადნის 800-900°C ტემპერატურამდე გასასურებლად, ის შეადგენს 400-600 კვტ.სთ.-ს 1 ტონა მადანზე (მანგანუმშემცველ ნედლეულზე), მაშინ როცა მანგანუმის ფეროშენადნობების მიღების დროს ელექტროენერგიის ხარჯი რამდენჯერმე მეტია და შეადგენს 3000-6000 კვტ.სთ.-ს ერთ ტონა პროდუქტიაზე [3].

ჩვენს მიერ ჩატარებულია რუსთავის ყოფილი ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის (ემდ) მსხვილტონაჟიანი წარმოების მანგანუმშემცველი ლამის მაღალტემპერატურული ალდგენის ლაბორატორიული ცდები პოლონური წარმოების პერიოდული მოქმედების მუფელის ლუმელში (მარკა PEM2/86). ლამი შეიცავდა 28,5% მანგანუმს და 18% MnO<sub>2</sub>-ს. ალდგენად გამოიყენებოდა ტყიბულის ქვანახშირი, რომელიც შეიცავდა 79,2% ნახშირბადს და 5,5% წყალბადს ნაერთის სახით.

ცდები ტარდებოდა 700, 800 და 900°C ტემპერატურაზე. ცდებისათვის აღებული ლამის მასა შეადგენდა 500 გ-ს, ხოლო ალდგენის – ქვანახშირის მასა იცვლებოდა ფარგლებში 20გ-დან 40გ-მდე. ლამის ძირითადი მასის ნაწილაკების ზომა იყო – 0,1 მმ, ხოლო ქვანახშირის მარცვლებისა – 0-10 მმ. ამიტომ წინასწარ ხდებოდა ქვანახშირის დაწვრილმანება ფაიფურის ჯამში. შემდეგ მას ვურევდით ლამის ფხენილს და ვატარებდით მათ ერთობლივ გადასრესას 2 საათის განმავლობაში. აღსადგენად მომზადებული კაზმი იყრებოდა უჟანგავი ფოლადისაგან დამზადებულ ცილინდრულ ჯამში, ეხურებოდა ხუფი და თავსდებოდა წინასწარ საჭირო ტემპერატურამდე გაცხელებულ მუფელის ლუმელის საკანში. მოცემული ტემპერატურის შენარჩუნების ცდომილება ლუმელში შეადგენდა 10°C. სინჯის სარეაქციო ზონაში დაყოვნების ხანგრძლივობა იყო 1,5-2 სთ. ამის შემდეგ სპეციალური სამარჯვების საშუალებით ჯამი გადმოიდგებოდა ლუმელიდან და თავსდებოდა ცივ წყლიან ვარცლში სწრაფად გასაცივებლად.

ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა გვიჩვენა, რომ ლამში მანგანუმის ალდგენის ხარისხი იზრდება ტემპერატურის ზრდით და მასური თანაფარდობის – ლამი : ქვანახშირი შემცირებით. 100%-იანი ალდგენა მიღწეული იყო 900°C ტემპერატურაზე და 15-ის ტოლი M<sub>ლამი</sub> : M<sub>ქვანახშირი</sub> მასური თანაფარდობის დროს. ალდგენის შემდეგ Mn-ის შემცველობამ ნიმუშებში მოიმატა და მიაღწია 34,9±36,0%-ს.

ექსპერიმენტები, მიღებული დადებითი შედეგების ოპტიმიზაციის მიმართულებით, ჩატარდა ზემოაღნიშნული მუფელის ლუმელში.

აღდგენის პროცესის ოპტიმიზაცია პირველ რიგში გულისხმობს აღდგენისა (ქვანახშირის) და ელექტროენერჯის ხარჯის შემცირებას აღდგენილი ნედლეულის მასის ერთეულზე გადაანგარიშებით აღდგენის მაღალი ხარისხის შენარჩუნების პირობებში. ამიტომ აღდგენის ცდები მუფელის ლუმელში ტარდებოდა აღდგენის ტემპერატურის დაწვეისა და აღდგენის ხარჯის შემცირების მიმართულებით. ჩატარებული კვლევების შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. კვლევების შედეგები

ცდის №	ლამის მასა, გ		მასური თანაფარდობა ლამი:ქვანახშირი	აღდგენის ტემპერატურა, °C	ცდის ხანგრძლივობა, სთ	აღდგენილი ლამის შემადგენლობა, %			შენიშვნა
	აღდგენამდე*	აღდგენის შემდეგ				Mn	MnO <sub>2</sub>	Fe	
1	500+30=530*	382,5	16,7:1	900	2	35,96	0,0	-	კაზმი მომზადდა ლაბორატორიულ პირობებში
2	500+25=525	393,5	20:1	800	2	39,0	0,0	-	
3	500+20=520	396,5	25:1	800	2	37,57	1,86	-	
4	500+25=525	411,5	20:1	800	1,5	35,62	0	2,1	კაზმი მომზადდა საცდელ დანადგარზე
5	500+25=525	423,0	20:1	750	1,5	36,0	0,34	2,1	
6	500+25=525	398,8	20:1	700	1,5	36,0	2,4	2,8	

\* პირველი რიცხვი (500) აღნიშნავს აღსადგენად აღებული ლამის მასას, ხოლო მეორე რიცხვი – ქვანახშირის მასას

როგორც ცხრილიდან 1 ჩანს, ლამი:ქვანახშირის მასური თანაფარდობის გაზრდა 16,7:1-დან 25:1-მდე და ტემპერატურის დაწვევა 900°C-დან 800°C-მდე იწვევს აღდგენილ შლამში MnO<sub>2</sub>-ის გაჩენას, თუმცა საკმარისად მცირე ოდენობით (ცდები 1 და 3). ტემპერატურის შემდგომი შემცირება 700°C-მდე უკვე იწვევს MnO<sub>2</sub>-ის წარმოქმნას აღდგენილ ლამში 2%-ზე უფრო მეტი ოდენობით. აქედან გამომდინარე, მანგანუმშემცველი ლამის ტყობულის ქვანახშირით აღდგენის ოპტიმალურ პირობებად უნდა ჩაითვალოს შლამი:ქვანახშირის მასური თანაფარდობა 20:1-ის ტოლად, ხოლო აღდგენის ტემპერატურა 750÷800°C-ის ფარგლებში.

ლაბორატორიულ პირობებში ლამის ქვანახშირით აღდგენის ოპტიმალური რეჟიმის დადგენის შემდეგ ცდები გაგრძელდა ემდ-ის მისაღებ საცდელ-სადემონსტრაციო დანადგარზე, რომელიც მდებარეობს რაფიელ აგლადის არარეგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის საცდელ დანადგართა კორპუსში და უჭირავს ~100 მ<sup>2</sup> ფართობი. საცდელ-სადემონსტრაციო დანადგარი შედგება რამდენიმე კვანძისაგან. ესენია ნედლეულის მომზადების, აღდგენის, გამოტუტვისა და მინარეგებისაგან გაწმენდის, ელექტროლიზისა და ემდ-ის ანოდური ნალექის გადაშუშავების კვანძები.

ცნობილია, რომ საწყისი მანგანუმშემცველი ნედლეულის წინასწარ მომზადებას მისი შემდგომი ქიმიურ-ტექნოლოგიური გადამუშავებისათვის (აღდგენითი გამოწვა, გამოტუტვა და სხვა) დიდი მნიშვნელობა აქვს მიზნობრივი პროდუქტის მიღების პროცესის სწორად წარსამართად.

ამიტომ კაზმის მისაღებად საცდელ-სადემონსტრაციო დანადგარის მანგანუმშემცველი ნედლეულის წინასწარი მომზადების კვანძზე შესრულდა შემდეგი გამსხვილებული მასშტაბის ექსპერიმენტული სამუშაოები: ტყობულის ქვანახშირის დამსხვრევა ყებთან სამსხვრეველაზე (ორჯერ გატარება სამსხვრეველაში), საწყისი ნედლეულის – რუსთავის ემდ-ის წარმოების ნარჩენი ლამის გატარება ვიბროსაცერში (20მმ-იანი კომბების მოცილება), გაცრილი ლამისა და სამსხვრეველაში გატარებული ქვანახშირისაგან კაზმის მომზადება, გაშრობა ელექტრულ საშრობში, კაზმის დაფქვა და გადასრესა ორსაქნიან დოლურ წისქვილში, გამომშრალი და გადასრესილი ლამის ხელმეორედ გატარება ვიბრო-საცერში (საცრის ბადის უჯრედის ზომა 0,25 მმ). ერთ ოპერაციაზე სულ მიიღებოდა აღსადგენად გამზადებული 90-100 კგ კაზმი, რომელიც ხასიათდებოდა საჭირო ტექნოლოგიური თვისებებით იყო ერთგვაროვანი და ფხვიერი.

ზემოაღნიშნული სამუშაოების ჩატარების დროს პროცესი აკმაყოფილებდა ტექნოლოგიური პარამეტრების შემდეგ მნიშვნელობებს:

1. ქვანახშირის საწყისი დისპერსულობა	0-20 მმ
2. დისპერსულობა დამსხვრევის შემდეგ	0-5 მმ
3. ყბებიანი სამსხვრეველას წარმადობა ქვანახშირზე	140 კგ/სთ
4. საწყისი მანგანუმშემცველი ლამის გამოცხრილვის სიჩქარე (ცხრილის უჯრედის ზომა 20მმ)	500კგ/სთ·მ <sup>2</sup>
5. მანგანუმშემცველი ლამის საწყისი ტენიანობა	7-8%
6. მანგანუმშემცველი ლამის საბოლოო ტენიანობა	1-2%
7. კომპონენტების მასური თანაფარდობა კაზში – კაზმი:ქვანახშირი	20:1
8. კაზმის შრობის მაქსიმალური ტემპერატურა ელექტრულ საშრობში	170-180°C
9. კაზმის შრობის საშუალო სიჩქარე ელექტრულ საშრობში	6-8კგ/სთ·მ <sup>2</sup>
10. კაზმის გადასრევის სიჩქარე დოლურ წისქვილში	40კგ/სთ
11. კაზმის ვიბროსაცერში გამოცხრილვის სიჩქარე	200-220კგ/სთ·მ <sup>2</sup>
12. მზა კაზმის დისპერსულობა	0-1 მმ

მოკლედ შევხვით ჩვენს მიერ დამუშავებული და დამზადებული უწყვეტი მოქმედების მბრუნავი დოლური ელექტროლუმელის კონსტრუქციას.

ლუმელის ძირითადი კონსტრუქციული კვანძი არის მხურვალმედვი ფოლადისაგან დამზადებული გრძელი დოლი (მილი), რომლის სიგრძეა 2800 მმ, დიამეტრი 140 მმ, კედლის სისქე 8 მმ. დოლი შედგება ორი ზონისაგან: ალდგენის ზონა (სიგრძე 2000 მმ) და გაცივების ზონა (სიგრძე 800 მმ). მუშა მდგომარეობაში დოლი ეყრდნობა მისი ალდგენის ზონის თავსა და ბოლოსთან განლაგებულ ოთხ საყრდენ გორგოლაჭს. დოლი დახრილია მზა პროდუქტის გამოტვირთვის მხარეს და საყრდენი გორგოლაჭებიდან ჩამოცურების თავიდან ასაცილებლად ალდგენისა და გაცივების ზონების დამაკავშირებელი მილყელით ეყრდნობა საბჯენ გორგოლაჭს. ლუმელის საყრდენი გორგოლაჭები თავიანთი ფეხებით ჭანჭიკური შეერთებით დაკავშირებულია ნახშირბადოვანი ფოლადისაგან დამზადებული მაგიდის ზედაპირზე (მაგიდის სიგრძე 2200 მმ, სიგანე 600 მმ, სიმაღლე 1000 მმ), რაც განაპირობებს ლუმელის მთლიანი კონსტრუქციის მექანიკურ მდგრადობასა და სიმტკიცეს. ლუმელის დოლის ჰორიზონტისადმი დახრის კუთხე იცვლება 0-10°-ის ფარგლებში, რაც მიიღწევა ფოლადის მაგიდის ცალი მხრიდან აწევით ჰიდრაულიკური წნეხის პრინციპზე მომუშავე დომკრატის საშუალებით (ძალვა 2,0 ტონა).

ალსადგენი კაზმის მიწოდება მბრუნავ დოლში ხდებოდა ბუნკერიანი შნეკური მკვებავის საშუალებით. ლუმელში წარმოქმნილი აირების გარეთ გამოსვლის თავიდან აცილება ხდებოდა ბუნკერში კაზმის მუდმივი დონის შენარჩუნებით, რაც, თავის მხრივ, მიიღწეოდა ყოველ 10-15 წუთში ბუნკერში კაზმის გარკვეული რაოდენობის ჩაყრით). შნეკის თავის შეუღლება მბრუნავი დოლის გვერდით ზედაპირთან ხდებოდა გრაფიტოვანი შემჭიდროების საშუალებით. კაზმის ინტენსიური არევისა და განტვირთვის მხარეს მისი საკმარისი სიჩქარით გადაადგილების უზრუნველსაყოფად დოლის შიგა ზედაპირზე მისი ღერძის პარალელურად ჭანჭიკური შეერთებით მიმაგრებული იყო მხურვალმედვი ფოლადისაგან დამზადებული ოთხი კუთხოვანა, თითოეული სიგრძით – 1500 მმ.

რაც შეეხება დოლის ამძრავს, იგი შედგება ელექტროძრავისაგან, ღვედური გადაცემისაგან, ცილინდრული რედუქტორისაგან და ვარსკვლავა გადაცემისაგან, რაც საშუალებას იძლევა დოლის ბრუნთა რიცხვი დაყვანილი იყოს საჭირო სიდიდემდე – 5 ბრ/წთ-მდე.

ლუმელის გახურების ზონა თავის მხრივ შედგება სამი ქვეზონისაგან, რომლებსაც ცალ-ცალკე გახურების კონტურები აქვთ (ნიქრომის სპირალით გახურება, თითოეული 4 კვტ სიმძლავრით).

მბრუნავი ლუმელი აღჭურვილია საკონტროლო-გამზომი ხელსაწყოებით: სამი ქრომელ-ალუმელის თერმოწყვილით ალდგენის ზონის ქვეზონებში ტემპერატურის გასაზომად, -ს მაგვარი მანომეტრით ლუმელის შიგა ჭარბი წნევის გასაზომად, ნახშირბადის მონოოქსიდის შენობაში გამოყოფის აღმომჩენი ხელსაწყოთი.

მბრუნავი დოლური ელექტროლუმელის ერთ-ერთი მთავარი უპირატესობა არის მაღალი მქკ-ის მიღწევის შესაძლებლობა სწორი კონსტრუქციის, დამზადებისა და ექსპლუატაციის პირობებში. ეს კიდევ ერთხელ დაგვანახა ლუმელის თბური რეჟიმის გამოცდამ. თბური დანაკარგებისათვის ეფექტური

ბარიერის შესაქმნელად ლუმელის დოლი ყველა მხრიდან გარშემორტყმულია ცეცხლგამძლე აგურისაგან დამზადებული 150 250 მმ სისქის ძირით, კედლებითა და სახურავით. მიუხედავად ამ დამცავი ღონისძიებისა და გამახურებლების საკმარისი ჯამური სიმძლავრისა (12 კვტ), აღნიშნულ პირობებში ლუმელის საჭირო ტემპერატურამდე გაცხელება საკმაოდ ნელი ტემპით მიმდინარეობდა: დროში ძალიან გაიწვლა (განსაკუთრებით ნელა იზრდებოდა ტემპერატურა 550-600 ჩ ტემპერატურის ზემოთ). ეს, ცხადია, გამოწვეული იყო დიდი თბოდანაკარგებით. ამის შემდეგ ლუმელს გაუკეთდა 50 მმ სისქის უცხოური წარმოშობის მინაბამბის თბოიზოლაცია, მაგრამ მან ტემპერატურის მატებას ვერ გაუძლო და დაიწყო დაშლა მკვეთრი სუნის მქონე გაზების გამოყოფით.

გარკვეული ძიების შემდეგ არჩევანი გაკეთდა ბაზალტის ბოჭკოს ქეჩაზე, რომელიც სამრეწველო მასშტაბით იწარმოება საქართველოში, კერძოდ რუსთავეში. ტექნიკური მონაცემებით მისი თბოიზოლაციისათვის გამოყენების მაქსიმალური ტემპერატურაა 800°C. ლუმელს გაუკეთდა ბაზალტის ქეჩის ორფენიანი თბოიზოლაცია (თითო ფენის სისქე 5 მმ). ბაზალტის ქეჩით დაიფარა აგრეთვე ცეცხლგამძლე აგურის გვერდითი კედლები, მათ შორის კედლის დოლთან შეუღლების ადგილები, რამაც მოსპო თბოდანაკარგების ყველაზე დიდი წყარო.

აღნიშნული ღონისძიებების გატარების შემდეგ ლუმელის გაცხელებისა და მუშა რეჟიმზე გაყვანის სიჩქარე მნიშვნელოვნად გაიზარდა: აღდგენის ზონაში საჭირო ტემპერატურის – 800±830 გრადუსის მისაღწევად უკვე საკმარისი იყო 7-8 საათი, რაც მისაღებია.

გარკვეული პრობლემები იყო აგრეთვე მრბუნავ დოლში კაზმის ჩატვირთვასთან და აღდგენილი მადნის გამოტვირთვასთან დაკავშირებით: უძრავ და მრბუნავ ნაწილებს შორის შეხება და ხახუნის იწვევდა დოლის არასტაბილურ მუშაობას (ბიძგებს, დოლის ამოხტომას საყრდენი გორგოლაჭებიდან). გარკვეული კონსტრუქციული ცვლილებების შეტანის შემდეგ ეს ხარვეზები აღმოიფხვრა.

დოლურ ლუმელზე ჩატარებულმა წინასწარმა ცდებმა გვიჩვენა მანგანუმშემცველი ლამის ბაზაზე დამზადებული კაზმის გაზრდილი ადჰეზია დოლის შიგა ზედაპირის მიმართ, რაც ამცირებს კაზმის გადაადგილების სიჩქარეს. ეს არასასურველი მოვლენა გამოწვეულია ძირითადად კაზმის მაღალდისპერსულობით: ნაწილაკების ზომა 0,1 მმ-ზე ნაკლებია. ამ ეფექტის შესამცირებლად ცეცხლგამძლე აგურის სახურავში დოლის ღერძის გასწვრივ გაკეთდა 5 ნახვრეტი ( $d = 20$  მმ), საიდანაც ლუმელის მუშაობის პროცესში პერიოდულად სრულდება მექანიკური დარტყმები დოლზე მის შიგა კედელზე ადჰეზირებული კაზმის ფენის ჩამოსაყრელად. შევნიშნავთ, რომ სამრეწველო მასშტაბის ლუმელში ეს ოპერაცია დოლის ბრუნვის დროს ავტომატურად განხორციელდება დოლზე მიმაგრებული სპეციალური კონსტრუქციის ჩაქურებისა და ჯაჭვების დახმარებით.

განსაკუთრებული მნიშვნელობა აღდგენის პროცესის ნორმალურად ჩასატარებლად და აღდგენის მაღალი ხარისხის მისაღწევად აქვს დოლის შიგა მოცულობაში აღდგენითი ატმოსფეროს შენარჩუნებას, რისი ძირითადი ხელშემწყობი პირობაა ატმოსფერული ჰაერის (და მაშასადამე, ჟანგბადის) დოლში შეღწევის მაქსიმალური შეზღუდვა კაზმის ჩატვირთვისა და გამოტვირთვის თავაკებიდან. ამ პროცესს ხელს უწყობს დოლის შიგა სივრცეში CO-სა და CO<sub>2</sub>-ის წარმოქმნის შედეგად გარკვეული ჭარბი წნევის შექმნა (წყლის სვეტის რამდენიმე ათეული მმ), რაც მუდმივად მოწმდებოდა აღდგენის პროცესის ჩატარების დროს.

ქვემოთ მოცემულია საცდელ-სადემონსტრაციო დანადგარის უწყვეტი მოქმედების მრბუნავ დოლურ ელექტროლუმელზე მიღებული გამოცდის შედეგები.

1. კაზმის ნაწილაკების ზომა < 0,1 მმ
2. დოლის ბრუნთა რიცხვი 5 ბრ/წთ
3. დოლის დახრის კუთხე 7°
4. ლამისა და ქვანახშირის მასური თანაფარდობა კაზმში 20 : 1
5. ლუმელის გაცხელებისა და მუშა რეჟიმზე გაყვანის ხანგრძლივობა 8 სთ
6. საშუალო ტემპერატურა ლუმელში ზონების მიხედვით
  - 6.1. კაზმის გაცხელების ზონა 780°C
  - 6.2. მაქსიმალური აღდგენის ზონა 820°C
  - 6.3. აღდგენის დამთავრების ზონა 800°C
  - 6.4. აღდგენილი მადნის წყლით გაცივების ზონა 30-50°C
7. კაზმის ლუმელში მიწოდების რეჟიმი პერიოდული, ყოველ 10-15 წუთში 0,5-1,0 კგ
8. ლუმელის წარმადობა კაზმის მიხედვით 3-4 კგ/სთ



9. კაზმის ლუმელში დაყოვნების დრო	50-60 წთ
10. წყლით გაცივებული აღდგენილი მადნის ტემპერატურა	~30°C
11. მადნის აღდგენის ხარისხი	100%.
12. მანგანუმის შემცველობა აღმდგენელ პროდუქტში	~35%.

როგორც ჩატარებული გამოცდების შედეგები გვიჩვენებს, ჩვენს მიერ დამუშავებული და დამზადებული უწყვეტი მოქმედების საცდელი მბრუნავი დოლური ელექტროლუმელი საშუალებას იძლევა იაფი მყარი აღმდგენის – ტყიბულის ქვანახშირის გამოყენებით სტაბილურად მივაღწიოთ მანგანუმშემცველი ნედლეულის 100%-იან აღდგენას  $MnO$ -მდე  $750-800^{\circ}C$  ტემპერატურაზე ლუმელში კაზმის არაუმეტეს 1 საათიანი დაყოვნების პირობებში, რაც უზრუნველყოფს შემუშავებული აღდგენითი გამოწვის პროცესის მაღალ ტექნიკურ-ეკონომიკურ მაჩვენებლებს მისი სამრეწველო მასშტაბით რეალიზაციის შემთხვევაში.

ავტორები მადლობას ეუხდით საქართველოს ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს, რომლის მიერ დაფინანსებული №244 პროექტის ფარგლებში შესრულდა წინამდებარე სამუშაო.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Jay Y. Welsh. Manganese ore reduction. United States Patent 4, 010, 236. Mar. 1, 1977. Int. Cl. Co1G 45/02.
2. Прикладная электрохимия. Под редакцией А.П.Томилова. Москва: «Химия», 1984, 520 с.
3. Рысс М.А. Производство ферросплавов. Москва: «Металлургия», 1985, 244 с.

### IMPROVEMENT OF THE PROCESS OF REDUCTION ROASTING OF MANGANESE CONTAINING RAW MATERIALS

Themur Chakhunashvili, Tamar Mestvirishvili, Nanuli Butliashvili, Giuli Gobechia, Merab Dadunashvili, Zhiuli Keadze, Teimuraz Rokva, Dali Ekvtimishvili

*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*

#### SUMMARY

Continuous process of total – 100 percent reduction of manganese containing raw material in rotating drum electric furnace has been elaborated by use of Tkibuli hard coal as reduction agent at roasting temperature  $750-800^{\circ}C$  and at the process duration in the furnace less than one hour.

### УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ОБЖИГА МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Т.А. Чахунашвили, Т.Ш. Мествиришвили, Н.С. Бутлиашвили, Г.П. Гобечиа, М.Т. Дадунашвили, Ж.М. Кебадзе, Т.В. Роква, Д.И. Еквтимшвили

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

#### РЕЗЮМЕ

Разработан непрерывный процесс полного – стопроцентного восстановления марганецсодержащего сырья во вращающейся барабанной электропечи с применением в качестве восстановителя ткибульского каменного угля при температуре обжига  $750-800^{\circ}C$  и времени пребывания шихты в печи не более одного часа.

**НОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ ПРОТИВ ИКСОДОВЫХ КЛЕЩЕЙ**

О.Г.Ломтадзе, М.С.Жгенти, Г.А.Чимакадзе\*

*Институт физической и органической химии им. Петра Меликишвили  
Грузинский Государственный аграрный университет\**

Разработка и внедрение новых инсектоакарицидных препаратов является важным и перспективным направлением для современной ветеринарии. Кровососущие насекомые (клещи, блохи) при укусе вызывают беспокойство и стресс, мешая нормальному приёму пищи и отдыху животных. Инокулируя при укусе биологически активные вещества и выделяя продукты жизнедеятельности, паразиты вызывают раздражение, воспалительные и аллергические реакции, токсикоз. При укусах или персистенции клещей травмируется кожа, нарушается ее целостность, вследствие чего заражаются инфекции. Паразиты могут быть вектором для переноса весьма опасных инфекций и инвазии. Лечение у животных инфекционных и инвазионных заболеваний во многих случаях является трудным, требует использования достаточно токсичных и дорогих фармакологических препаратов. Поскольку заболевания легче предупредить, чем вылечить, необходимо проводить регулярные профилактические обработки животных эффективными и безопасными инсектоакарицидными препаратами [1-3].

В отличие от применяемых ранее хлорорганических и фосфорорганических препаратов, а также карбаминовых кислот, которые обладали токсичностью и выраженными побочными эффектами, в последние годы созданы значительно безопасные и надежные синтетические соединения. Среди них наиболее широкое применение нашли синтетические пиретроиды, производные имидазолидина, фипронил, феотрин, S-метопрен. Эти вещества малотоксичны для теплокровных животных, не обладают тератогенными, мутагенными и канцерогенными действиями, а так же фотосенсибилизирующими свойствами, в меньшей степени вызывают аллергизацию.

Новые препараты, разработанные из вышеуказанных соединений, должны соответствовать требованиям современных стандартов на инсектоакарицидные препараты для ветеринарии: 1. Легкое и удобное использование без вреда для здоровья животных и людей; 2. Широкий спектр действия; 3. Длительный протекторный эффект.

Новые препаративные формы, для защиты животных от воздействия иксодовых клещей, разрабатывали на основе синтетического пиретроида – циперметрина. Для придания полученным препаратам репелентных свойств, наряду с акарицидными, из природных соединений отбирали такие вещества, которые являются репелентами насекомых и совместимы с циперметрином. В процессе испытания терпентинного масла (природного растворителя, полученного из сосновой живицы) в качестве репелентного компонента оказалось, что рабочие растворы, приготовленные из такой композиции, имеют более высокую акарицидную активность, чем из чистого пиретроида (при одинаковых содержаниях действующего начала – циперметрина). Вероятно, в этом случае имеет место синергизм и терпентины определяют усиливающее действие циперметрина. В результате концентрация действующего начала (циперметрина) в композиционном препарате оказывается более чем достаточной на период, перекрывающий по продолжительности цикл развития паразита, что предохраняет реинвазии и обуславливает высокую эффективность композиционного препарата.

Увеличение продолжительности действия инсектоакарицидных препаратов возможно созданием условий с контролируемым выделением действующего вещества, что успешно достигается при микрокапсулировании инсектицидов. Микрокапсулирование дает возможность резко снизить токсичность инсектоакарицидного вещества для теплокровных животных и человека, удалить неприятный запах и пролонгировать инсектоакарицидное действие на разных поверхностях. Особенно эффективно их применение на впитывающих поверхностях, поскольку микрокапсулированные формы не проникают в пористые материалы и остаются на поверхности [4]. Получение микрокапсулированных инсектоакарицидных препаратов возможно на высокотехнологичном и дорогостоящем оборудовании, что в наших условиях, к сожалению труднореализуемо.

Значительно простой способ создать условия постепенному выделению веществ является пропитать этими веществами пористые материалы. В работах сотрудников Института физической и органической химии им. Петре Меликишвили [5] показана, что пропитанные хелатными соединениями природный цеолит - клиноптилолит (алюмосиликат с жесткой кристаллической структурой) способствует контролируемому потреблению растениями питательных составов. Указанные свойства природных цеолитов мы решили использовать для создания новых препаративных форм инсектоакарицидных препаратов пролонгированного действия.

Природный цеолитсодержащий туф – клиноптилолит месторождения пос. Тедзамы (Каспский р-он, Грузия) измельчали, просеивали через сита, отбирали фракцию размером частиц 0,25-0,50 мм. и подвергали кислотной обработке для высвобождения широких цеолитных каналов [6]. Обработанную фракцию промывали водой, сушили на воздухе, далее в термостате (при температуре 105-110<sup>0</sup>С) и пропитывали вышеописанным композиционным препаратом методом капиллярной пропитки [7]. Пропитанные частицы клиноптилолита подвергали “мокрому помолу” в среде растворителя (гексан). После удаления растворителя получается высокодисперсный порошок клиноптилолита (размер частиц не более 30 мкм) в широких цеолитных каналах которого содержится молекулы циперметрина и терпентинов.

Транспортировку циперметрин и терпентинсодержащих микрочастиц цеолита до тела животных осуществляли различными препаративными формами, в виде пудры, суспензии, мази и карандаша. Попадая на тело животного циперметрин и терпентинсодержащие микрочастицы клиноптилолита будут оставаться на поверхности кожи, поскольку они не смогут впитываться через поры и следовательно, будут обеспечивать эффективную и длительную защиту животного как от иксодовых клещей, так и от других паразитов (блох, власоедов, чесоточных и ушных клещей, комаров, мух).

Для приготовления карандаша в качестве формообразующих компонентов применяли парафин, вазелиновое и минеральное масло, а в случае мази и органосуспензии формообразующими компонентами были вазелиновое и минеральное масло. Выбор указанных веществ продиктованы тем, что они обеспечивают длительное защитное действие препарата при контакте животного с водой. Соотношение компонентов подбирали с учетом полученная системы, которая после гомогенизации удобно наносится и втирается в кожный покров животного. Содержание действующего вещества – циперметрина в карандаше, мази и органосуспензии составляет 0,05%.

Сложности возникли в процессе приготовления водной суспензии. Несмотря на довольно высокую дисперсность акарицид- и репелентсодержащего клиноптилолита и применения различных структурообразующих компонентов, получить стабильные (не оседавшие) водные суспензии не удалось. В связи с указанным цеолит – алюмосиликат с жесткой кристаллической структурой заменили алюмосиликатом со слоистой кристаллической структурой – монтмориллонитовой глиной месторождения с.Аскана (Озургетский р-он, Грузия). Получить порошки акарицид- и репелентсодержащей глины по разработанной для цеолитов методике не удалось, в связи с чем был разработан новый метод приготовления инсектоакарицидного препарата в форме водной суспензии циперметринсодержащей глины.

Карьерную асканглину обогащали методом обратной пептизации [8], сушили в термостате при температуре 105-110<sup>0</sup>С и измельчали в шаровой мельнице. Готовили 0,5-1,0 %-ную водную эмульсию циперметрина которым набухали обогащенную и измельченную глину до получения пасты с 10%-ным содержанием воздушносухой глины. Поскольку монтмориллонитовая глина набухает за счет увеличения межслоного пространства [9], молекулы циперметрина в окруженные молекулами воды должны расположиться в этом же пространстве. Из 10%-ной пасты готовили рабочие растворы с 1%-ным содержанием воздушносухой глины, которым обрабатываются животные. После высыхания суспензии на кожной поверхности животного образуются микрочастицы глины в межслоное пространство которого находится циперметрин. Такое расположение циперметрина определяет его контролируемое выделение и следовательно, пролонгированное инсектоакарицидное действие препарата.

Пролонгированными инсектоакарицидными свойствами обладают так же разработанный нами циперметринсодержащий микроэмульсионный препарат, в котором дисперсионная среда масло, а дисперсионная фаза – вода. Эмульсия готовится в специальном эмульгаторе смешением двух составов. В первом содержится минеральное масло (индустриальные масла по ГОСТ 20799-88), органиофильный ПАВ и синтетический пиретроид, а во втором – гидрофильный ПАВ растворенное в

горячей воде. Из-за наличия в системе органогфильного и гидрофильного ПАВ поверхностное натяжение на разделе фаз эмульсии уменьшается до минимальных значений (порядка  $10^{-2}$  мнм). Следовательно, в полученной таким способом системе свободная энергия приближается к нулю и в отличие от обычных эмульсий, термодинамически стабильна. Размер сферических агрегатов полученной микроэмульсии не превышает 0,01 мкм.

Растворением полученного препарата в воде (соотношением 1:30) получается рабочий раствор молочного цвета с содержанием циперметрина 0,05-0,06%. Наличие масла в водном растворе микроэмульсии определяет надежную фиксацию препарата на кожном покрове животного в условиях контакта животного с водой и сохранение защитных акарицидных свойств продолжительный период времени.

Акарицидная активность разработанных препаратов была изучена как в лабораторных условиях, при непосредственном контакте препаратов на паразитарные клещи, так и в реальной среде обработкой препаратами кожный покров животных с насаженными клещами.

При лабораторных исследованиях в чашки петри (основные и контрольные) помещали по 15 единиц паразитарные клещи одного вида (голодные нимфы, личинки, голодные исытые имаго). На теле паразитов, размещенных в основные чашки, наносился испытуемый препарат, а на теле клещей в контрольных чашках кантаминировали смесь компонентов тех же препаратов без циперметрина.

Проведенными лабораторными исследованиями установлено, что от воздействия препаратов голодные имаго парализуются через 10-15 минут и погибали в течение суток. Сытые самки парализовались через 10-15 минут и погубали в течение 30-35 часов. Сытые нимфы парализовались после 15 минут и погибали через 25-30 часов. Голодные личинки парализовались через 5-10 минут и погибали в течение 15-24 часов.

Для изучения пролонгированного действия впитывающие (фанера) и невпитывающие (стекло) поверхности обрабатывали разработанными препаратами и насаживали на них иксодовые клещи через 1-6 недель с момента обработки. Норма расхода рабочих растворов 50 мл/м<sup>2</sup>. Испытания показали, что разработанные препараты сохраняют высокую акарицидную активность как на впитывающие, так и невпитывающие поверхности.

В реальной среде разработанные препараты исследовали как на опытных животных, так и в фермерных хозяйствах различных районов (Болниси, Марнеули, Дманиси) восточной Грузии. По полученным данным после обработки препаратами на кожном покрове животных в течении 20-25 дней не были обнаружены клещи, тогда как на кожном покрове каждого необработанного животного с того же стада находились в среднем 10-15 индивидумов.

На основе результатов проведенных исследований [10-12], можно рекомендовать разработанные нами препаративные формы: карандаш, пудра, мази, суспензии, эмульсия для защиты животных от кровососущих паразитов.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Катаева Т.С. Изучение развития иксодовых клещей как критерии выбора акарицида. «Ветеринария», 2006, №7, с. 35-37.
2. Фомичева Е.Д. Сезонная активность эктопаразитов крупного рогатого скота в Волгоградской области. «Ветеринария», 2004, №8, с. 30-33.
3. გ. ვოდეტიშვილი, ლ. მაკარიძე, გ. ჩიქაძე და სხვ. იქსოდური ტკიპების გავრცელება ქვემო ქართლის ზოგიერთ რაიონში (ფაუნა, ეკოლოგია). საქ. სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტის შრომათა კრებული, ტ.1, №4 (45), 2008წ. გვ. 120-124
4. Рославцева С.А. Микрокапсулированные инсектициды — новая перспективная препаративная форма. «Агрохимия», 1992. № 10. С. 122-126.
5. Андроникашвили Т.Г., Гогодзе М.И., Гвасалиა В.П. Применение в чаеводстве клиноптилолит-содержащего туфа для снабжения растений микроэлементами в биологически активной форме. Материалы Всесоюзной научно-технической конференции по добыче переработке и применению природных цеолитов. Тбилиси, «Сакартвело», 1989, с. 295-299.
6. Кюридзе З.И., Крупеникова А.Ю., Андроникашвили Т.Г. Влияние агрессивных сред на состав клиноптилолита. В кн «Клиноптилолит» (труды симпозиума по вопросам исследования и применения клиноптилолита). Тбилиси «Мецниереба», 1977, с. 96-101.
7. Кругликий Н.Н., Ломтадзе О.Г., Кругликая В.Я., Паховчишин С.В. Изучение лиофильных

- свойств клиноптилолита. Журн. коллоид. химии, 1985, т.47, № 4, с. 693-697.
8. *შიშინიაშვილი მ.ე., Авсаркисова А.И.* Авторское свидетельство №1994484.
  9. *Овчаренко Ф.Д.* Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, «Наукова думка», 1961, с. 210.
  10. *Ломтадзе О.Г., Чимакадзе Г.Ф., Бердзенишвили Л.В.* Определение остаточного количества акарицидного препарата в органах и тканях кроликов. Сборник научных трудов Грузинского Государственного аграрного Университета, 2009, т. 1, № 4(45), с.146-149.
  11. *Чимакадзе Г.А., Макаридзе Л.А., Ломтадзе О.Г.* Технология приготовления препаративных форм акарицидных препаратов с пролонгированным действием (предварительные исследования). Сборник научных трудов Грузинского Государственного аграрного Университета, 2009, т. 2, № 3(48), с.126-128
  12. *Чимакадзе Г.А., Ломтадзе О.Г.* Акарицидное действие препарата в форме мази на клещей *Rhipicephalis sanguineus* (предварительные исследования). Известия национальной Академии Грузии, серия химическая, 2009, т.35, № 2, с.184-185.

### ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების საწინააღმდეგო ახალი პროლონგირებული თვისების პრეპარატები

ომარ ლომთაძე, მიხეილ ჟენტი, გივი ჩიმაკაძე  
*სსიპ პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*  
*საქართველოს სახელმწიფო აგრარული უნივერსიტეტი*  
**რეზიუმე**

მომზადებულია ცხოველთა პარაზიტული ტკიპების საწინააღმდეგო, სხვადასხვა პრეპარატული ფორმის (ხსნარი, პუდრი, ლილიმენტი, ფანქარი, სუსპენზია, ემულსია), ახალი პროლონგირებული თვისების საშუალებები. პუდრის, ლილიმენტის და ფანქრის ფორმის პრეპარატების განხორციელებულ აკარიციდული მოქმედებას განაპირობებს მათ რეცეპტურაში ბუნებრივი ალუმოსილიკატების (კლინოპტილოლიტი, მონტმორილონიტური თიხა) გამოყენება. ძირითადი მოქმედი ნივთიერების, სინთეზური პირეტროიდის (ციპერმეტრინი) მოლეკულების განთავსება კლინოპტილოლიტის მსხვილ ცეოლიტურ არხებში და ბენტონიტური თიხის სტრუქტურულ ფენებს შორის განსაზღვრავს მათ კონტროლირებად გამოყოფას. ხსნარის ფორმის პრეპარატის პროლონგირების ეფექტს განსაზღვრავს ციპერმეტრინის და გამოყენებული ბუნებრივი გამხსნელის ტერპენტინების სინერგიული ურთიერთმოქმედება. ემულსიის შემთხვევაში ეფექტურობა გამოწვეულია წყალში და ზეთში ხსნადი ორი ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების გამოყენებისა და სწორი შერჩევის შედეგად მიკროემულსიის წარმოქმნით. ლაბორატორიულ და რეალურ პირობებში გამოცდით დადგინდა შემუშავებული პრეპარატების მაღალი ეფექტურობა.

### NEW PREPARATIONS AGAINST TICKS WITH LONG TERM EFFECT

Omar Lomtadze, Micheil Jgenti, Givi Chimakadze  
*P. Melikishvili State Institute of Physical and Organic Chemistry*  
*Georgian State Agrarian University*

#### SUMMARY

Various forms (mixture, powder, liniment, pencil, suspension, emulsion) of preparations against ticks have been made. The long term effect of preparations forms - powder, liniment and pencil are due to the fact that natural aluminosilicates (Clinoptilolite, Montmorillonite clay) are used in preparation forms' structures. On its hand, their effect is controlled by the main active substance – synthetic pyrethroid (cypermethrin) which is located in major channels of Clinoptilolite as well as in structural layers of benton clay. The long term effect of mixture form of the preparation is due to the synergic interaction of cypermethrin and natural dissolvent – turpentine. Long term effect of emulsion form of the preparation is due to the usage of active substances that can be dissolved in water and oil as well as by correct selection creating micro emulsion. After examining the preparation real environment and in laboratory conditions, high effectiveness of the elaborated preparation forms were identified

## ქიმიური ტექნოლოგია

## სამხედრო უნიფორმის პაკეტის ქვეშ არსებული მიკროკლიმატის დამოკიდებულება გამომყენებელი ნაწილის გოჭკოვან შემადგენლობაზე

მერაბ დათუაშვილი, ნინო დოლიძე, ლია ლურსმანაშვილი, ირინა უგრეხელიძე, ქეთევან ჩირვაძე  
*ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

მაღალი სამომხმარებლო თვისებების მქონე ტანსაცმელის დაგეგმარება შეუძლებელია მისდამი წაყენებული ჰიგიენური მოთხოვნების გათვალისწინების გარეშე. სწორედ ტანსაცმელისადმი წაყენებული ჰიგიენური მოთხოვნები განაპირობებს ადამიანის ორგანიზმთან მის ურთიერთშეთანხმების ხარისხს და რაც უფრო მაღალია მისი მნიშვნელობა, მით მაღალია კომფორტულობის ხარისხი, მცირეა ავად გახდომის ალბათობა და მნიშვნელოვნად მაღლდება შემოქმედებითი საქმიანობის მუხტი. [1].

გარემოს მავნე პირობების ზემოქმედებისაგან დასაცავად და პროფესიული საქმიანობის შესრულებისათვის დაგეგმარებული სამხედრო უნიფორმა თავისი არსით წარმოადგენს ერთგვარ „მიკროსაცხოვრებელს“ ჯარისკაცებისათვის და მისი რაციონალური ფორმირება მნიშვნელოვნად განაპირობებს დაკისრებული მოვალეობების შესრულების ხარისხს. აქედან გამომდინარე, სამხედრო უნიფორმის რაციონალური პაკეტის დაგეგმარების პროცესი მეტად მნიშვნელოვანი საკითხია და მისი შესრულება შეუძლებელია გარკვეული მეცნიერული გამოკვლევების გარეშე.

სამხედრო უნიფორმით შემოსილი ჯარისკაცის (ისევე, როგორც ნებისმიერი ადამიანის) კომფორტული მდგომარეობა უმეტესწილად განისაზღვრება მისი სხეულის სითბური მდგომარეობით [2]. ეს უშუალო კავშირშია როგორც გარე სამყაროს მეტეოროლოგიურ ფაქტორებთან, ისე სამოსის კონსტრუქციასთან, გამოყენებული მასალის სახეობასა და ფორმირებული პაკეტის ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე. სამხედრო უნიფორმის პაკეტის ქვეშ ფორმირებული მიკროკლიმატი შესაძლებელია შემდეგი მაჩვენებლებით შეფასდეს: ტემპერატურა, ჰაერის ტენიანობა და ვენტილაციის ხარისხი. ჩვენი კვლევის მიზანს საქართველოს შეიარაღებული ძალებში გამოყენებულ და რეკომენდირებულ უნიფორმათა პაკეტის ქვეშ არსებული მიკროკლიმატი წარმოადგენს.

გამოკვლევა ჩატარებული იქნა 120 რესპოდენტზე. შედარებითი ანალიზის მიზნით გამოკვლეული იქნა სხვადასხვა დანიშნულების (საზაფხულო, საზამთრო) და ბოჭკოვანი შემადგენლობის მქონე უნიფორმათა პაკეტები. სამოსის სახედ მიღებული იქნა მოხმარებაში არსებული ყოველდღიური სამხედრო საველე უნიფორმა (მაისური, ტრუსი, შარვალი, ხალათი, კეპი), ე.წ. ერაცის და კოსოვოს ფორმები. ზამთრის სეზონის შესაბამისი უნიფორმის კომპლექტს ემატებოდა ქურთუკი გაყვლითილი საზედაპირე ქსოვილით. არსებულთან ფარდობითი ანალიზის მიზნით, ასევე გამოკვლეული იქნა ჩვენს მიერ რეკომენდირებული „რიპ-სტოპის“ (ბამბა 70%, პოლამელი 30%) საზედაპირე ქსოვილისაგან დამზადებული პაკეტი.

უნიფორმის პაკეტის ქვეშ გამოსაკვლევი წერტილების რაოდენობა და მისი ტოპოგრაფია შერჩეული იქნა ზამთრისა და ზაფხულის პირობებიდან გამომდინარე. ტემპერატურის აწევის შემთხვევაში ტანსაცმლის ქვეშ კლიმატი იცვლება ძირითადად გულმკერდისა და ზურგის არეში; საწინააღმდეგო შემთხვევაში, კი ცვლილებები გულმკერდის, ზურგის, მხრების, წელისა და თეძოს არეშია შემჩნეული [3]. უნიფორმის პაკეტის ქვეშ ტემპერატურის კვლევა განხორციელდა თერმოწყვილებისა და თერმომეტრების მეშვეობით. ტენიანობის განსაზღვრისათვის გამოყენებული იქნა ელექტროფსიქომეტრული მეთოდი, რომელიც მდგომარეობს შემდეგში: პაკეტის ქვეშ, საჭაერო შრეში ტემპერატურის გაზომვა ხორციელდება მშრალი და დატენიანებული თერმომეტრების მეშვეობით. უნიფორმების ვენტილაციური მახასიათებლები გულისხმობს მისი ფორებისა და კომპლექტის ფუნქციონირების სიციხეების მეშვეობით ჰაერის გარე სამყაროსთან გაცვლის პროცესს. აღნიშნული მაჩვენებლის დასადგენად განხორციელდა ტენის იმ რაოდენობის განსაზღვრა (მასის) რომელიც გამოიყოფა ორგანიზმის მიერ და შეიწოვა უნიფორმის პაკეტმა.

მათემატიკური ანალიზის საფუძველზე შედგენილი იქნა ექსპერიმენტული მონაცემების შემაჯამებელი ცხრილი – 1.

ცხრილში 1. სამხედრო უნიფორმის პაკეტის ქვეშ მიკროკლიმატის პარამეტრები კომპლექტაციისა და ნელეულის სისიტემის მიხედვით

ნიმუშის №	პაკეტის კომპლექტაცია	ბოჭკოვანი შემადგენლობა	ჰაერის ტემპერატურა პაკეტის ქვეშ t <sup>0</sup> , სთ.		პაკეტის ქვეშ ჰაერის ფარდ. ტენიანობა %, სთ.		პაკეტის მიერ შეწოვილი ტენის რაოდენობა გრ. სთ.
			მშვიდი მდგომარეობა	აქტიური მდგომარეობა	მშვიდი მდგომარეობა	აქტიური მდგომარეობა	
<b>ზაფხული</b>							
1	მაისური ხალათი შარვალი	ბამბა 30% ვისკ. 70% ბამბა 30% პოლიამიდი 70% ბამბა 30% პოლიამიდი 70%	32,3	35,9	50	68	35
2	მაისური ხალათი შარვალი	ბამბა 100% ბამბა 80% პოლიამიდი 20% ბამბა 80% პოლიამიდი 20%	30,2	31,8	40	50	60
3	მაისური ხალათი შარვალი	ბამბა 30% ვისკოზა 70% ბამბა 50% პოლიამიდი 50% ბამბა 50% პოლიამიდი 50%	30,2	32,5	45	55	50
4	მაისური ხალათი შარვალი	ბამბა 100% ბამბა 70% პოლიამიდი 30% ბამბა 70% პოლიამიდი 30%	30.3	32.1	45	53	55
<b>ზამთარი</b>							
5	№1 კომპლექტი + ქურთუკი	პოლიეთერი, გაჟღენთილი აკრილის ფისით	31.4	34.3	48	60	30
6	№2 კომპლექტი + ქურთუკი	—	30.5	32.4	38	50	45
7	№3 კომპლექტი + ქურთუკი	—	30.7	32.6	42	54	40
8	№4 კომპლექტი + ქურთუკი	—	30.6	32.4	39	52	45

შენიშვნა: №1 - ამჟამად არსებული უნიფორმა; №2 ე.წ. ერაცის ფორმა; №3. ე.წ. კოსოვოს ფორმა; №4 შემოთავაზებული კომპლექტაცია.

კვლევის შედეგების ანალიზმა აჩვენა სამხედრო უნიფორმის პაკეტის ქვეშ მიკროკლიმატის ცვლილების დამოკიდებულება გამოყენებულ მასალათა ბოჭკოვან შემადგენლობაზე. ადამიანი კომფორტულად გრძნობს თავს (60%-იანი ტენიანობის შემთხვევაში) იმ შემთხვევაში, როცა ტემპერატურა სხეულის ზედაპირსა და ტანსაცმლის პირველ ფენას შორის 30÷32<sup>0</sup>-ის ტოლია; აქტიური დარვირთვის შედეგად საათში გამოყოფილი ოფლის რაოდენობა კი 40-50 გრ/სთ-ს უნდა შეადგენდეს [3]. აქედან შეიძლება დავასკვნათ: ჩვენს მიერ გამოსაკვლევედ აღებული ნიმუშებიდან

ყველაზე საუკეთესო მაჩვენებლები როგორც ზაფხულის, ისე ზამთრის კომპლექტაციის შემთხვევაში, გააჩნია ნიმუშს №2, რაც პირველ რიგში განპირობებულია მასალებში ბამბის ბოჭკოს დიდი რაოდენობრივი მაჩვენებლებით.

თუ გავითვალისწინებთ იმ ფაქტს, რომ ზემოხსენებულ ჰიგიენურ მაჩვენებლებთან ერთად სამხედრო უნიფორმის დაგეგმარებისას გამოყენებულ მასალებს წაეყენება საკმაოდ მკაცრი მოთხოვნები ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე, შეიძლება დავასკვნათ – ბოჭკოვანი შემადგენლობის ვარიანტებით შესაძლებელია სასურველი ჰიგიენური და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების მიღწევა.

მოცემული სამუშაო შესრულებულია პროექტის მიხედვით, რომელიც რეალიზებულია საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური ხელშეწყობით (გრანტი №07/7 -242). სტატიაში გამოთქმული მოსაზრებები ეკუთვნის ავტორებს და შესაძლოა არ ასახავდეს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის შეხედულებებს.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Коблякова Е.Б., Ивлева Г.С., Романов В.Е. и др.* Конструирование одежды с элемента САПР. Легпромбытиздат. М. 1988.
2. *Модестова Е.А., Алыменкова Н.Д.* Материаловедение швейного производства. Легпромбытиздат. М. 1986. 424 с.
3. *Делль Р.А., Афанасьева Р.Ф.* Гигиена одежды. М. «Легкая индустрия» 1979. 180с.

#### DEPENDENCE OF THE MICROCLIMATE UNDER THE PACKAGE OF MILITARY UNIFORMS FROM THE FIBROUS COMPOSITION OF THE MATERIALS USED

Merab Datuashvili, Nino Dolidze, Lia Lursmanashvili, Irina Ugrehelidze, Ketevan Chirgadze  
*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University*

#### SUMMARY

In this paper we addressed the critical question of the relationship characterized by the parameters of the microclimate of a uniform set of properties of fibrous raw material used. There are methods for the study of temperature, relative humidity, ventilation, and military uniforms as a summer or winter, and a complete set of tabular data are presented from experimental studies. In the process of designing the product by varying the chemical composition of the materials used can achieve the required performance.

#### ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОКЛИМАТА ПОД ПАКЕТА ВОЕННОЙ УНИФОРМЫ ОТ ВОЛОКНИСТОГО СОСТАВА ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ.

М.В.Датуашвили, Н.А.Долдидзе, Л.Г.Лурсманашвили, И.Угрехелидзе, К.А.Чиргадзе  
*Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели*

#### РЕЗЮМЕ

В работе рассмотрен важнейший вопрос взаимосвязи параметров, характеризующий микроклимат под пакетом униформы от волокнистого свойства используемого сырья. Приведены методы исследования температуры, относительной влажности и вентилируемости военной униформы как летней, так и зимней комплектации и в табличном виде представлены полученные данные экспериментальных исследований. В процессе проектирования изделия методом варьирования химического состава используемых материалов, можно достичь требуемых эксплуатационных показателей.



## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИНЕЙНЫХ И СТРУКТУРИРОВАННЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ ОБУВНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе, М.Г.Грдзелидзе  
 Кутаисский государственный университет им. А. Церетели

В обувной промышленности в качестве материала низа обуви широко применяются, как линейные, так и структурированные бутадиен-стирольные термоэластопласти на базе блок-сополимеров ДСТ-30 и Сибилен.

Наиболее широко изучены и внедрены в производстве обуви серные вулканизирующие группы для полимерных композиционных материалов низа обуви. Однако эти структурирующие агенты не лишены недостатков. К недостаткам серной вулканизации относится необходимость введения в полимерную систему ускорителей вулканизации, замедлителей подвулканизации, активаторов и других агентов, что создает большие трудности в производстве синтетических материалов для низа обуви.

Перечисленные выше недостатки можно устранить путем применения новых типов структурирующих агентов. Использование латентных отвердителей ("скрытые" отвердители ЛО-3 – это вещество, проявляющие свою активность при повышенных температурах) и исследования термодинамических закономерностей линейных и структурированных бутадиен-стирольных термоэластопластов, целью прогнозирования технологических характеристик материалов, является актуальной проблемой для обувной промышленности.

Термодинамические свойства выше указанных полимеров – теплоемкость и ее изменения, энтальпию и энтропию фазовых переходов, энергетические изменения различной природы, кинетические характеристики процессов и релаксационных переходов исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии на приборе "Du Pont Instruments 912 DSC" (США) [1-3].

На рис. 1 и 2 приведены зависимости энергии активации от температуры исследуемых блок-сополимеров ДСТ-30 и Сибилен с различными структурирующими агентами.

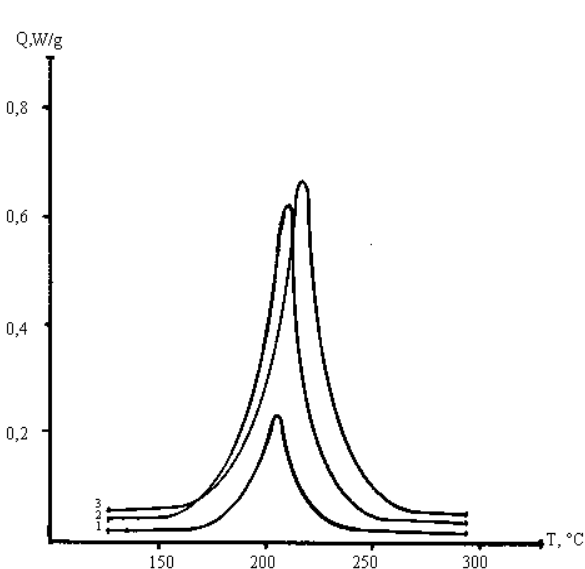


Рис. 1. Зависимость эффективной энергии активации от температуры. 1 – ДСТ – 30 без отвердителя, 2 – ДСТ – 30 с латентным отвердителем ЛО-3 и 3 – ДСТ – 30 серный вулканизат.

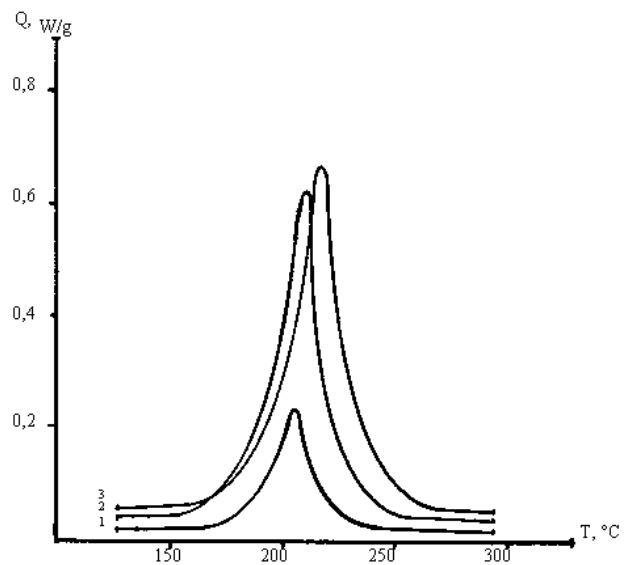


Рис. 2. Зависимость эффективной энергии активации от температуры. 1 – Сибилен без отвердителя, 2 – Сибилен с латентным отвердителем ЛО-3 и 3 – Сибилен серный вулканизат.

Введение латентного отвердителя практически не влияет на положение максимума, соответствующего  $\alpha$ -релаксационному переходу, при этом энергия активации кооперативного сегментального движения возрастает у ДСТ-30 и Сибилена почти в 3 раза.

В случае использования серной вулканизирующей системы температурные переходы смещаются в сторону более высоких температур и энергия активации  $\alpha$ -релаксационного перехода несколько выше. Это позволяет предположить, что проведение серной вулканизации по сравнению с латентной, приводит к получению более жестких систем.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать некоторые обобщения:

- структурирование идет по непрерывной фазе, ограничивая подвижность полибутадиеновых блоков;
- в присутствии сшивающих агентов строение и порядок расположения доменов претерпевают изменения.
- метод ДСК показывает, что в случае применения латентного отвердителя ЛО-3 параметры  $\alpha$ -релаксации в доменах меняются меньше, чем у серных вулканизаторов, т.е. сохраняется более подвижная структура, меняется только эластомерная фаза.

Сопоставление результатов исследования показывает, что с использованием латентного отвердителя ЛО-3 по сравнению с серными вулканизирующими группами показало, что все температурные переходы серных вулканизаторов смещаются в сторону более высоких температур и энергия активации  $\alpha$  – релаксационного перехода несколько выше, что приводит ухудшению пласто – эластических свойств продуктов серной вулканизации по сравнению с латентными.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Годовский Ю.К.* Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1996, с. 216.
2. Переходы и релаксационные явления в полимерах. Под ред. Р. Бойера. М.: Мир, 1988, с. 348.
3. *Бартенев Г.М.* Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979, с. 228.

#### წრფივი და სტრუქტურირებული საფეხსაცმელზე თერმოელასტოპლასტების თერმოდინამიკური თვისებები

მერაბ შალამბერიძე, ნატალია ლომთაძე, მაია გრძელიძე  
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

#### რეზიუმე

სტატიაში მოყვანილია წრფივი და სტრუქტურირებული ბუტადიენ-სტიროლის თერმოელასტოპლასტების ДСТ-30 და სიბილენის თერმოდინამიკური თვისებები. კვლევებით დადგენილია, რომ ლატენტური გამამყარებლის ЛО-3 ფუძეზე დამზადებული პოლიმერები ხასიათდებიან გაცილებით კარგი პლასტო-ელასტიური თვისებებით ვიდრე შესაბამისი პოლიმერების გოგირდოვანი უულკანიზატები.

#### THERMODINAMICAL PROPERTIES OF LINIER AND STRUQTURIZED THERMOPLASTES FOR SHOES

Merab Shalamberidze, Natalia Lomtadze, Maia Gdzeldze  
The Akaki Tsereteli Kutaisi State University

#### SUMMARY

Thermodynamical properties of linier and struqturized thermoplasts ДСТ-30 and sybelene has been investigated. That thermoplasts on the base of the latent hardeners have better plastic – elastic properties then corresponding sulfurous vulcanization of polymers has been established.

## მეცნიერების ისტორია

## თბილისის თერმული წყლების ანალიზის ისტორიისთვის

თამარ ცინცაძე, მაია რუხაძე, ლეილა ხიდაშელი, რაულ ჩაგუნავა  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ცნობილია, რომ თბილისის თერმული წყლების ანალიზურ კვლევებს საფუძველი ჩაეყარა ჯერ კიდევ 1772 წელს, როდესაც აკად. აკიულდენშტელტმა მისი ქიმიური შედგენილობის დასადგენად თვისებითი ანალიზი გამოიყენა [1].

კვლევების მეორე ეტაპი, უკვე რაოდენობრივი ანალიზის გამოყენებით, მხოლოდ რამდენიმე ათეული წლის შემდეგ დაიწყო და მისი შედეგები 1829 წ. გამოქვეყნდა პოლკოვნიკ როტიეს ნაშრომში „თბილისიდან კონსტანტინეპოლში მოგზაურობის გზის მკვლევები“ [2].

რუსეთის არმიის პოლკოვნიკი, წარმოშობით ბელგიელი როტიე (გარდაიცვალა სავარაუდოდ 1829 წ.) 1811-1818 წ.წ. საქართველოში იმყოფებოდა და მე-20 დივიზიის შტაბის უფროსის მოვალეობას ასრულებდა. მან გამოაქვეყნა ორი ნაშრომი – 1815 წ. „ჩანაწერები საქართველოში“ და 1829 წ. აღნიშნული „გზის მკვლევები“ [2].

აღწერილი კვლევითი სამუშაო „გზის მკვლევების“ თანახმად, უცნობი ანალიტიკოსის მიერ თბილისის წყლის ანალიზისათვის გამოკვლეული იქნა 100 ფუნტი წონის აბანოს წყალი, რომლის ტემპერატურა რეომიურის შკალით 40°-ს შეადგენდა.

ჩატარებული სამუშაოს შედეგად დადგინდა, რომ საანალიზო სინჯი გრანებში შემდეგი რაოდენობის კომპონენტებს შეიცავდა: ნატრიუმის ბიკარბონატი – 29; ნატრიუმის სულფატი – 36; ნატრიუმის ქლორიდი – 24; კალციუმის ბიკარბონატი – 20; მანგიუმის ბიკარბონატი – 8; რკინის ბიკარბონატი – 2; კაჟმიწა – 9; ფისოვანი ექსტრაქტები – 4.

რეომიურის შკალით 40° ცელსიუსის 50°-ს შეესაბამება, რაც 3°-ით აღემატება თბილისის გოგირდოვანი წყლების იმ მაქსიმალურ ტემპერატურას, რომელიც თანამედროვე განზომილებით იყო დადგენილი [3]. რაც შეეხება წყლის ქიმიურ შედგენილობას, ფაქტობრივად, აღნიშნულ სიაში იგივე კომპონენტებია მოტანილი, რაც თანამედროვე ანალიზის საშუალებითაც არის დადგენილი. თანამედროვე მონაცემებთან შედარების მიზნით გრანები გრამებში გადავიყვანეთ და როტიეს მონაცემები ცალკეული იონებისთვის წარმოვადგინეთ მგ/ლ განზომილებაში (ასეთი გადაყვანისას ვითვალისწინებდით, 1 გრანი = 62,02 მილიგრამს და 1 ფუნტი ანუ 409,9 გრამი წყლის წონა შეიძლება 409,9 მილილიტრი მოცულობის წყლის შესაბამის წონად დავუშვათ).

გადათვლების შედეგად მიღებული შედეგები მოტანილია ცხრილში 1, სადაც მეორე სვეტი ამ შედეგებს ეთმობა, ხოლო მესამე, მეოთხე და მეხუთე სვეტებში წარმოდგენილია თბილისის თერმების სამი სხვადასხვა ჭაბურღილის შესაბამისი წყლის ქიმიური შემადგენლობის თანამედროვე მონაცემები [3].

ცხრილი 1. თბილისის თერმული წყლების ქიმიური შედგენილობა

№	კომპონენტები	როტიეს მონაცემები მგ/ლ	თანამედროვე მონაცემები, მგ/ლ		
			№1 ჭაბურღილი	№2 ჭაბურღილი	№3 ჭაბურღილი
1	$Na^+ + K^+$	39,3	78	113	134
2	$Mg^{2+}$	2,0	2	3	3
3	$Ca^{2+}$	7,3	16	14	62
4	$Fe^{2+}$	0,9	---	---	---
	ჯამი	49,5	96	130	139
6	$HCO_3^{2-}$	55,5	23	56	140
7	$SO_4^{2-}$	36,6	26	30	249
8	$Cl^-$	21,9	53	103	46
9	$CO_3^{2-}$	-----	48	24	---
10	$HS^-$	-----	10	22	12
	ჯამი	114,0	160	237	447
12	$SiO_2$	13,5	38	46	35
13	$R_2O_3$	6,0	8	6	4
	საერთო მინერალიზაცია	183,0	302	419	685

როგორც ცხრილიდან ჩანს, თბილისის თერმული წყლების მარილების შემადგენლობაში უცნობმა ანალიტიკოსმა ბიკარბონატის ანიონები დააფიქსირა (55,5 მგ/ლ), შემდეგ რაოდენობრივად ნატრიუმის კათიონები (39,3 მგ/ლ), სულფატის და ქლორიდის ანიონები (36,9 მგ/ლ და 22,0 მგ/ლ). შედარებით ნაკლები რაოდენობით შეიცავს საანალიზო ხსნარი კალციუმის, მაგნიუმის და რკინის კათიონებს (7,3; 2,0 და 0,9 მგ/ლ) და საერთოდ არ შეიცავს კარბონატის და სულფიდების ანიონებს, სამაგიეროდ უცნობ ანალიტიკოსს ხსნარში დაფიქსირებული აქვს ისეთი საგანგებო კომპონენტები, როგორცაა კაჟმიწა და ფისოვანი მინარევები (13,5 და 6,0 მგ/ლ). საერთო მინერალიზაცია როტიეს თანახმად 122 გრანს შეესაბამება, რაც მგ/ლ-ში გადაყვანისას 183 მგ/ლ უტოლდება.

ცხრილიდან კარგად ჩანს, რომ ანალიზის ძველი მონაცემები საკმაოდ კარგად თანხვდება თანამედროვე მონაცემებს. უცნობმა ანალიტიკოსმა თბილისის თერმულ წყლებში თითქმის ყველა ის კომპონენტი დააფიქსირა, რომლებიც თანამედროვე ანალიზებით იქნა გამოვლენილი. თანხვდენა რაოდენობრივი თვალსაზრისითაც დამაკმაყოფილებელია და რიცხვითი მონაცემების განსხვავება უმეტეს შემთხვევაში ერთი რიგის ფარგლებს არ სცილდება.

თანხვდენის საერთო სურათში გამონაკლისთანაც გვაქვს საქმე, ვინაიდან როტიეს მონაცემებით თერმული წყალი შეიცავს რკინას და არ შეიცავს კარბონატებსა და სულფიდებს, მაშინ როდესაც თანამედროვე მონაცემებით საპირისპირო მდგომარეობა ფიქსირდება, მაგრამ, განსხვავებები არა ანალიზის დროს დაშვებული შეცდომით არის გამოწვეული, არამედ საანალიზოდ აღებული ნიმუშის შედგენილობის თავისებურებებით უნდა იყოს განპირობებული. კერძოდ, ის ფაქტი, რომ ცხრილის ოთხი სინჯიდან რკინა მხოლოდ ერთ შემთხვევაშია და თანაც ადრეული პერიოდის ანალიზით არის გამოვლენილი, სულაც არ ნიშნავს, რომ თანამედროვე ანალიზებით მისი შემცველობა თბილისის თერმულ წყლებში არ ფიქსირდება. უცნობი ანალიტიკოსის მონაცემები რომ რეალურ ვითარებას ასახავს, ეს დასტურდება რ. კუპცისის მონაცემებით, რომელთა თანახმად თბილისის 9 აბანოდან ოთხის წყალი რკინას შეიცავს რკინის კარბონატის ან სულფატის სახით –[4].

მოულოდნელი არ არის არც ის ფაქტი, რომ უცნობმა ანალიტიკოსმა წყალში კარბონატების არსებობა ვერ დაადასტურა, თბილისის ზოგიერთი წყალი ამ კომპონენტს არ შეიცავს და შორს რომ არ წავიდეთ, ამის კონკრეტულ მაგალითად ცხრილში 1 მესამე ჭაბურღილი შეიძლება იქნას დასახელებული. უფრო დამაფიქრებელია როტიეს კომპონენტების სიაში ისეთი კომპონენტების მოუხსენებლობა, როგორცაა  $H_2S+HS^-$ . არ არის გამორიცხული, რომ სინჯში  $HS^-$ -ის მცირე რაოდენობის გამო მისი ფიქსირება ვერ მოხერხდა, ხოლო რაც შეეხება თავისუფალ გოგირდწყალბადს, სავარაუდოდ მისი მონაცემების მოტანა როტიეს ან გამორჩა, ან საერთოდ ამ ნაერთის ანალიზი უცნობმა მკვლევარმა არ ჩაატარა.

გ. აბიხი როტიეს სიით სარგებლობისას საგანგებოდ აღნიშნავს, რომ ეს სია აქროლადი ნაწილების იგნორირების გამო ამ ნაწილების გარეშე არის მოტანილი [5].

წარმოდგენილი ცხრილიდან ნათლად ჩანს აგრეთვე, რომ თბილისის წყლები თანამედროვე მონაცემებთან შედარებისას საერთო მინერალიზაციის დაბალი მაჩვენებლით ხასიათდება. მე-3, მე-4 და მე-5 სვეტის ნიმუშებში მინერალიზაცია საგრძნობლად ჭარბობს მე-2 სვეტის ნიმუშს. როტიეს თანახმად საანალიზო წყლის 100 ფუნტი არააქროლადი შემადგენელ ნაწილების მხოლოდ 122 გრანს შეიცავს, რომელიც მგ/ლ-ში 183 მგ/ლ-ი ტოლ რიცხვით სიდიდეს შეესაბამება. ის საგრძნობლად ჩამორჩება თანამედროვე ანალიზებით მიღებულ მონაცემებს, რომლებიც 302-685 მგ/ლ-ის ფარგლებში მერყეობს.

მიუხედავად ამისა, ეს მონაცემი სანდობის თვალსაზრისით დაეჭვების საბაბს არ იძლევა, ვინაიდან ფაქტობრივად იგივე შედეგი მიიღო ცნობილმა ფიზიკოსმა ფრიდრიხ პაროტმაც.

1829 წელს გამოქვეყნებულ ნაშრომში პაროტი აღნიშნავს, რომ მისი გამოკვლევის თანახმად 100 ფუნტი თბილისის თერმული წყალი, რომლის სვედრითი წონა 1,00022-ს შეადგენს, დისტილირებულ წყალზე 128 გრანით მძიმე აღმოჩნდა. ე.ი. თერმული წყლის საერთო მინერალიზაციის მაჩვენებლად პაროტმა 6 გრანით განსხვავებული და მამსაღამე, ფაქტობრივად იგივე რიცხვითი სიდიდე დააფიქსირა, რაც როტიეს ნაშრომში მოხსენებულმა უცნობმა ანალიტიკოსმა (6 გრანით განსხვავება კიდევ უფრო უმნიშვნელო ჩანს მისი გრამებში გადაყვანისას, სადაც ის 1 ლიტრზე გადათვლით 9 მილიგრამს ანუ 0,009 გრამს შეესაბამება). ამ თანხვდენის გათვალისწინებით უცნობი ანალიტიკოსის მიერ ჩატარებულ სამუშაოს მოგვიანებით მაღალი შეფასება მისცა გამოჩენილმა გეოლოგმა გ. აბიხმა (1806-1886 წ.წ.), რომელიც 1870 წელს სათავეში ჩაუდგა თბილისის წყლების შემსწავლელი კომისიის მუშაობას და საფუძველი ჩაუყარა ამ წყლების სისტემატურ მეცნიერულ გამოკვლევებს. კომისიის

ანგარიშში ის საგანგებოდ ხაზს უსვამდა, რომ “Это определение получает особенное значение вследствие близкого совпадения с результатом анализа, сделанного еще во времена Паррота, по которому в 100 фунтов Тифлисской минеральной воды должно содержаться только 122 грана нелетучих составных частей”[5].

გ. აბიხი უცნობი ანალიტიკოსის სამუშაოს მარტო მაღალი შეფასებით კი არ შემოიფარგლა, არამედ ის თავის ანგარიშშიც გამოიყენა, როგორც თბილისის თერმული წყლის ქიმიური შედგენილობის იმ დროისათვის ერთადერთი და თანაც სანდო მახასიათებელი. აქედან გამომდინარე, როტიეს მონაცემები უდაოდ ქიმიის ისტორიკოსების განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებენ, როგორც თავისი დროისათვის მაღალკვალიფიციურად შესრულებული გამოკვლევის შედეგები. აღნიშნული გამოკვლევა იმ მხრივაც იმსახურებს ყურადღებას, რომ ის ქრონოლოგიურად იმ პირველ სამუშაოს წარმოადგენდა, რომელიც თბილისის თერმული წყლის შედგენილობის განსაზღვრას რაოდენობრივი ანალიზის საშუალებით ითვალისწინებდა. აქედან გამომდინარე, უდაოდ საინტერესო უნდა იყოს ამ ანალიზის შესრულების ზუსტი თარიღის დადგენა, ვინაიდან როტიესთან დაკავშირებული მასალებიდან ნათლად ჩანს, რომ ასეთ თარიღად არ შეიძლება იქნას მიჩნეული 1829 წელი, როდესაც მისი ნაშრომი დაიბეჭდა.

ჭეშმარიტი თარიღის დასადგენად უნდა გაითვალისწინოთ ის წლები, როდესაც როტიე ცხოვრობდა საქართველოში და როდესაც გამოქვეყნდა მისი ნაშრომები. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, თბილისის ღვიზის შტაბის უფროსად ის 1811-1818 წ.წ. მუშობდა, რაც შეეხება ნაშრომებს, პირველი „ჩანაწერები საქართველოში“ მან გამოსცა 1815 წელს, როდესაც ჯერ კიდევ თბილისში იმყოფებოდა, მეორე ნაშრომი - „თბილისიდან კონსტანტინეპოლამდე მოგზაურობის გზა მკვლევარი“ გამოვიდა 1829 წელს, როდესაც ავტორი უკვე დიდი ხნის წინ (11 წლის წინ) წამოსული იყო საქართველოდან.

პირველ ნაშრომში თბილისის თერმული წყლის ქიმიური შედგენილობა საერთოდ არ მოიხსენიება, რაც იმ გარემოებაზე მიუთითებს, რომ 1815 წლამდე ასეთ მასალებს როტიე არ ფლობდა. ამიტომ ანალიზის ჩატარების თარიღის ქვედა ზღვარი უდაოდ 1815 წელი უნდა იქნას მიღებული. რაც შეეხება ზედა ზღვარს, მის დასადგენად გადამწყვეტი მნიშვნელობა ენიჭება როტიეს თბილისში ცხოვრების ბოლო წლებს. ცხადია, რომ თბილისის თერმული წყლის ანალიზის შედეგები მას უშუალოდ უნდა მიეღო უცნობი ანალიტიკოსისაგან და ძნელი დასაჯერებელია (და გამორიცხულიცაა) რომ მისთვის ეს შედეგები საქართველოდან წასვლის შემდეგ გადაეზაუნათ. ასე რომ, ანალიზის ჩატარების თარიღად ვგულისხმობთ როტიეს თბილისში ცხოვრების პერიოდს, ე.ი. 1818 წელი უნდა მივიჩნიოთ.

განხილული მასალების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ თბილისის თერმული წყლების ქრონოლოგიურად პირველი რაოდენობრივი ანალიზის მეთოდით გამოკვლევას ადგილი ჰქონდა 1815-1819 წლების ინტერვალში.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Хидашели Л.В., Чагунава Р.В., Гахокидзе Р.А., Шенгелия Р.М.* Об истории первого химического анализа Тбилисских термальных вод. Georgian Eng. News, 2001, No 4.
2. Par le colonel Rottiers. Itireraire de Tiflis a Constantinopole. Bruxelles, 1829.
3. *Чихелидзе С.С.* Природные ресурсы Грузинской ССР. Т. III. Москва: изд-во АН СССР, 1961, с. 321, 343.
4. *Кутцис Р.Д.* Краткий обзор минеральных вод и лечебных грязей Грузии. НКЗ ССР Грузии, 1925, с. 83.
5. *Абих Г.* Отчет комиссии, назначенной для исследования Тифлисских минеральных источников. Тифлис, 1870, с. 122.

#### FOR HISTORY OF TBILISI THERMAL WATER

Tamar Tsintsadze, Maia Rukhadze, Leila Khidasheli, Raul Chagunava  
Georgian Technical University

#### SUMMARY

The article devote for history of scientific study of Tbilisi mineral water. There has been shown, that the chronological quantitative analysis of thermal water has been done by unknown chemist 1815-1818 years.

#### ДЛЯ ИСТОРИИ АНАЛИЗА ТЕРМАЛЬНЫХ ВОД ТБИЛИСИ

Т.Г.Цинцадзе, М.В.Рухадзе, Л.В.Хидашели, Р.В.Чагунава  
Грузинский технический университет

#### РЕЗЮМЕ

Статья посвящается истории научного изучения Тбилисских термальных вод. Показано, что хронологически первый количественный анализ термальной воды был произведен неизвестным химиком в интервале 1815-1818 гг.

## ქიმიური ტერმინოლოგია

## ჰალოგენების ჟანგბადიანი მჟავების ქართული სახელწოდებების შესახებ

ციური რამიშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

თეორიული და გამოყენებითი ქიმიის საერთაშორისო კავშირის (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) რეკომენდაციით [1] ჰალოგენების ჟანგბადიანი მჟავების სახელწოდებები უნდა შეესაბამებოდეს ნორმებს, რომლებიც მოტანილია ცხრილში 1. ქართულენოვან ქიმიურ ლიტერატურაში ქლორის, ბრომისა და იოდის ჟანგბადიანი მჟავების ზოგიერთი დამკვიდრებული სახელწოდება, როგორც ჩანს, რუსული ექვივალენტის შესაბამისად არის წარმოქმნილი (ცხრილი 2) და ის არ შეესაბამება IUPAC-ის მიერ ზემოთ აღნიშნულ ნორმებს; კერძოდ, ეს ეხება ჰალოგენ(V)- და ჰალოგენ(VII)-მჟავების სახელწოდებებს.

ცხრილი 1. ჰალოგენების ჟანგბადიანი მჟავების ტრივიალური სახელწოდებები დაშვებული IUPAC-ის მიერ [1]

მჟავას ზოგადი ფორმულა	სახელწოდება IUPAC-ის მიხედვით	
	ინგლისურად	გერმანულად
HXO	Hypohalogenous Acid	Hypohalogenige Säure
HXO <sub>2</sub>	Halogenous Acid	Halogenige Säure
HXO <sub>3</sub>	Halogenic Acid	Halogen Säure
HXO <sub>4</sub>	Perhalogenic Acid	Perhalogen Säure

ცხრილი 2. ჰალოგენების ჟანგბადიანი მჟავების ტრივიალური სახელწოდებები ქართულ, რუსულ, ინგლისურ და გერმანულ ენებზე

მჟავას ფორმულა	დამკვიდრებული ქართული სახელწოდება [2]	არსებული სახელწოდება		
		რუსული [3]	ინგლისური [1]	გერმანული[4]
HClO	ჰიპოქლოროვანი მჟავა	Хлорноватистая кислота	Hypochlorous acid	Hypochlorige Säure (Unterchlorige Säure)
HClO <sub>2</sub>	ქლოროვანი მჟავა	Хлористая кислота	Chlorous acid	Chlorige Säure
HClO <sub>3</sub>	ჰიპოქლორმჟავა	Хлорноватая кислота	Chloric acid	Chlorsäure
HClO <sub>4</sub>	ქლორმჟავა	Хлорная кислота	Perchloric acid	Perchlorsäure <sup>b</sup> (Überchlorsäure)
HBrO	ჰიპობრომვანი მჟავა	Бромноватистая кислота (гипобромистая кислота)	Hypobromous acid	Hypobromige Säure
HBrO <sub>2</sub>	ბრომვანი მჟავა*	Бромистая кислота	(Bromous acid) <sup>a</sup>	Bromige Säure
HBrO <sub>3</sub>	ჰიპობრომმჟავა	Бромноватая кислота	Bromic acid	Bromsäure
HBrO <sub>4</sub>	ბრომმჟავა*	Бромная кислота	Perbromic acid	Perbromsäure
HOI	ჰიპოიოდვანი მჟავა*	Йодноватистая кислота	Hypoiodous acid	Hypoiodige Säure
HOI <sub>2</sub>	იოდვანი მჟავა	Йодистая кислота	(Iodous acid) <sup>a</sup>	Iodige Säure
HOI <sub>3</sub>	ჰიპოიოდმჟავა	Йодноватая кислота	Iodic acid	Iodsäure <sup>b</sup>
HOI <sub>4</sub>	იოდმჟავა, მეტაიოდმჟავა*	Йодная кислота (метайодная кислота)	Metaperiodic acid	Metaperiodsäure <sup>b</sup>
HO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> )	ორთოიოდმჟავა*	Ортойодная кислота	Orthoperiodic acid	Ortoperiodsäure <sup>b</sup>
3HOI <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O (H <sub>7</sub> I <sub>3</sub> O <sub>14</sub> )	ტრიიოდმჟავა*	Трийодная кислота	Triperiodic acid	Triperiodsäure <sup>b</sup>
(HOI <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	პოლიიოდმჟავა*	Полийодная кислота	Polyperiodic acid	Poliperiodsäure

<sup>a</sup> არსებობს მხოლოდ მათი შესაბამისი მარილები; <sup>b</sup> სუფთა, უწყლო მჟავას ფორმით იზოლირებადი.

\* არ არის შეტანილი [2]-ში.

აღნიშნულის თანახმად მიზანშეწონილად მიგვაჩნია, რომ ჰალოგენ(V)- და ჰალოგენ(VII)-მჟავების სახელწოდებები ქართულ ენაზე შეესაბამებოდეს თეორიული და გამოყენებითი ქიმიის საერთაშორისო კავშირის რეკომენდაციას და იკითხებოდეს შემდეგნაირად:

მჟავას ფორმულა	IUPAC-ის შესატყვისი ქართული სახელწოდება	შესაბამისი მარილების არსებული სახელწოდებები
HClO <sub>3</sub>	ქლორმჟავა	ქლორატი
HClO <sub>4</sub>	პერქლორმჟავა	პერქლორატი
HBrO <sub>3</sub>	ბრომმჟავა	ბრომატი
HBrO <sub>4</sub>	პერბრომმჟავა	პერბრომატი
HIO <sub>3</sub>	იოდმჟავა	იოდატი
HIO <sub>4</sub>	პერიოდმჟავა (მეტაპერიოდმჟავა)	პერიოდატი (მეტაპერიოდატი)
H <sub>5</sub> I <sub>6</sub>	ორთოპერიოდმჟავა	ორთოპერიოდატი
H <sub>7</sub> I <sub>3</sub> O <sub>14</sub>	ტრიპერიოდმჟავა	ტრიპერიოდატი
(HIO <sub>4</sub> ) <sub>n</sub>	პოლიპერიოდმჟავა	პოლიპერიოდატი

ასეთ შემთხვევაში აღდება სრული შესაბამისობა ჰალოგენ(V)- და ჰალოგენ(VII)-მჟავების სახელწოდების ქართულენოვან გამოსახულებასა და ქიმიური ნომენკლატურის საერთაშორისო მოთხოვნებს შორის.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Nomenclature of Inorganic Chemistry. IUPAC Recommendations 2005. N.G.Connelly, T.Damhus, R.M.Hartshorn, A.T.Huttor. The Royal Society of Chemistry. IR 1.6.7 and IR 8. ISBN 0 85404 438 83. [http://www.Google.de IUPAC Nomenclature \(Chemie\)](http://www.Google.de IUPAC Nomenclature (Chemie)).
2. ოთხენოვანი ქიმიური ლექსიკონი. თბილისი.: “უნივერსალი”, 2004, გვ. 447.
3. Химическая энциклопедия. Т. 1-5. Москва: “Советская энциклопедия”, 1988.
4. *Holleman A.Fr., Wiberg N.* Lehrbuch der Anorganischen Chemie. 102 Auflage. Berlin: Walter de Gruyter (WdG), 2007, s. 2149.

#### ABOUT GEORGIAN NAMES FOR OXIGEN ACIDS OF HALOGENS

Tsiuri Ramishvili, Vladimer Tsitsishvili  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

#### SUMMARY

Discrepancy of Georgian names for oxygen acids of halogens, in particular, for halogen(V)- and halogen(VII)-acid's names with recommendations of IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry, has been shown, and corresponding correct names in Georgian have been proposed for such acids.

#### О ГРУЗИНСКИХ НАЗВАНИЯХ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ ГАЛОГЕНОВ

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

#### РЕЗЮМЕ

Показано, что грузинские названия некоторых кислородных кислот галогенов, в частности галоген(V)- и галоген(VII)-кислот, не соответствуют рекомендациям Международного союза общей и прикладной химии, в связи с чем предложены соответствующие названия для этих кислот.

## 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 – შავ-თეთრი გრაფიკული (\*.bmp, \*.dib, \*.jpg, \*.gif და სხვ.) ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება. ავტორების შეკვეთით, გამოქვეყნებული სტატიების გავრცელებისათვის შესაძლებელია როგორც ქალაქში ამობეჭდილი ასლების, ისე ელექტრონული პოსტისათვის მისაღები ფორმების (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf და სხვ.) მომზადება.

## 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 monochrome (\*.bmp, \*.dib) or black/white (\*.jpg, \*.gif, etc.) files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support. According to authors order, hard paper copies as well as any suitable for e-mailing forms (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf, etc.) of published articles are prepared.

## 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), а рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде черно-белых графических (\*.bmp, \*.dib, \*.jpg, \*.gif и др.) файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку. По заказу авторов, для распространения опубликованных статей, по договоренности могут быть подготовлены как копии на бумаге, так и в любой пригодной для электронной почты форме (\*.doc, \*.rtf, \*.pdf и др.).