

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

2015 № 3 **ტომი**
Volume 41
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

2015 № 3 **ტომი**
Volume 41
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 41 № 3

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

2015

სარედაქციო კოლეგია

ი.ჯორდანია, შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, ვ.ციციშვილი (რედაქტორი), თ.აგლაძე, ა.ბაკურიძე, ზ.ფაჩულია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია, ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება
თბილისი, რუსთაველის გამზირი 52
პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი, მდივანი ქ.ებრალიძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-62; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge
ჟურნალის ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1-დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე: www.ipoc.org.ge
სტატიების რეფერატებს აქვეყნებს Chemical Abstracts* და საქართველოს რეფერატული ჟურნალი**

EDITORIAL BOARD

I.Jordania, Sh.Samsoniya, E.Kemertelidze, G.Tsintsadze, V.Tsitsishvili (Editor), T.Agladze, A.Bakuridze, Z.Pachulia

Georgian National Academy of Sciences, Department of Chemistry and Chemical Technologies
52 Rustaveli av., Tbilisi
Executive Secretary R.Tsiskarishvili, K.Ebralidze
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-62; e-mail: chematsne@posta.ge
Digital version of Proceedings (from volume 33, No 1) see at web-site www.ipoc.org.ge
Abstracts of articles are published in Chemical Abstracts* and Georgian Abstracts Journal**.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

И.С.Жордания, Ш.А.Самсония, Э.П.Кемертелидзе, Г.В.Цинцадзе, В.Г.Цицишвили (редактор), Т.Р.Агладзе, А.Дж.Бакуридзе, З.В.Пачулия

Национальная Академия наук Грузии, Отделение химии и химических технологий
Тбилиси, проспект Руставели 52
Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили, секретарь К.Г.Эбралидзе
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 254-15-62; эл.почта: chematsne@posta.ge
Электронную версию журнала (начиная с тома 33, № 1) смотрите на веб-сайте www.ipoc.org.ge
Резюме статей публикуются в Chemical Abstracts* и Грузинском реферативном журнале **

* 2540 Olentangy River Road, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210-0012, USA, American Chemical Society
** LERL TECHINFORMI, <http://www.tech.org.ge>; www.tech.caucasus.net

შინაარსი

არაორგანული ქიმია

- თ.მაჩლაძე, თ.ლეჟავა, თ.ლოლაძე, რ.ჯორბენაძე.* მყარფაზური რეაქციები მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის თერმული დამუშავებისას 175
- კ.რუხაია, მ.კიკალიშვილი.* სურმის (III) ოქსიდის დაჟანგვა ელემენტური გოგირდით ნატრიუმის სულფიდის წყალხსნარში 179
- მ.სვანიძე, ბ.ფურცელაძე, ე.შოშიაშვილი, ი.ჩხაიძე, რ.ჩაგელიშვილი, ზ.სამხარაძე.* მანგანუმის სულფატის მიღება ჭიათურის მანგანუმის მადნების შლამებიდან გოგირდოვანი აირისა და გოგირდმჟავას ერთდროული მოქმედებით 182

ელექტროქიმია

- თ.მარსაგიშვილი, გ.ტატიშვილი, ნ.ანანიაშვილი, მ.გაჩეჩილაძე, ჯ.მეტრეველი, გ.მამიაშვილი.* ნიკელის თერმომედეგი დანაფარები ალუმინსა და მის შენადნობებზე 184

ორგანული ქიმია

- გ.კანდელაკი, მ.ჩხაიძე, მ.ციცავი.* პლატიფილინისა და სენეციფილინის სუპერკრიტიკული CO₂-ით ექსტრაქციის შესწავლა და ოპტიმიზაცია 188

ფიზიკური ქიმია

- ლ.ეპრიკაშვილი, ვ.ციციშვილი, თ.კორძაია, მ.ზაუტაშვილი, ნ.ფირცხალავა, მ.ძგანია.* პარაფაზული ელუენტის გავლენა ნივთიერებათა შეკავებისა და დაყოფაზე აირ-თხევად ქრომატოგრაფიაში* 196
- ა.ამაგერამოვი, ა.ზ.ზალოვი, ნ.ავერდიზაძე.* მანგანუმი (II)-ის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული განსაზღვრა 2,4-დიჰიდროქსითიოფენოლით და ამინოფენოლებით* 203
- ა.ფაშაევი, ო.დავარაშვილი, მ.ენუქაშვილი, ზ.ახვლედიანი, ლ.ბიჩკოვა, მ.ძგანია, ე.ზლომანოვი.* IV – VI ნახევარგამტარული ნანოფენების ოპტიკური ტრანსმისიის და შთანთქმის სპექტრების სპეციფიკა* 209
- მ.არონიშვილი, ზ.ვარდოსანიძე, ი.ნაზუტრიშვილი, რ.სალუქვაძე, ს.თავზარაშვილი, ქ.თევდორაშვილი, ა.ჭანიშვილი, გ.ჭილაია.* ზოგიერთი შენადნობის კუთრი მასის ნამატის განსაზღვრა მათი ოქსიდირების პროცესის კინეტიკური პარამეტრებით* 214

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

- ნ.ნეფარიძე, ე.ჩხაიძე, ვ.ტაბიძე, მ.სირაძე, დ.ხარაძე, რ.ქაცარავა.* გვერდით ჯაჭვში ნ-ალკილის ჯგუფების შემცველი ბიოდეგრადირებადი თანაპოლიესტერამიდების თერმული თვისებების კვლევა 215
- მ.ავალიანი, ბ.ფურცელაძე, მ.გველესიანი, ე.შოშიაშვილი, ნ.ბარნოვი.* კონდენსირებული ფოსფატები, როგორც არაორგანული პოლიმერები და მათი გამოყენების სფეროები* 230

ნავთობის ქიმია

- გ.ხიტირი, ი.ჩიკაიძე, თ.ვაბუნია.* კვლევები ნავთობსადენის ნარჩენის უტილიზაციისათვის 231
- ნ.ხეცურიანი, ე.თოფურია, ზ.გონგლიაშვილი, ე.უშარაული, ქ.გოდერძიშვილი, ი.მჭედლიშვილი, ზ.მოლოდინაშვილი, მ.ჩხაიძე.* საქართველოს მეორადი ნედლეულიდან მიღებული საწვავი ბრიკეტების დახასიათება 233

ფარმაცოქიმია

- გ.ნებიერიძე.* საქართველოს მოზარდი კუროსთავის ფოთლების ფლავონოიდური გლიკოზიდები* 240
- მ.ალანია, ქ.შალაშვილი, თ.სალარეიშვილი, მ.სუთიაშვილი, ნ.ქავთარაძე.* საქართველოს ფლორის პარკოსანთა (LEGUMINOSAE L.) ოჯახის მცენარეები – ბიოლოგიურად აქტიური ფლავონოიდების წყარო* 244

* რეზიუმე

ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები

მ.ციცაგი, მ.ჩხაიძე, მ.ჩხაიძე, მ.ბუზარიაშვილი, ქ.ებრაღიძე, ც.რამიშვილი, ვ.ციციშვილი. მანდარინის (Citrus Unshiu) კანიდან ეთერზეთების, კაროტინოიდების და ბიოფლავანოიდების სუპერკრიტიკული ფლუიდებით თანმიმდევრული ექსტრაქცია 248

ქიმიური ეკოლოგია

ა.დოლიძე, ნ.გაბრიაძე, ზ.მანველიძე, ი.მიქაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე. ანტიმიკრობული ნივთიერებების ძიება საქართველოს ზოგიერთ ენდემურ მცენარეში 253

ნ.ყალბაგაშვილი, დ.იოსელიანი, ვ.ბალარჯიშვილი, ლ.სამხარაძე, ი.მიქაძე, ა.დოლიძე. სპილენძის შემცველი ნარჩენებით დაბინძურებული წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიები 257

ლ.ტატიაშვილი, ი.მიქაძე, ნ.წეროძე, მ.ჯაფარიძე. ბუნებრივი ნედლეულიდან კატეხინებისა და ფლავონოიდების გამოყოფის ტექნოლოგია 263

ნ.ბარბაქაძე, თ.დეგებუაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, ი.მიქაძე, ა.დოლიძე. ენდოფიტური სოკოებიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მიღების შესაძლებლობები 268

ა.დოლიძე, ნ.ნონიკაშვილი, ქ.ებრაღიძე, ი.მიქაძე, ო.ლომთაძე. მცენარეული ნივთიერებები მანგანელთა საწინააღმდეგოდ 272

ქ.ქორიაშვილი, რ.ციცკარიშვილი, ნ.ნონიკაშვილი, ი.მიქაძე, ა.დოლიძე. გარემოში რადიონუკლიდების გაგვრცელების შეზღუდვის შესაძლებლობები 275

ქიმიური ტექნოლოგია

თ.კუჭუხიძე, ნ.ჯალალონია, მ.მუმლაძე, ი.ჯინიყაშვილი, თ.ქორქია, ვ.გაბუნია, რ.ჭვლია. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის ფხვნილების მიღება მეორადი ალუმინისაგან 279

რ.ჭვლია, თ.კუჭუხიძე, ნ.ჯალალონია, თ.არჩუაძე, ქ.სარაჯიშვილი, ვ.ქვარცხავა. α -ალუმინის ოქსიდის ფხვნილოვანი კომპოზიტების კონსოლიდაცია მაღალტემპერატურულ ვაკუუმურ ლუმელში ცხელი დაწნევის მეთოდით 288

რ.ჩაგელიშვილი, ც.გაგანიძე, ბ.ფურცელაძე, მ.ავალიანი, მ.გველესიანი, მ.ნადარეიშვილი. თიოშარდოვანას ოქროშემცველი ხსნარებიდან ელექტროქიმიური მეთოდით ოქროს გამოყოფის პროცესის შესწავლა 295

ბ.ფურცელაძე, თ.ჭყონია, მ.ავალიანი, ე.შოშიაშვილი, ი.ჩხაიძე, მ.სვანიძე, ზ.სამხარაძე, ნ.ბარნოვი. მანგანუმის კონცენტრატების მიღება 300

ნ.ლომთაძე, მ.ქარქაშაძე. ძირის მიმარების ჩამოსხმითი მეთოდისათვის რეზინის ნარევის რეცეპტურის დამუშავების საერთო პრინციპები 304

თ.როყვა, თ.ჩახუნაშვილი, დ.დანაშვილი, ნ.ბუთლიაშვილი, თ.მანაღაძე, ლ.როყვა. აზოტმყავა ელექტროლიტებიდან წვრილდისპერსული ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესის კვლევა* 310

მ.სირაძე, ნ.ნუფარიძე, ი.გოქსაძე, ე.ჩხაიძე, ო.დიოვიძე. მზესუმზირის და ბამბის ზეთების რაფინირების პროცესი 313

მ.ანთაძე, დ.გაბუნია, ო.ცაგარეიშვილი, ლ.ჩხარტიშვილი. β -ბორის კრისტალების ზრდის თავისებურებები* 318

გიორგი ციციშვილის ხსოვნას 319

ინფორმაცია ავტორებისათვის 320

* რეზიუმე

CONTENTS

INORGANIC CHEMISTRY

- T.Machaladze, T.Lezava, T.Loladze, R.Jorbenadze.* Solid-phase reactions of Madneuli Copper – pyrite flotation concentrate by thermal treatment* 178
- K.Rukhaia, M.Kikalishvili.* Oxidation of Antimony (III) Oxide with Elemental Sulfur in the Aqueous Solution of Sodium Sulfide* 181
- M.Svanidze, B.Purtseladze, E.Shoshiashvili, I.Chkhaidze, R.Chagelishvili, Z.Samkharadze.* Obtain of Manganese Sulfate from Chiatura's Manganese Ores Silts with Joint Action of Sulphureous Gas and Sulphuric Acid* 183

ELECTROCHEMISTRY

- T.Marsagishvili, G.Tatishvili, N.Ananiashvili, M.Gachechiladze, J.Metreveli, G.Mamniashvili.* Heat Resistant Nickel Coverings on Aluminium and its Alloys* 187

ORGANIC CHEMISTRY

- G.Kandelaki, M.Chkhaidze, M.Tsitsagi.* Study and Optimization of Supercritical CO₂ Extraction of Platyphyllin* 190

PHYSICAL CHEMISTRY

- L.Eprikashvili, V.Tsitsishvili, T.Kordzakhia, M.Zautashvili, N.Pirtskhalava, M.Dzagania.* The Effect of Vapour Phase Eluent on the Retention and Separation of Substances in Gas-Liquid Chromatography* 196
- A.M.Magerramov, A.Z.Zalov, N.A.Verdzade.* Extraction-Photometric Determination of Manganese (II) with 2,4-Dihydroxythiophenol and Aminophenols* 203
- A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Enukashvili, Z.G.Akhvlediani, L.P.Bychkova, M.A.Dzagania, V.P.Zlomanov.* Specificity of Optical Spectra of Transmission and Absorption of Nanolayers of A^{IV}B^{VI} Semiconductors* 209
- M.Aronishidze, Z.Wardosanidze, I.Nakhutsrishvili, R.Salukvadze, S.Tavzarashvili, K.Tevdorashvili, A.Chanishvili, G.Chilaya.* Determination of the Initial Specific Weight Gain of Some Alloys from the Kinetic Parameters of their Oxidation Process* 214

CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS

- N.Nepharidze, E.Chkhaidze, M.Siradze, V.Tabidze, D.Kharadze, R.Katsarava.* The Study of Thermal Properties of Biodegradable Copoly(Ester Amides) with Lateral N-Alkyl Substitutes* 226
- M.Avaliani, B.Purtseladze, M.Gvelesiani, E.Shoshiashvili, N.Barnovi.* A Propos of Inorganic Polymers – Condensed Phosphates and Spheres of their Applications 227

OIL CHEMISTRY

- G.Khitiri, I.Chikvaidze, T.Gabunia.* Study of the Possibilities for Disposing of Oil Pipeline Residues* 232
- N.Khetsuriani, E.Topuria, Z.Gongliashvili, E.Usharauli, K.Goderdzishvili, I.Mchedlishvili, Z.Molodinashvili, M.Chkhaidze, V.Tsitsishvili.* Characteristics of Combustible Briquettes Obtained from the Waste Raw Materials of Georgia* 239

PHARMACOCHEMISTRY

- V.Nebieridze.* Flavonoid Glycosides from the Leaves of *Tribulus Terrestris* Growing in Georgia 240

* Summary

<i>M. Alania, K. Shalashvili, T. Sagareishvili, M. Sutiashvili, N. Kavtaradze.</i> Plants of the Family <i>Leguminosae</i> L. of Georgian Flora as Potential Sources of Biologically Active Flavonoids*	247
<u>BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS</u>	
<i>M. Tsitsagi, M. Ckhaidze, M. Khachidze, M. Buzariashvili, K. Ebralidze, Ts. Ramishvili, V. Tsitsishvili.</i> Sequential Supercritical Fluid Extraction of Essential Oil, Carotenoids and Bioflavonoids from Tangerine (<i>Citrus Unshiu</i>) Peel*	252
<u>CHEMICAL ECOLOGY</u>	
<i>A. Dolidze, N. Gabriadze, Z. Manvelidze, I. Mikadze, N. Kavtaradze, L. Dolidze.</i> Search of Antibacterial Substances in Some Endemic Plants of Georgia*	256
<i>N. Kalabegashvili, D. Ioseliani, G. Balarjishvili, L. Samkharadze, I. Mikadze, A. Dolidze.</i> Technology of Purification of Water Contaminated by Copper-Bearing Waste*	262
<i>L. Tatiashvili, I. Mikadze, N. Tserodze, M. Djaparidze.</i> The Technology of Separation Catechines and Flavonoides from Natural Raw Materials*	267
<i>N. Barbakadze, T. Dgebuadze, N. Kavtaradze, L. Dolidze, I. Mikadze, A. Dolidze.</i> Possibilities of Obtaining Biologically Active Substances from Endophytic Fungi*	271
<i>A. Dolidze, N. Nonikashvili, K. Ebralidze, I. Mikadze, O. Lomtadze.</i> Plant Substances Against Pest*	274
<i>K. Kochiashvili, R. Tsiskarishvili, N. Nonikashvili, I. Mikadze, A. Dolidze.</i> Possibilities of Spreading of Radionuclides in the Environment*	278
<u>CHEMICAL TECHNOLOGY</u>	
<i>T. Kuchukhidze, N. Jalagonia, M. Mumladze, I. Jinikhashvili, T. Korkia, V. Gabunia, R. Chedia.</i> Preparation of α -Al ₂ O ₃ Powders from Aluminum Scrap*	287
<i>R. Chedia, T. Kuchukhidze, N. Jalagonia, T. Archuadze, Q. Sarajishvili, G. Kvartskava.</i> Consolidation α -Alumina Based Powder Composites in High Temperature Vacuum Furnace by Hot Pressing Method*	294
<i>R. Chagelishvili, Ts. Gagnidze, B. Purtseladze, M. Avaliani, M. Gvelesiani, M. Nadareishvili.</i> Study of Gold Extraction Process from Gold-Containing Thiourea Solutions by Electrochemical Method*	299
<i>B. Purceladze, T. Tchkonია, M. Avaliani, E. Shoshiashvili, I. Chkhaidze, M. Svanidze, Z. Samkhradze, N. Barnovi.</i> Producing of Manganese Concentrates*	303
<i>N. Z. Lomtadze, M. I. Karkashadze.</i> General Principles of Development of Compoundings of Molding Rubber Mixes*	309
<i>T. Rokva, T. Chakhunashvili, D. Dzanashvili, N. Butliashvili, T. Machaladze, L. Rokva.</i> Investigation of the Process of Fine-Dispersed Electrolytic Manganese Dioxide Production from the Nitric Acid Electrolyte *	312
<i>M. Siradze, N. Neparidze, I. Gokhadze, E. Chkhaidze, O. Diogidze.</i> The Refining Process of Sunflower and Cotton Oils*	314
<i>M. Antadze, D. Gabunia, O. Tsagareishvili, L. Chkhartishvili.</i> Features of β -Boron Crystals Growth*	318
In memory of Giorgi Tsitsishvili	319
INFORMATION for AUTHORS	320

* Summary

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Т.Е.Мачаладзе, Т.Г.Лежава, Т.Ж.Лоладзе, Р.П.Джорбенадзе.* Твердофазовые реакции в процессе термической обработки маднеульского медно-колчеданного флотационного концентрата* 178
- К.Рухая, М.Кикалишвили.* Окисление оксида сурьмы (III) элементной серой в водном растворе сульфида натрия* 181
- М.И.Сванидзе, Б.Х.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашвили, И.В.Чхаидзе, Р.Д.Чагелишвили, З.В.Самхарадзе.* Получение сульфата марганца из Чиатурских марганцевых рудных шламов с применением сернистого газа и серной кислоты* 183

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Т.Марсагишвили, Г.Татишвили, Н.Ананиашвили, М.Гачечиладзе, Дж.Метревели, Г.Мамниашвили.* Термостойкие никелевые покрытия на алюминии и его сплавах* 187

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Г.С.Канделаки, М.Ш.Чхаидзе, М.В.Цицаги.* Изучение и оптимизация экстракции платифилина и сенецифилина суперкритическим CO₂* 190

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Л.Г.Эприкашвили, В.Г.Цицишвили, Т.Н.Кордзахия, М.Г.Зауташвили, Н.В.Пиричалава, М.А.Дзаганя.* Влияние парафазного элюента на удерживание и разделение веществ в газо-жидкостной хроматографии 191
- А.М.Магеррамов, А.З.Залов, Н.А.Вердизаде.* Экстракционно-фотометрическое определение марганца (II) 2,4-дигидрокситиофенолом и аминифенолами 197
- А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, З.Г.Ахвледiani, Л.П.Бычкова, М.А.Дзаганя, В.П.Зломанов.* Специфика спектров оптического пропускания и поглощения нанослоев полупроводников A^{IV}B^{VI} 204
- М.Н.Аронишидзе, З.В.Вардосанидзе, И.Г.Нахуиришвили, Р.Э.Салуквадзе, С.П.Тавзарашвили, К.Г.Тевдорашвили, А.Г.Чанишвили, Г.С.Чилая.* Определение начального удельного привеса некоторых сплавов по кинетическим параметрам процесса их оксидирования 210

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- Н.С.Непаридзе, Е.Т.Чхаидзе, В.А.Табидзе, М.Г.Сирадзе, Д.П.Харадзе, Р.Д.Кацарава.* Изучение термических свойств биodeградируемых сополиэстерамидов с боковыми н-алкильными заместителями* 226
- М.Авалиани, Б.Пурцеладзе, М.Гвелесиани, Э.Шошиашвили, Н.Барнова.* О конденсированных фосфатах, как классе неорганических полимеров, и о сферах их применения* 230

НЕФТЕХИМИЯ

- Г.Ш.Хитири, И.Ш.Чикваидзе, Т.И.Габуня.* Изучение возможностей утилизации нефтепроводных остатков* 232
- Н.Т.Хецуриани, Э.Н.Топурия, З.Г.Гонглиашвили, Э.А.Ушараули, К.Г.Годердзишвили, З.Ф.Молодинашвили, И.Дж.Мчедлишвили, М.Н.Чхаидзе, В.Г.Цицишвили.* Характеристики горючих брикетов, полученных из вторичного сырья Грузии* 239

ФАРМАКОХИМИЯ

- В.Небиеридзе.* Флавоноидные гликозиды листьев якорцев стелющихся, произрастающих в Грузии* 243
- М.Д.Алания, К.Г.Шалашвили, Т.Г.Сагареишвили, М.Г.Сутиашвили, Н.Ш.Кавтарадзе.* Растения семейства *Leguminosae* L. флоры Грузии – потенциальные источники биологически активных флавоноидов 244

* Резюме

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

- М.Цицаги, М.Чхаидзе, М.Хачидзе, М.Бузариашвили, К.Эбралидзе, Ц.Рамишвили, В.Цицишвили.* 252
Последовательная экстракция суперкритическими флюидами эфирных масел, каротиноидов и биофлаваноидов из кожуры мандарина (Citrus Unshiu)*

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

- А.В.Долидзе, Н.Р.Габриадзе, З.К.Манвелидзе, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе.* 256
Поиск антимикробных веществ в некоторых эндемичных растениях Грузии*
- Н.Калабегашвили, Д.Иоселиани, Г.Баларджишвили, Л.Самхарадзе, И.Микадзе, А.Долидзе.* 262
Технологии очистки воды, загрязненной медьсодержащими отходами*
- Л.Т.Татиашвили, И.И.Микадзе, Н.П.Церодзе, М.З.Джапаридзе.* Технология выделения катехинов и флавоноидов из природного сырья* 267
- Н.Г.Барбакадзе, Т.А.Дгебуадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе, И.И.Микадзе, А.В.Долидзе.* 271
Возможности получения биологически активных веществ из эндофитных грибов*
- А.Долидзе, Н.Ноникашвили, К.Эбралидзе, И.Микадзе, О.Ломтадзе.* Растительные вещества против вредителей* 274
- К.Н.Кочиашвили, Р.П.Цискаришвили, Н.У.Ноникашвили, И.И.Микадзе, А.В.Долидзе.* 278
Возможности распространения радионуклидов в окружающей среде*

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Т.В.Кучухидзе, Н.Т.Джалагония, М.Г.Мумладзе, И.В.Джиникашвили, Т.В.Коркия, В.Г.Габуня, Р.В.Чедия.* Получение порошков α -Al₂O₃ из вторичного алюминия* 287
- Р.В.Чедия, Т.В.Кучухидзе, Н.Т.Джалагония, Т.Н.Арчуадзе, К.Г.Сараджишвили, Г.Р.Кварцхава.* 294
Консолидация порошковых композитов α -оксида алюминия методом горячего прессования в высокотемпературной вакуумной печи*
- Р.Д.Чагелишвили, Ц.М.Гагнидзе, Б.Х.Пурцеладзе, М.А.Авалиани, М.Т. Гвелесиани, М.В.Надарешвили.* Изучение процесса извлечения золота электрохимическим методом из золотосодержащих тиомочевинных кислых растворов* 299
- Б.Пурцеладзе, Т.Чкония, М.Авалиани, Э.Шошиашвили, И.Чхаидзе, М.Сванидзе, З.Самхарадзе, Н.Барнова.* Получение концентратов марганца* 303
- Н.З.Ломтадзе, М.И.Каркашадзе.* Общие принципы разработки рецептур литьевых резиновых смесей* 309
- Т.В.Роква, Т.А.Чахунашвили, Д.И.Дзанашвили, Н.Бутлиашвили, Т.Е.Мачаладзе, Л.Т.Роква.* 310
Исследование процесса получения мелкодисперсного электролитического диоксида марганца из азотнокислых электролитов
- М.Г.Сирадзе, Н.С.Непаридзе, И.Б.Гоксадзе, Е.Т.Чхаидзе, С.Ш.Диогидзе.* Процесс рафинации подсолнечного и хлопкового масел* 314
- М.Е.Антадзе, Д.Л.Габуня, О.А.Цагарейшвили, Л.С.Чхартишвили.* Особенности роста кристаллов β -бора 315

- Памяти Г.В.Цицишвили** 319
- ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ** 320

* Резюме

მყარფაზური რეაქციები მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის თერმული დამუშავებისას

თენგიზ მაჩალაძე, თინათინ ლეჟავა, თეონა ლოლაძე, რუსუდან ჯორბენაძე

ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ.ავლაძის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის 1000°C -მდე თერმული დამუშავების პროცესში მიმდინარე ძირითადი მყარფაზური რეაქციების დაზუსტების მიზნით ჩატარებულია მისი თერმოგრავიმეტრიული კვლევა, გათვლილია სავარაუდო რეაქციების თერმოდინამიკური პარამეტრები (ΔH , ΔS , ΔG) სტანდარტულ პირობებში და მათი წონასწორობის კონსტანტები ტემპერატურის აღნიშნულ დიაპაზონში.

მადნეულის საბადოში კოლჩედანური მადნის ძირითადი კომპონენტია ჰალკობირიტი თანამდევი მინერალებით [1]. თანამედროვე წარმოდგენით ჰალკობირიტი შედგება მთელი გამა, როგორც სტრუქტურული, ისე ქიმიური სახესხვაობებისაგან, რომელთა თვისებითი და რაოდენობითი შედგენილობა დამოკიდებულია როგორც სპილენძის და რკინის კათიონების თანაფარდობაზე, ისე გეოქიმიურ სისტემაში გოგირდის კონცენტრაციაზე [2]. კვლევის ობიექტის, მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის (Cu-16,5% Fe-24,4%, S-30,2%) გეოქიმიური სისტემის ფაზური შედგენილობის ცვლილება 300 -დან 1000°C -მდე ჟანგბადში გახურებისას მისი რენტგენოსტრუქტურული და ქიმიური ანალიზის მონაცემების საფუძველზე [3-4] წარმოდგენილია ცხრ.1.

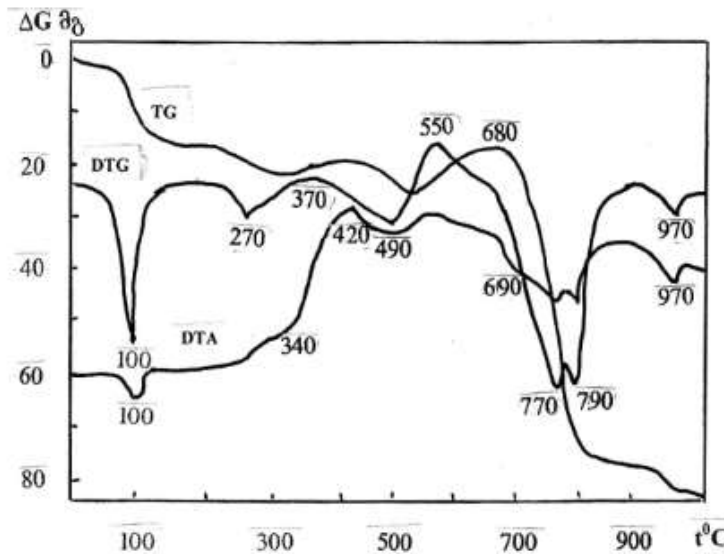
ცხრილი 1. მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის ფაზური შედგენილობის ცვლილება 300 -დან 1000°C -მდე ჟანგბადში გახურებისას

№	ტემპერატურა, $^{\circ}\text{C}$	უპირატესი ფაზა
1	300	CuFeS ₂ , ZnS, FeS ₂ , FeSO ₄ , Fe ₃ O ₄
2	400	ZnS, FeS ₂ , CuSO ₄ , Cu ₂ S, Fe ₃ O ₄ , FeO \cdot H
3	500	ZnS, Fe ₃ S ₄ , CuSO ₄ , Cu ₂ S, CuO \cdot Fe ₂ O ₃
4	600	ZnS, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Cu ₂ S, CuO \cdot Fe ₂ O ₃ , CuO \cdot CuO ₄
5	750	CuO \cdot Fe ₂ O ₃ , CuO, ZnO \cdot Fe ₂ O ₃
6	900	CuO \cdot Fe ₂ O ₃ , CuO, Fe ₃ O ₄

წინამდებარე კვლევა ჩატარებულია მადნეულის კოლჩედანური ფლოტაციური კონცენტრატის 1000°C -მდე თერმული დამუშავებისას მიმდინარე ძირითადი მყარფაზური რეაქციების დაზუსტების მიზნით.

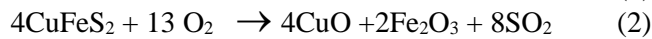
თერმოგრავიმეტრიული კვლევა ჩატარდა უნგრული წარმოების Q-1500D მარკის დერივატოგრაფზე, რომელიც გვაძლევს შესაძლებლობას ერთდროულად დავაფიქსიროთ ოთხი მრუდი: ტემპერატურის (T), მასის ცვლილების (TG) და მათი დიფერენციალური მრუდები (DTA) და (DTG). ექსპერიმენტი ტარდებოდა ღია კერამიკულ ტიველში. გახურების სიჩქარე $10^{\circ}/\text{წთ}$. ეტალონური ნივთიერება α - Al₂O₃. ექსპერიმენტის მეთოდიკა და ხელსაწყოების მუშაობის პრინციპი მოცემულია [5].

მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის 1000°C -მდე ჰაერის გარემოში გახურებისას თერმოგრამაზე (სურ. 1) DTA და DTG მრუდებზე 100°C -ზე ენლოთერმული ეფექტი შეესაბამება აღსორბირებული წყლის მოცილებას, რაც კარგად ემთხვევა სხვა მეთოდით ტენიანობის განსაზღვრის შედეგებს - მასის კლება 6% შეადგენს. ფლოტაციური კონცენტრატი შეიცავს CuSO₄-ს, რომლის გარკვეული ნაწილი გადადის კრისტალჰიდრატში. DTG მრუდზე 270°C -ზე ეფექტი შეესაბამება საკრისტალიზაციო წყლის მოცილებას. იკარგება მასის ~2%. დინამიურ რეჟიმში გახურებისას CuSO₄ \cdot 5H₂O ხუთი საკრისტალიზაციო წყლიდან 200°C -მდე ორ ეტაპად კარგავს 4 მოლ წყალს, რომლის მეხუთე მოლი ცილდება შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე 270°C -ზე [6], რაც ემთხვევა კონცენტრატის თერმოგრამაზე არსებულ ეფექტს.



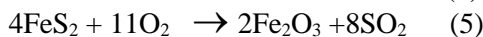
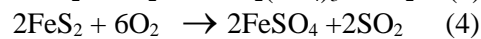
ნახ. 1. მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის თერმოგრამა

გაუწყლოების პროცესის დამთავრების შემდეგ ~300°C-ზე იწყება ეგზოთერმული რეაქციები, რაც გამოწვეულია სულფიდების ჟანგით და ხასიათდება ორი პარალელურად მიმდინარე პროცესით: უშუალოდ ჟანგვა და დისოციაციის შედეგად წარმოქმნილი გოგირდის შემდგომი დაჟანგვით აირად ფაზაში [7]. თერმოდინამიკური გათვლები გვიჩვენებს, რომ ჰალკოპირიტის, რკინის და სპილენძის სულფატის დისოციაციის რეაქციების ჯიბსის ენერგია ΔG დადებითი სიდიდეა, რაც ამ რეაქციების მსვლელობის ალბათობაზე მიუთითებს [5]. ზოგიერთი მკვლევარის აზრით ჰალკოპირიტის შესამჩნევი დისოციაცია იწყება 450-580°C ტემპერატურაზე და მთლიანად დისოცირდება 800-1000°C-ზე [9]. 500-600°C ტემპერატურულ ინტერვალში სპილენძის ფლოტაციურ კონცენტრატში არსებული ხალკოპირიტი ჰაერზე გახურებისას იჟანგება:

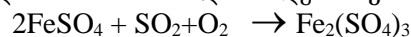


ქიმიური ანალიზის მიხედვით $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$ კონცენტრატში ჩნდება 400°C-ზე, მისი შემცველობა ტემპერატურის მატებასთან ერთად მცირდება და 600°C ზევით აღარაა. სპილენძის სულფატი უკვე 600°C-ზე შესამჩნევი სიჩქარით იშლება. 660 - 710°C ტემპერატურულ ინტერვალში წარმოიქმნება სპილენძის ფერიტი $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. ტემპერატურის მატებასთან ერთად მისი შემცველობა ქიმიური ანალიზის თანახმად მატულობს, ამასვე ადასტურებს რენტგენოგრაფული მონაცემები [3].

FeS_2 -ის შემცველობა კონცენტრატში 300°C-ზე ქიმიური ანალიზის თანახმად 18%-ია, უფრო მაღალ ტემპერატურაზე აღარაა. საწყის ნაერთში FeSO_4 -ის შემცველობა იყო 1,49%, ტემპერატურის მატებასთან ერთად მისი შემცველობა იზრდება, 500°C და უფრო მაღალ ტემპერატურაზე FeSO_4 ორვალენტიანი რკინის სულფატი კონცენტრატში არ ფიქსირდება. ამ პროცესებს შეესაბამება ეგზოთერმული რეაქცია თერმოგრამის DTA მრუდზე მაქსიმუმით 420°C-ზე და შემდეგი სავარაუდო რეაქციებით გამოიხატება:

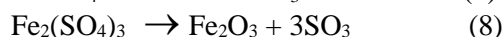
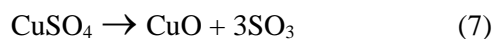


გამოყოფილი SO_2 რეაქციაში შედის FeSO_4 -თან და მიიღება რკინის სამვალენტიანი სულფატი.



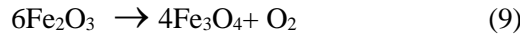
მასის მატება 1,35 % შეადგენს.

690 - 850°C ტემპერატურულ ინტერვალში ენდოთერმული ეფექტი DTA და DTG მრუდებზე გაორებული მაქსიმუმით 770°C და 790°C შეესაბამება რკინის და სპილენძის სულფატების დაშლას:



მასა~26%-ით იკლებს.

შემდგომ გახურებას მიყვავართ ენდოთერმულ ეფექტამდე მაქსიმუმით 970°C-ზე, რაც შეესაბამება რკინის ოქსიდის გარდაქმნას:



მასის კლება თეორიულად 3,33%-ია, თერმოგრამის მიხედვით -3,1%. კონცენტრატის შემდგომი გახურებისას 1000°C-მდე სხვა ეფექტები არ შეიმჩნევა.

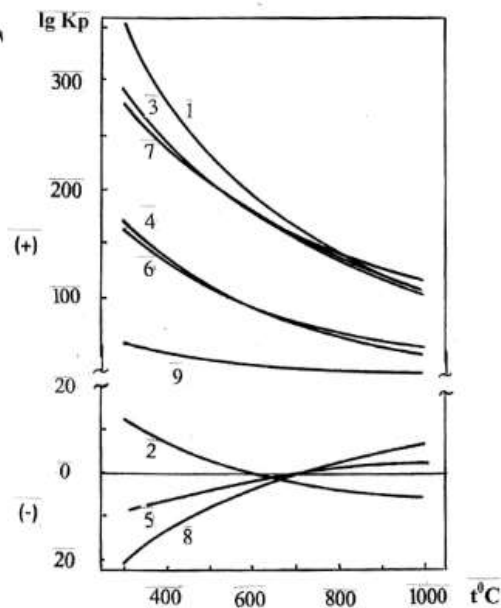
ულრიხის პირველი მიახლოების მეთოდის [10] გამოყენებით გამოთვლილი იქნა თერმოგრამაზე დაფიქსირებული ეგზოთერმული და ენდოთერმული ეფექტების ამსახველი სავარაუდო რეაქციების თერმოდინამიკური პარამეტრები (ΔH , ΔS , ΔG) სტანდარტულ პირობებში და კონცენტრატის თერმული დამუშავების ტემპერატურის ფარგლებში. ვანტ-ჰოფის იზოთერმის განტოლების გამოყენებით ცალკეული რეაქციისათვის დადგენილი იქნა $\lg Kp$ -თ დამოკიდებულება [11]. გათვლების შედეგები მოცემულია ცხრილში 2 და ნახ. 2-ზე.

ცხრილი 2. მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის გახურებისას მიმდინარე სავარაუდო რეაქციების ენთალპიის (ΔH), ენტროპიის (ΔS) და ჯიბსის თავისუფალი ენერჯიის (ΔG) მნიშვნელობები სტანდარტულ ტემპერატურაზე

№	რეაქცია	ΔH^0_{298} კალ/მოლი	ΔS^0_{298} კალ/კმოლი	ΔG^0_{298} კალ/მოლი	LgKp
1	$4\text{CuFeS}_2 + 15\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuSO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$	-1207045,64	-479,46	-1064166,56	780,55
2	$4\text{CuFeS}_2 + 13\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CuO} + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	-903285,64	-210,66	-840510,45	616,50
3	$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2$	-602140,09	-241,17	-530272,32	388,95
4	$2\text{FeS}_2 + 6\text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeSO}_4 + 2\text{SO}_2$	-515880,00	-149,22	-471413,04	345,78
5	$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$	-790600,00	-71,63	-769253,37	564,24
6	$2\text{FeSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	-86260,09	-91,95	-58859,28	43,17
7	$\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{CuO} + \text{SO}_3$	52450,00	44,54	39177,08	-28,74
8	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$	136370,09	137,37	95435,02	-70,00
9	$6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$	-111400,00	64,80	-130711,29	95,88

ითვლება, რომ თუ $Kp \geq 10^4$, რეაქცია შეუქცევადია და მიმართულია პროდუქტების მაქსიმალური წარმოქმნისაკენ, $Kp \leq 10^{-4}$, პროცესი ენერგეტიკულად შეუძლებელია. 10^4 - 10^{-4} მნიშვნელობისას პროცესი სხვადასხვა ხარისხით განისაზღვრება [11]

ნახ. 2-ზე მოყვანილი $\lg Kp$ -T დამოკიდებულების მრუდების მიხედვით თერმოგრამაზე დაფიქსირებული ეფექტების ამსახველი სავარაუდო რეაქციები ენერგეტიკულად შეუქცევადია, ან შექცევადობის გარკვეული ხარისხით განისაზღვრება.



ამგვარად, ნაშრომში წარმოდგენილი, პრეპარატული და თერმოგრაფიმეტრული კვლევების შედეგად შერჩეული მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის 1000°C-მდე თერმული დამუშავების პროცესის ამსახველი მყარფაზური რეაქციების მიმდინარეობის ალბათობა მაღალია.

ნახ. 2. მადნეულის სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის გახურებისას მიმდინარე სავარაუდო რეაქციების $\lg Kp$ -T დამოკიდებულების მრუდები (რეაქციები ნუმერაციის მიხედვით მოცემულია ცხრილში 2)

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Р.А.Ахвледиани, В.И.Гелеишвили, З.В.Отхмезури. К вопросу минералогии медных руд Маднеульского месторождения. Петрология, минералогия и техника. «Мецниереба», Тбилиси, 173-179. 1993.
2. Ю.К.Воробьев. Диагностика и изучение фазовых взаимоотношений минералов семейства халькопирита с помощью камеры КРФ. Сб.: «Рентгенография минерального сырья». М.: Недра, 1977, с.69-76.
3. ჯ.გველესიანი, თ.ლეჟავა, მ.მამფორია. სპილენძის კოლჩედანური მადნის ფლოტაციური კონცენტრატის დესულფურიზაცია ჟანგბადის გარემოში. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე (ქიმიის სერია), 2009, ტ.35, გვ.537-541.
4. В.Н.Гаприндашвили, Ш.Н.Андгуладзе. Комбинированные пирогидрометаллургические процессы переработки медно-колчеданных концентратов. Тбилиси, Технический университет. 1999, с.216.
5. თ.მახალაძე. თერმული ანალიზი. თბილისი, ტექნიკური უნივერსიტეტის გამომცემლობა, 2006.
6. თ.მახალაძე, ვ.შავლაყაძე, მ.სამხარაძე, ნ.კახიძე. კრისტალჰიდრატების დეჰიდრატაცია ქვაზიწონასწორულ პირობებში. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი. 2007, ტ.7, №3, გვ.263-266.
7. Н.П.Диев, В.В.Подучев и др. Труды института металлургии Уральского филиала. 1972.
8. В.Н.Гаприндашвили, Л.Д.Гогичадзе. Совместная переработка халькопиритного концентрата и известняка. Изв. АН ГССР, сер. хим. 1987, 13,1, ст. 45-54.
9. А.Н.Вольский, Р.А.Агрочев. Сб. трудов Минцветмета, №3, 1975.
10. ა.სარუხანიშვილი, ი.ბერძენიშვილი, ე.შაფაქიძე. პრაქტიკული გაანგარიშებანი ფიზიკურ ქიმიაში. თბილისი. ტექნიკური უნივერსიტეტი. 2006.
11. ა.სარუხანიშვილი, ა.გოგიშვილი, ვ.გორდელაძე, დ.ერისთავი. ჯიბსის თავისუფალი ენერჯის მინიმუმაციის მეთოდი. თბილისი. ტექნიკური უნივერსიტეტი. 2007.

SOLID-PHASE REACTIONS OF MADNEULI COPPER –PYRITE FLOTATION CONCENTRATE BY THERMAL TREATMENT

Tengiz Machaladze, Tinatin Lezava, Teona Loladze, Rusudan Jorbenadze
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

For clarification the solid-phase main reactions occurring in the process of the thermal treatment until 1000 °C of Madneuli Copper –pyrite flotation concentrates in air medium using thermogravimetric research method and calculated dates of thermodynamic parameters (ΔH , ΔS , ΔG) of possible reactions and their equilibrium constants under the standard condition and mentioned range of temperature.

ТВЕРДОФАЗОВЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ МАДНЕУЛЬСКОГО МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО ФЛОТАЦИОННОГО КОНЦЕНТРАТА

Т.Е.Мачаладзе, Т.Г.Лежава, Т.Ж.Лоладзе, Р.П.Джорбенадзе
*Тбилисский Государственный Университет
 Институт неорганической химии и электрохимии им.Р.А.Агладзе*

РЕЗЮМЕ

Для уточнения твердофазовых реакций протекающих в процессе термической обработки (до 1000 °C) маднеульского медно-колчеданного флотационного концентрата в атмосфере воздуха использован термогравиметрический метод исследования и рассчитаны данные термодинамических параметров (ΔH , ΔS , ΔG) вероятных реакций и их констант равновесия при стандартных условиях и в указанном температурном интервале.

სურმის (III) ოქსიდის დაჟანგვა ელემენტური ბოზირდით ნატრიუმის სულფიდის წყალხსნარში

კახა რუხაია, მანუჩარ კიკალიშვილი*

*საქართველოს გარემოსა და ბუნებრივი რესურსების დაცვის სამინისტრო
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

შესწავლილი იქნა ელემენტური გოგირდით სურმის(III) ოქსიდის ჰიდროქსიდური დაჟანგვა ნატრიუმის სულფიდის გარემოში, ნაჩვენებია, რომ, თუ აღმდგენს (Sb_2O_3) და დამჟანგავს (S) სარეაქციოდ ავიღებთ მოლური თანაფარდობით 1:2 გარდაქმნის შედეგად მიიღება ნატრიუმის ტეტრათიონათიონატის(V) ნონაჰიდრატი და ნატრიუმის მეტათიონატის(V) კრისტალჰიდრატი მოლური თანაფარდობით 1:1. ასევე გამოთქმულია მოსაზრებები ამავე რეაქციის სხვადასხვა მიმართულებით შესაძლო წარმართვის შესახებ მორეაგირე ნივთიერებების სხვადასხვა თანაფარდობისას.

ელემენტური გოგირდით სურმის(III) ოქსიდის ნატრიუმის ტუტის გარემოში დაჟანგვა გამოკვლეული იქნა ჩვენს მიერ [1,2]. ვაჩვენეთ, რომ სისტემის $Sb_2O_3-S-NaOH-H_2O$ გარდაქმნის პროდუქტებს ნატრიუმის ტეტრათიონათიონატის(V) და ტრიოქსიანთიონატის(V) კრისტალჰიდრატები წარმოადგენენ.

ზემოხსენებულ სისტემაში სურმას აქვს +3 ჟანგვის ხარისხი (Sb_2O_3), რომელიც გოგირდით დაჟანგვის შემდეგ გადადის ახალ ფორმაში, სახელდობრ +5.

მიმდინარე ჟანგვა-აღდგენითი პროცესის ქიმიზმის სიღრმისეული შესწავლა ჩვენი კვლევის შემდეგ ეტაპს წარმოადგენს. ამჯერად კი ყურადღებას გავამახვილებთ აღნიშნული გარდაქმნის ერთ-ერთ ფრაგმენტზე, კერძოდ, გოგირდისა და მწვავე ნატრის ურთიერთქმედების პროდუქტებზე. როგორც ცნობილია, მიმდინარე რეაქციას ძირითადად გამოსახავენ ტოლობით [3]:



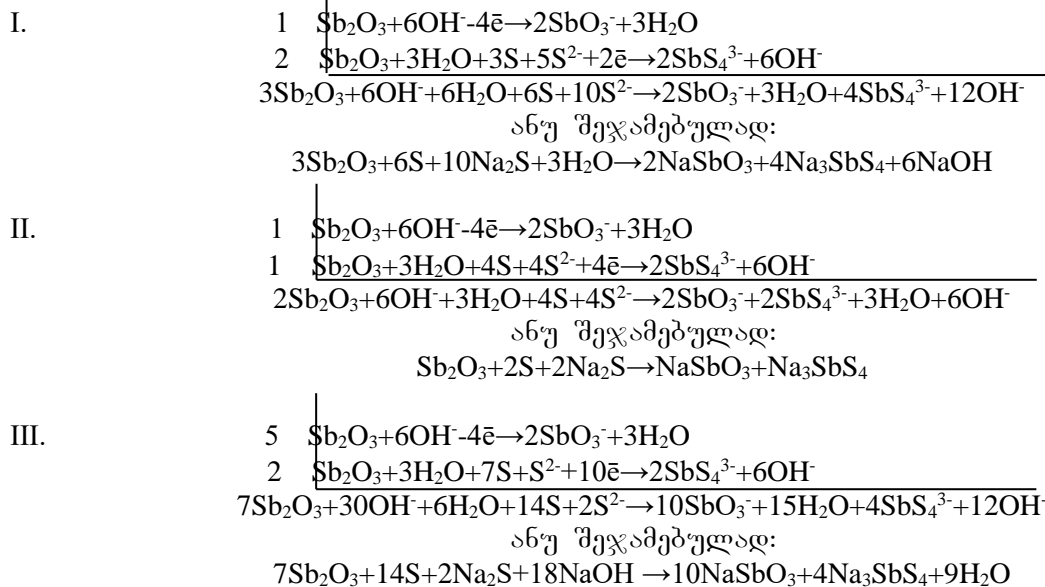
რადგან ზემოხსენებულ ჟანგვა-აღდგენით რეაქციაში გოგირდი შეიძლება იმყოფებოდეს სულფიდისა და სულფიტის შედგენილობაში, ამასთან, ვინაიდან გოგირდის მთელი მასა გადადის ტეტრათიონათიონატში, ადვილია მისახვედრად, რომ სურმის(III) ოქსიდის გარდაქმნის პროცესში გარკვეულ როლს თამაშობს ნატრიუმის სულფიდიც.

ზემონათქვამიდან გამომდინარე, მიზნად დავისახეთ შევეკვსწავლა სისტემის $Sb_2O_3-S-Na_2S-H_2O$ გარდაქმნის შესაძლებლობა: გამოგვერკვია მიიღებდა, თუ არა, მონაწილეობას ნატრიუმის სულფიდით სურმის(III) ოქსიდის დაჟანგვის რეაქციაში.

იმისათვის, რომ დაგვედგინა მორეაგირე ნივთიერებებს შორის მოლური თანაფარდობა და რეაქციის ოპტიმალური პირობები, გამოვიყენეთ ნახევარრეაქციების ცნობილი მეთოდი. თეორიულმა კვლევამ გვიჩვენა, რომ რეაქცია გოგირდისა და ნატრიუმის სულფიდის თანაფარდობის ცვლილების მიხედვით შეიძლება წარიმართოს რამდენიმე მიმართულებით, რომელთაგან ყურადღებას გავამახვილებთ სამ მათგანზე, სადაც S -ისა და Na_2S -ის მოლური თანაფარდობებია:

1. S -ის მინიმალური – Na_2S -ის მაქსიმალური;
2. S -ისა და Na_2S -ის ექვიმოლური;
3. S -ის მაქსიმალური – Na_2S -ის მინიმალური.

განვიხილოთ თითოეული მათგანი. სიტყვიერი მსჯელობების გარეშე ეს რეაქციები ასეთ სახეს მიიღებენ:



მოტანილი ტოლობები ნათელყოფენ, რომ I და III შემთხვევაში სარეაქციო არე წარმოქმნის (I), ან საჭიროებს (III) დამატებით პროდუქტს—ნატრიუმის ტუტეს. რადგანაც ჩვენი კვლევის მიზანს შეადგენდა რეაქციის შესწავლა მწვავე ნატრის თანაობის გარეშე, საბოლოოდ ყურადღება შევაჩერეთ მე-2 რეაქციაზე, რომელიც გვიჩვენებს სისტემის— Sb_2O_3 — S — Na_2S — H_2O გარდაქმნას ყოველგვარი ზედმეტი კომპონენტების დამატებისა და გამოყოფის გარეშე.

ამრიგად, მრავალი ექსპერიმენტის შედეგად ჩვენს მიერ დადგენილი იქნა მორეაგირე ნივთიერებების ოპტიმალური თანაფარდობა და გამოთქმულია მოსაზრებები ამავე რეაქციის სხვადასხვა მიმართულებით შესაძლო წარმართვის შესახებ. ნაჩვენებია, რომ, თუ აღმდგენი (Sb_2O_3) და დამჟანგავი (S) სარეაქციოდ აღებული იქნა მოლური თანაფარდობით 1:2, მაშინ რეაქციის წარმართვა ტეტრათიონანტიმონატის(V) და ტრიოქსანტიმონატის(V) წარმოქმნით, თანაფარდობით 1:1, სავსებით დასაშვებია ნატრიუმის სულფიდის წყალხსნარში. ცხადია, ეს უკანასკნელიც პროცესისათვის აღებული უნდა იქნას გარკვეული რაოდენობისა და სასურველი კონდიციის. ასე მაგალითად, კომერციული $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ხშირ შემთხვევაში, შეიცავს პოლისულფიდებსაც (ძირითადად დისულფიდს), ეს კი რეაქციის პროდუქტების ერთმანეთისაგან დაცილებას მნიშვნელოვნად აფერხებს.

ზემოთ აღნიშნული მსჯელობის პრაქტიკულად გაგებისათვის ჩატარებული ექსპერიმენტის კონკრეტული მაგალითებია:

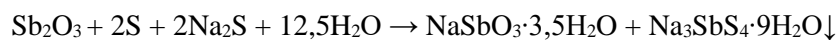
მაგალითი 1. 250 მლ-იან მიხეხილსაცობიან ერლენმეიერის კოლბაში მოვათავსეთ 5,4 გ Na_2S და 50 მლ გამოხდილი წყალი. მიღებულ გამჭვირალე ხსნარს დავამატეთ 10 გ სურმის(III) ოქსიდისა და 2,19 გ გოგირდის წვრილდისპერსიული ნარევი. კოლბაში მოვათავსეთ მაგნიტი და მოვარგეთ უკუმაცივარი ქლორკალციუმიანი მილით. რეაქცია წარმართეთ სუსპენზიის დუღილისა და მუდმივი მორევის პირობებში. 4 სთ-ის შემდეგ სარეაქციო არემ მიიღო მდგრადი ღია რუხი ფერი. კოლბის შიგთავსის გაცივების, გაფილტვრის, მიღებული ნალექის რამდენჯერმე ჩარეცხვისა და ჰაერზე მუდმივ მასამდე გაშრობის შედეგად მივიღეთ 8,59 გ ნატრიუმის მეტანტიმონატის(V) კრისტალჰიდრატი, რაც შეადგენს თეორიულს 98,0%-ს. ნაპოვნია, %: Sb 47,48; H_2O 24,72. $\text{NaSbO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. გამოთვლილია, %: Sb 47,60; H_2O 24,63.

მიღებულ ფილტრატს დავამატეთ 2 მოცულობა ეთილის სპირტი და დავაყოვნეთ. მეორე დღეს მიღებული მსხვილკრისტალური მასა გავფილტრეთ, ჩავრეცხეთ ეთილის სპირტით და მუდმივ მასამდე გავაშრეთ ვაკუუმ-ექსიკატორში ფოსფორის პენტაოქსიდსა და პარაფინზე. მივიღეთ 14,51 გ ნატრიუმის ტეტრათიონანტიმონატის(V) ნონაჰიდრატი, რაც შეადგენს თეორიულს 88%-ს. ნაპოვნია, %: Sb 25,17; H_2O 33,82. $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. გამოთვლილია, %: Sb 25,32; H_2O 33,69.

მაგალითი 2. 10,8 გ ნატრიუმის სულფიდის, 70 მლ წყლის, 20 გ სურმის(III) ოქსიდისა და 4,38 გოგირდისაგან ზემოაღნიშნულ პირობებში მივიღეთ 17,39 გ $\text{NaSbO}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ (თეორიულს—99,2%) და 31,03 გ $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (თეორიულს—94,1%).

სურმა განსაზღვრული იქნა ევინსის მეთოდით [4], კრისტალიზაციური წყალი წონითი მეთოდით [5], უკანასკნელის შემთხვევაში საანალიზო ნივთიერების სინჯს საშრობ კარადაში ვაცხელებდით 110 - 190°C – ზე მუდმივი მასის მიღებამდე.

ამრიგად, შესწავლილი იქნა ელემენტური გოგირდით სურმის(III) ოქსიდის ჰიდროქსიდური დაჟანგვა ნატრიუმის სულფიდის გარემოში. შედეგად მიიღება ნატრიუმის ტეტრათიონანტიმონატის(V) ნონაჰიდრატი და ნატრიუმის მეტანტიმონატის(V) კრისტალჰიდრატი მოლური თანაფარდობით 1:1. მიმდინარე რეაქციას აქვს სახე:



ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Д. Гигаури, К. Дж. Рухая, М. И. Кикалишвили, М. А. Гахутишвили, Н. З. Робакидзе. О продуктах окисления оксида сурьмы(III) элементарной серой в щелочной среде. Изв. АН Грузии, сер. химии., 2003, т. 29, #3-4, с. 205-209.
2. Р. Д. Гигаури, К. Дж. Рухая, М. И. Кикалишвили, М. А. Гахутишвили. Ещё раз об окислении оксида сурьмы(III) элементарной серой в щелочной среде. Изв. АН Грузии, сер. химии., 2004, т. 30, #3-4, с. 194-198.
3. Основы общей химии. Г. В. Некрасов. Т.1. М.: Химия, 1965, С. 309-342.
4. Синтетические методы в области металлоорганических соединений мышьяка. Р. Х. Фрейдлина. М.-Л.: Изд. АН. СССР, 1945, С. 164.
5. Методы аналитической химии. Г. Шарло. М.: Химия, 1965.

OXIDATION OF ANTIMONY (III) OXIDE WITH ELEMENTAL SULFUR IN THE AQUEOUS SOLUTION OF SODIUM SULFIDE

Kakha Rukhaia*, Manuchar Kikalishvili

*Ministry of Environment and Natural Resources Protection of Georgia
Kutaisi A. Tsereteli State University

SUMMARY

Studied was the process of hydrochemical oxidation of antimony (III) oxide with elemental sulfur in a medium of sodium sulfide. It was established that in case of initial molar ratio 2:1 of reducing agent (Sb_2O_3) and oxidant (S), as a result of reaction nonahydrate of sodium tetrathioantimonate (V) and crystallohydrate of sodium meta-antimonate (V) are obtained with molar ratio 1:1. Besides, there were expressed views on possibility of different flows of the reaction depending on the various initial ratios of reactants.

ОКИСЛЕНИЕ ОКСИДА СУРЬМЫ (III) ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ СУЛЬФИДА НАТРИЯ

Каха Рухая*, Манучар Кикалишвили

*Министерство Окружающей Среды и Защиты Природных Ресурсов Грузии
Кутаисский Государственный Университет им. Ак. Церетели

РЕЗЮМЕ

Был изучен процесс гидрохимического окисления оксида сурьмы (III) элементарной серой в среде сульфида натрия. Показано, что при мольном соотношении восстановителя (Sb_2O_3) и окислителя (S) 2:1, в результате реакции превращения получается наонагидрат тетрадиоантимоната (V) натрия и кристаллгидрат метаантимоната (V) натрия в мольном соотношении 1:1. Также, высказаны мнения о возможности различных направлений течения реакции в зависимости от разных соотношений реагирующих веществ.

მანგანუმის სულფატის მიღება ჭიათურის მანგანუმის მადნების შლამებიდან გოგირდოვანი აირისა და გოგირდმჟავას ერთდროული მოქმედებით

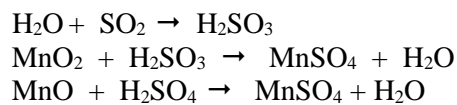
მაყვალა სვანიძე, ბორის ფურცელაძე, ეთერ შოშიაშვილი, იზოლდა ჩხაიძე,
რუსუდან ჩაგელიშვილი, ზურაბ სამხარაძე
*ი.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რ.აგლაძის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*

შემოთავაზებულია მანგანუმის სულფატის მიღების მეთოდი ჭიათურის მანგანუმის მადნების შლამებიდან. მანგანუმის ოქსიდის გამოტუტვა-აღდგენის პროცესი ხორციელდება გოგირდოვანი აირისა და გოგირდმჟავას ერთდროული მოქმედებით.

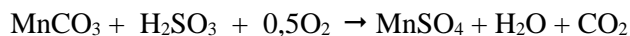
ნაშრომში განხილულია მანგანუმის სულფატის მიღება მანგანუმის მადნების გამდიდრების კულების - დაბალხარისხოვანი მანგანუმშემცველი შლამების ქიმიური გადამუშავებით. პროცესი ხორციელდება გოგირდმჟავასა და გოგირდოვანი აირის ერთდროული გამოყენებით, რის შედეგადაც გამოირიცხება მაღალტემპერატურული აღდგენითი პროცესი.

ცდებისთვის გამოყენებული იყო ჭიათურის შლამსაცავიდან აღებული შლამის ნიმუში შემდეგი შემადგენლობით (%): $\Sigma\text{Mn} - 15,4$, $\text{MnO}_2 - 11,5$, $\text{CaO} - 3,6$, $\text{MgO} - 1,25$, $\text{SiO}_2 - 55,3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2,38$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,91$, $\text{P}_2\text{O}_5 - 0,32$, $\text{SO}_2 - 0,55$, სინესტე - 2,14.

გამოტუტვის დროს ოქსიდური მანგანუმის შლამის აღდგენა მიმდინარეობს შემდეგი განტოლებებით:



გამოტუტვის პროცესში მიმდინარე ძირითადი რეაქციების ეგზოთერმულობის შედეგად სუსპენზია ცხელდება $60-70^\circ\text{C}$ -მდე [1,2]. გამოკვლევებით დადგინდა, რომ მანგანუმის გამოტუტვის პროცესში ჰაერით განზავებული გოგირდოვანი აირის გამოყენებისას მანგანუმშემცველი ნაერთების კატალიზური ზემოქმედებით SO_3^{2-} იონების მნიშვნელოვანი ნაწილი იჟანგება SO_4^{2-} იონებად, რაც მიგვანიშნებს, რომ მანგანუმის სულფატის გარკვეული რაოდენობა წარმოიქმნება გოგირდმჟავას დანახარჯის გარეშე



პროცესის ბოლოს მიღებული სუსპენზიის გაცხელებით გოგირდოვანი მჟავას სრულ დაშლამდე და SO_2 -ის მოცილებამდე. თხევადი ფაზა ნეიტრალიზდება $\text{pH}=3,5-3,8$ -მდე, რაც პრაქტიკულად საკმარისია მიღებული ხსნარის გასაწმენდად ფოსფორისაგან, რკინისაგან, ალუმინისაგან და სხვა მინარევებისაგან.

საწყისი შლამისა და გოგირდმჟავასაგან მიღებულ სუსპენზიაში ტარდებოდა 12%-იანი გოგირდოვანი აირი სხვადასხვა სიჩქარით. გამოტუტვა მიმდინარეობდა მყ : თხ = 1 : 3 თანაფარდობის პირობებში. ექსპერიმენტის შედეგები მოცემულია ცხრ. 1-ში.

მანგანუმის სულფატის მისაღებად ლაბორატორიულ საცდელ დანადგარზე ჩატარებულია საბალანსო ცდები, რომლის შედეგები მოცემულია ცხრ. 2-ში. სუსპენზია შეიცავდა 500გრ შლამს ($\Sigma\text{Mn}-15,4\%$), 60მლ (30გრ) გოგირდმჟავას და 1940მლ წყალს. გამოტუტვა მიმდინარეობდა 90 წთ-ის განმავლობაში 12%-იანი გოგირდოვანი აირის გატარებით სუსპენზიაში 2,5ლ/წთ სიჩქარით. ცდის შედეგად მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხი შეადგენდა ~98%-ს.

ცხრილი 1. მანგანუმშემცველი შლამის გამოტუტვა გოგირდმჟავასა და გოგირდოვანი აირის ერთდროული მოქმედებით: საწყისი შლამის რაოდ.-500გრ; მეთოხ=1: 3; H₂SO₄-37,5გ; H₂SO₄-ის კონცენტრაცია-25გ/ლ; ხსნარის მოცულობა-1500მლ. SO₂-ის კონცენტრაცია - 12%.

დრო, წთ	ხსნარში გადასული Mn-ის რაოდენობა, გ. SO ₂ -ის სიჩქარის დროს		მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხი, %. SO ₂ -ის სიჩქარის დროს	
	0,5 ლ/წთ	1,0 ლ/წთ	0,5 ლ/წთ	1,0 ლ/წთ
20	58,1	64,2	70,4	77,8
40	65,4	73,3	79,3	88,8
60	66,6	74,9	80,7	90,8
80	70,3	77,6	85,2	94,1
100	71,1	-	86,2	-
120	73,5	-	88,2	-

ცხრილი 2. ბალანსი მანგანუმის მიმართ შლამის გამოტუტვის სტადიაზე

Mn-ის საწყისი რაოდენობა, გ.	Mn-ის რაოდენობა მიღებულ პროდუქტებში, გ.	Mn-ის რაოდენობრივი შემცველობა, გრ	Mn-ის პროცენტული შემცველობა, %:
შლამში მანგანუმის რაოდენობა: 500x15,4:100=77	1) ფილტრატში: 1,91 x 35,8	68,378	88,80
	2) ჩანარეცხ წყლებში: 2,57x1,1	2,827	3,67
	3) ნალექში: 380 x 1,37 : 100	5,206	6,76
	4) დანაკარგი	0,589	0,77
	ჯამი	77,000	100,00

ხარჯვითი კოეფიციენტები 1ტ. მანგანუმის სულფატის მისაღებად

საბალანსო ცდის მიხედვით 500გ. შლამის (15,4 % Mn) გამოსატუტავად დაიხარჯა 30გ. კონც. H₂SO₄ (მონოჰიდრატი) და 95გ. SO₂. შედეგად მიღებულია 195გ. MnSO₄. აქედან 1ტ. მანგანუმის სულფატის მისაღებად ხარჯვითი კოეფიციენტი შეადგენს:

1. მანგანუმშემცველი შლამი (15,4% Mn) – 2,5 ტონა
2. H₂SO₄ (მონოჰიდრატი) – 0,153 ტონა
3. SO₂ – 0,48 ტონა

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. М.И. Сванидзе, Х.Г. Пурцеладзе, И.П. Чачанидзе и др. «Способ переработки марганцевых руд». А. С. СССР, №350850, 1970г.
2. Т.К. Чкония, М.И. Сванидзе, Б.Х. Пурцеладзе и др. Переработка шлама ЭДМ Руставского производства с применением сернистого газа и серной кислоты.» Известия Национальной академии наук Грузии, серия химическая, 2008 , №2, т. 34, стр. 129-132.

OBTAIN OF MANGANEZE SULFATE FROM CHIATHURA'S MANGANESE ORES SILTS WITH JOINT ACTION OF SULPHUREOUS GAZ AND SULPHURIC ACID

M.Svanidze, B. Purtseladze, E. Shoshiashvili, I. Chkhaidze, R. Chagelisvili, Z. Samkharadze
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry I. Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

It was proposed the method to obtain of manganese sulphate from Chiathura’s manganese ores silts. Leaching and reducing process of manganese oxide was realized using sulphureous gas and sulphuric acid.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА МАРГАНЦА ИЗ ЧИАТУРСКИХ МАРГАНЦЕВЫХ РУДНЫХ ШЛАМОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ СЕРНИСТОГО ГАЗА И СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

М.И.Сванидзе, Б.Х.Пурцеладзе, Э.Н.Шошиашвили, И.В.Чхаидзе, Р.Д.Чагелишвили, З.В.Самхарадзе
Институт Неорганической Химии и Электрохимии имени Р.И. Агладзе Тбилисского Государственного Университета им. Иване Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Предложен способ получения сульфата марганца из марганцевых шламов. Процесс выщелачивания и восстановления марганцевых оксидов осуществлялся с применением сернистого газа и серной кислоты.

ნიკელის თერმომედეგი დანაფარები ალუმინსა და მის შენადნობებზე

თამაზ მარსაგიშვილი, გიორგი ტატიშვილი, ნათელა ანანიაშვილი, მ.გაჩეჩილაძე,
ჯ.მეტრეველი, გ.მამნიაშვილი*

*ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
ელექტერ ანდრონიკაშვილის ფიზიკის ინსტიტუტი

მიღებულია ნიკელის თერმომედეგი დანაფარები ალუმინსა და მის შენადნობებზე ჩვენს მიერ შემუშავებული უშუალო მონიკელების ელექტროლიტიდან. დადგენილია მოცემულ ელექტროლიტში ნიკელის ელექტროგამოლექვის პროცესის ოპტიმალური პარამეტრები. შესწავლილია ხვედრითი წინაღობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება, ნიმუშის მონოტონური გახურებისას მათ მაღალტემპერატურულ (600 C) დამუშავებამდე და მის შემდეგ.

მრეწველობის ბევრ დარგში ლითონის კონსტრუქციულ მასალებს შორის ფართო გამოყენებას ჰპოვებს ალუმინი და მისი შენადნობები.

ალუმინს გააჩნია ისეთი მნიშვნელოვანი მახასიათებლები, როგორცაა დაბალი სიმკვრივე, მაღალი თერმო- და ელექტროგამტარებლობა, მაგრამ ექსპლოატაციის პირობებში, ხშირად ნაკეთობისაგან მოითხოვება ისეთი თვისებები, რომლებიც ამ მეტალისთვის არაა დამახასიათებელი.

ამის გათვალისწინებით, ხშირად საჭირო ხდება ალუმინის დაფარვა ისეთი სპეციალური გაღვანური დანაფარებით, რომლებიც მნიშვნელოვნად არ შეცვლიან ძირითადი მეტალის ტექნოლოგიურ მახასიათებლებს, მაგრამ მიანიჭებენ მას დამატებით ფუნქციურ მნიშვნელობას.

იმ შემთხვევაში თუ ალუმინისაგან, ან მისი შენადნობისაგან დამზადებულ ნაკეთობას მაღალი ელგამტარებლობის გარდა მოეთხოვება თერმომედეგობაც, ყველაზე მისაღებად შეიძლება ჩაითვალოს ალუმინის ნიკელით დაფარვა (ალუმინისა და მისი შენადნობების ლღობის ტემპერატურა – 635⁰-660⁰C, ხვედრითი წინაღობა – 2.6-2.95·10⁻⁸ ომი·მ. ნიკელის ლღობის ტემპერატურა – 1453⁰C, ხვედრითი წინაღობა – 6.84·10⁻⁸ ომი·მ). ასეთი დანაფარები შეიძლება, გამოყენებული იქნას დამატებითი ფუნქციური მიზნებისათვის: აეოროკოსმოსური სისტემების კვანძებში, ექსპლუატაციის ექსტრემალურ პირობებში მომუშავე დეტალებში, თბურ ენერგეტიკაში, ანტენო-ფიდერული სისტემების კვანძებში, ორთქლგამახურებელ მილებში.

წინამდებარე სამუშაო ეხება წყალხსნარებიდან ნიკელის თერმომედეგი დანაფარების მიღებას ალუმინსა და მის შენადნობებზე, მაღალი ადგეზიისა და ელგამტარებლობის შენარჩუნებით.

არსებობს სპეციფიური პირობები, რომლებიც რთულს ხდიან ალუმინის ზედაპირზე ნიკელის ხარისხიანი დანაფარების მიღებას. ერთი მხრივ, ალუმინის ზედაპირი სწრაფად იფარება ოქსიდური ფენით, რაც ხელს უშლის დანაფარის შეჭიდულობას ფუძესთან და მეორე მხრივ - მისი უარყოფითი პოტენციალი ($\varphi_0 = -1.671$ ვ), რაც განაპირობებს ზედაპირზე იმ მეტალების გამოყოფას, რომელთა პოტენციალი ნაკლებად უარყოფითია. ამ სირთულეების გადაჭრა შეიძლება განხორციელდეს ალუმინის ზედაპირის სპეციფიური დამუშავებით, ან ისეთი ელექტროლიტის შერჩევით, რომლიდანაც განხორციელდება ნიკელის დანაფარის მიღება უშუალოდ ალუმინის ზედაპირზე [1-3].

ალუმინის წინასწარი დამუშავება გულისხმობს განსაზღვრულ პირობებში, ხელოვნურად, ისეთი კონტაქტური ფენის მიღებას [4], რომელიც თავის მხრივ უზრუნველყოფს მაღალ ადგეზიას, მაგრამ ეს მეთოდი საკმაოდ შრომატევადი, ხანგრძლივი და არასტაბილურია.

ამის გათვალისწინებით, ფართო გამოყენება ჰპოვა ალუმინის ზედაპირზე ნიკელის დანაფარების მიღებამ ისეთი დანამატების შემცველი ხსნარებიდან, რომელთა მეშვეობითაც შესაძლებელი ხდება მაღალი ადგეზიის მიღწევა [5-7].

ცნობილია ალუმინისა და მისი შენადნობების მონიკელების ელექტროლიტი [8], რომლის ძირითადი კომპონენტი, ნიკელსულფამინმუჟა საკმაოდ ძვირი და დეფიციტურია. ჩვენს მიერ

შემუშავებულ ელექტროლიტში ნიკელსულფამინმჟავა შეცვლილია იაფი, არადეფიციტური კომპონენტებით, როგორცაა, ნიკელის სულფატი და სულფამინმჟავა. შექმნილი ელექტროლიტის შემადგენლობაა (გ/ლ): ნიკელის სულფატი – 300.0-350.0; სულფამინ მჟავა – 40.0-50.0; ბორის მჟავა – 25.0-35.0; ნატრიუმის ფტორიდი – 1.5-2.5; ნატრიუმის ალკილბენზოსულფატი – 0.5-1.0;

ალუმინის ზედაპირზე ნიკელის დანაფარის მიღებისათვის აღნიშნული ხსნარიდან საკმარისია ზედაპირის გაუცხიმიონება, მოწამვლა (ნატრიუმის ტუტის ხსნარში) და დამუშავება HNO_3 -ის ხსნარში.

ჩატარებული იქნა ცდებისთვის გამოყენებული ალუმინისა და ნიკელის ელექტროდების ფლუორენსცენტული ანალიზი, რომლის შედეგები მოცემულია ცხრილში.

Al	Cu	Si	Mg	Fe	Mn	S	Zn
95.17	2.99	0.61	0.52	0.34	0.14	0.13	0.1

Ni	Si	S	Fe	Cr
99.55	0.22	0.204	0.02	0.006

შესწავლილი იქნა ალუმინის ზედაპირზე ნიკელის დანაფარის მიღებისას, დენის სიმკვრივის, ტემპერატურისა და pH-ის გავლენა დანაფარის ხარისხზე.

ალუმინის ზედაპირზე ხარისხიანი ნიკელის დანაფარის მისაღებად ძალიან მნიშვნელოვანია pH-ის გავლენა. როგორც ექსპერიმენტმა გვიჩვენა, ელექტროლიტში დაბალი pH-ის დროს (pH 1.5) შესაძლებელი ხდება გამოვიყენოთ დენის მაღალი სიმკვრივე, მაგრამ ამ დროს მიიღება ფოროვანი დანაფარი, ვიდრე შედარებით მაღალი pH-ის დროს (pH 2.5-3.5).

ტემპერატურის გაზრდით, ნიკელის დენით გამოსავალი მატულობს, დიფუზიის პროცესის ინტენსიფიკაციის შედეგად, მაგრამ 65°C -ის ზემოთ ხსნარი აგრესიული ხდება, მჟავა ხსნარის აორთქლების გამო. ტემპერატურის შემცირებით უარესდება დანაფარის ადგეზია.

ასევე შესწავლილი იქნა დენის სიმკვრივის გავლენა ნიკელის დენით გამოსავალზე.

ჩატარებული კვლევების შედეგად შერჩეული იქნა დანაფარების მიღების ოპტიმალური პირობები: $i=2.5-5.0$ ა/დმ², $t=55-65^\circ\text{C}$, pH=2.5-3.5. დენით გამოსავალი - 86-90%.

მაღალი ადგეზიის ხარისხის უზრუნველსაყოფად მიღებული დანაფარები ექვემდებარებოდა თერმოდამუშავებას 250°C -ზე, 0,5 საათის განმავლობაში.

მიღებული იქნა 27-63 მიკრონის სისქის ხარისხიანი, წვრილკრისტალური დანაფარები ფორების გარეშე.

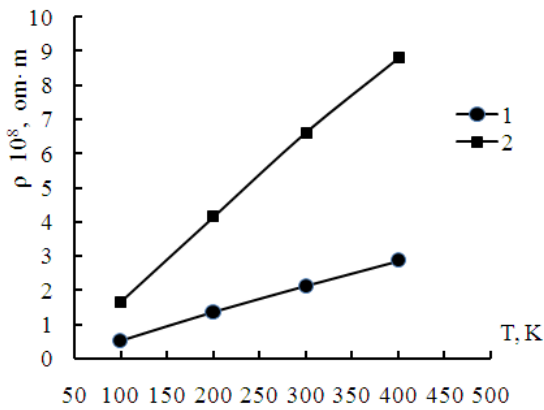
შესწავლილი იქნა ნიკელით დაფარული ალუმინის ელექტროლიტის თვისებები (ხვედრითი წინალობა) ელექტრონულ-სხივური ტექნოლოგიის გამოყენებით.

საჭირო ზომის საკვლევი ნიმუშები (ალუმინის კათოდი) იჭრებოდა ელექტრონაპერწყლურ დაზგაზე განსაკუთრებული სიზუსტით. ექსპერიმენტის წინ ისაზღვრებოდა როგორც ფუძის (ალუმინის), ასევე ნიკელით დაფარული ნიმუშების ხვედრითი წინალობა სხვადასხვა ტემპერატურაზე. შემდგომ ხორციელდებოდა იგივე ნიმუშების გამოწვა, რაც მდგომარეობდა მის სწრაფ გახურებაში (~1წთ) 600°C -მდე, ჰელიუმის გარემოში, 2 წთ დაყოვნებით და შემდგომ, ოთახის ტემპერატურამდე გაცივებაში.

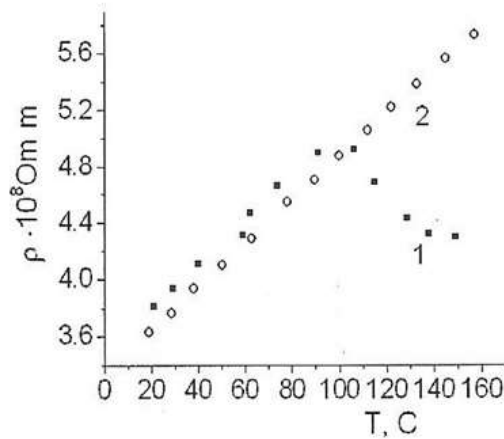
სურათზე 1 მოცემულია ხვედრითი წინალობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე, ალუმინისა და ნიკელისათვის, ნიმუშების მონოტონური გახურებისას. როგორც ნახაზიდან ჩანს, 300°K -ზე ხვედრითი წინალობა ალუმინისათვის არის $2.1 \cdot 10^{-8}$ ომი-მ, ხოლო ნიკელისათვის $6.6 \cdot 10^{-8}$ ომი-მ.

სურათზე 2 და 3 მოცემულია ნიკელით დაფარული ალუმინის ხვედრითი წინალობის დამოკიდებულება ტემპერატურისაგან, 63 და 27 მკმ სისქის დანაფარებისათვის, ნიმუშის მაღალტემპერატურულ (600°C) დამუშავებამდე და მის შემდეგ.

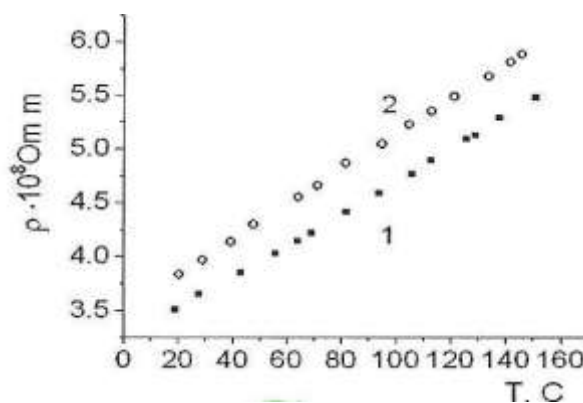
როგორც სურათებიდან ჩანს, ალუმინზე 63 მკმ ნიკელის დანაფარისათვის, ნიმუშის გამოწვამდე, ხვედრითი წინალობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდს აქვს ნიკელისათვის დამახასიათებელი ფორმა [9-10]. 20°C -დან 100°C -მდე გახურებით მისი ხვედრითი წინალობა მონოტონურად იზრდება, ხოლო ტემპერატურის შემდგომი მომატებით, $140-160^\circ\text{C}$ -მდე, მცირდება (სუფთა ნიკელისათვის ხვედრითი წინალობის შემცირების ტემპერატურაა 358°C).



სურ.1 ალუმინისა (1) და ნიკელის (2) ხვედრითი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე



სურ.2 ხვედრითი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ფუძე - Al; დანაფარი - Ni (დანაფარის სისქე - 63 მკმ). 1. მაღალტემპერატურულ დამუშავებამდე; 2. მაღალტემპერატურული დამუშავების შემდეგ



სურ.3 ხვედრითი წინაღობის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე ფუძე - Al; დანაფარი - Ni (დანაფარის სისქე - 27 მკმ). 1. მაღალტემპერატურულ დამუშავებამდე; 2. მაღალტემპერატურული (600°C) დამუშავების შემდეგ

იგივე ნიმუშისათვის 600°C-ზე გამოწვის შემდეგ ამ დამოკიდებულებების მრუდს აქვს კარდინალურად განსხვავებული სახე და ემსგავსება მეტალებისათვის დამახასიათებელ მრუდის ფორმას (ხვედრითი წინაღობის მონოტონური ზრდა ტემპერატურის ზრდასთან მიმართებაში), რაც სავარაუდოდ შედეგია რეაქციული დიფუზიისა და ინტერმეტალური ფენის ჩამოყალიბებისა [11].

რაც შეეხება 27 მკმ-იან დანაფარს, იგი იმდენად თხელია, რომ მაღალტემპერატურულ დამუშავებამდე და მის შემდეგაც სვედრითი წინალობის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების მრუდს აქვს მეტალებისათვის დამახასიათებელი ფორმა.

ცდის შედეგებიდან გამომდინარე შეიძლება გავაკეთოთ დასკვნა, რომ ფუნქციური მიზნებისათვის (მაღალი ელვამტარებლობა, თერმომედეგობა და კარგი ადგეზია ფუძესთან), შეიძლება გამოყენებული იქნას ნიკელით დაფარული ალუმინი, რომლის სვედრითი წინალობა ტემპერატურის შესწავლილ ზღვრებში ოდნავ მეტია ალუმინის სვედრით წინალობაზე, მაგრამ ნიმუში არის თერმომედეგი და აქვს კარგი ადგეზია.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Лукомский Ю.Я., Горшкова И.К. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминий и его сплавах. Л.:Химия, 1985. -182стр.
2. Справочное руководство по гальванотехнике / под ред. В.И.Лайнера. М.: Металлургия, 1969. 418с.
3. Люкомский Ю.Я., Прияткин Г.М., Мулина Т.В., и др. Электролитические осаждение металлов на алюминий и его сплавы. Успехи химии, Т.60, Вып.5, 1991, с. 1077-1103
4. Я.В. Вайнер, М.А.Дасоян. Технология электрохимических покрытий. М.-Л., Машгиз, 1962г., -468с.
5. В.А.Лайнер и Н.Т.Кудрявцев "Основы гальваностегии", часть 1, М., 1953, с. 412-490
6. Н.В.Коровин, "Новые покрытия и электролиты в гальванотехнике", Металлургия, М., 1962 г., с. 19.
7. П.С. Мельников, Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. изд. "Машиностроение", 1979г. -296с.
8. <http://www.findpatent.ru/patent/225/2259429>
9. <http://elektrik.info/main/fakty/298-kak-izmeryaetsya-soprotivlenie-pri-nagreve-metallov.html>
10. http://lettersonmaterials.com/Upload/Journals/323/2_v4_218-2211.pdf
11. http://www.rusnauka.com/5_SWMN_2014/Tecnic/3_159454.doc.htm

HEAT RESISTANT NICKEL COVERINGS ON ALUMINIUM AND ITS ALLOYS

T.Marsagishvili, G.Tatishvili, N.Ananiashvili, M.Gachechiladze, J.Metreveli, G.Mamniashvili*

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

** E. Andronikashvili Institute of Physics*

SUMMARY

Heat-resistant nickel coverings on aluminum and its alloys from developed by us the electrolyte of direct nickel plating are received. Influence of current density, temperature and pH on electrodeposition of nickel on aluminum is studied. Optimal parameters of electrodeposition of nickel in given electrolyte are established. Dependence of electrical resistivity on temperature at monotonous heating of a sample (0-160°C) before and to high-temperature processing is studied. Obtained dense, fine-grained coverings are characterized by good adhesion with base even during rapid high-temperature (600°C) processing.

ТЕРМОСТОЙКИЕ НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИИ И ЕГО СПЛАВАХ

Т.Марсагишвили, Г.Татишвили, Н.Ананиашвили, М.Гачечиладзе, Дж.Метревели,

Г.Мамниашвили*

Тбилисский Государственный Университет им. Иване Джавахишвили

Институт Неорганической Химии и Электрохимии им.Р.Агладзе

**Институт Физики им. Э.Андроникашвили*

РЕЗЮМЕ

Получены термостойкие никелевые покрытия на алюминий и его сплавах, из разработанного нами электролита непосредственного никелирования. Изучено влияние плотности тока, температуры и рН на электроосаждение никеля на алюминий. Установлены оптимальные параметры электроосаждения никеля в данном электролите. Изучена зависимость удельного сопротивления от температуры при монотонном нагревании образца (0-160°C) до и после высокотемпературной обработки. Полученные покрытия плотные, мелкозернистые, характеризуются хорошей адгезией с основой даже при быстрой высокотемпературной (600°C) обработке.

პლატიფილინისა და სენეციფილინის სუპერკრიტიკული CO₂-ით ექსტრაქციის უსწავლა და ოპტიმიზაცია

გიორგი კანდელაკი, მარიამ ჩხაიძე, მზია ციცავი

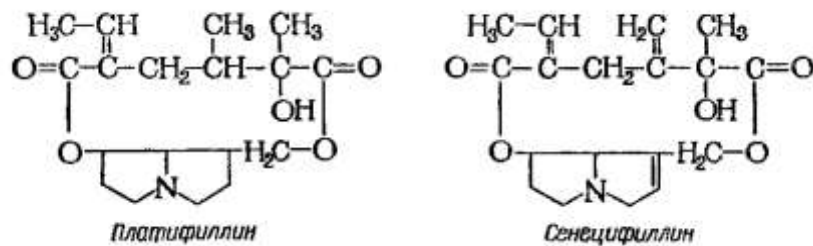
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

კაკასიის ენდემური ჯიშის ველურად ზრდადი მრავალწლოვანი მცენარე ხარიშუბლადან მიღებული იქნა ალკალოიდი პლატიფილინი მოდიფიცირებული სუპერკრიტიკული CO₂-ით. ამ მეთოდით შესაძლებელი გახდა მცენარეში არსებული პლატიფილინის ფუძოვანი და N-ოქსიდური ფორმების სელექტიური ექსტრაქცია. მედიცინაში გამოყენებულია პლატიფილინის ფუძოვანი ფორმის ჰიდროტარტრატი. პირველ ეტაპზე ეთილის სპირტით მოდიფიცირებული CO₂-ით (T-75-85°C, P-250-350ატმ) ხდება ფუძოვანი პლატიფილინის გამოყოფა. მეორე საფეხურზე კი უწყვეტ რეჟიმში აცეტონით მოდიფიცირებული CO₂-ით (T-75-85°C, P-250-350ატმ) N-ოქსიდური ფორმის მიღება. ექსტრაქციის საერთო დრო 3 სთ. პლატიფილინის ჯამური გამოსავალი 0,5-0,6%-ია.

ხარიშუბლა (*Senecio platyphylloides* Somm. Et hev) ველურად ზრდადი მრავალწლოვანი მცენარეა, რომელიც ფართოდაა გავრცელებული კაკასიის მაღალმთიანეთში და იზრდება ტყის ზედა და სუბალპურ ზონაში. ხარიშუბლა კაკასიის ენდემური ჯიშია და კარგადაა განვითარებული ზღვის დონიდან 1500-2500 მ სიმაღლემდე. ხარიშუბლას როგორც მიწისზედა, ისე მიწისქვედა ნაწილები შეიცავს ისეთ ბუნებრივ ალკალოიდებს, როგორცაა პლატიფილინი და სენეციფილინი. მცენარე ალკალოიდებს შეიცავს, როგორც ფუძოვანი, ასევე N-ოქსიდური ფორმით. მედიცინაში გამოიყენება პლატიფილინის ფუძოვანი ფორმა ჰიდროტარტრატის სახით, როგორც სპაზმატოლოგიური საშუალება, კუჭისა და თორმეტგოჯა ნაწლავის წყლულის, კოლიტის, ღვიძლისა და თირკმელების ჩხვლეტის და ქოლეცისტიტის დროს.(1)

პლატიფილინი – მწარე გემოს თეთრი კრისტალური ფხვნილია. ტლ. = 125 - 126°C.

სენეციფილინის ტლ. = 217 - 218°C.



პლატიფილინის ამჟამად არსებული საწარმოო მეთოდი მრავალსაფეხურიანი ტექნოლოგიური პროცესია, რომელიც მოიცავს შემდეგ საფეხურებს: [2,3]

1. ხარიშუბლას ნედლეულიდან ჯამური ალკალოიდების ექსტრაგირებას წყლით ან ეთანოლით;
2. ალკალოიდების აღდგენას (თუთიის ფხვნილისა და გოგირდმჟავას გამოყენებით);
3. აღდგენილი ჯამური ალკალოიდების ექსტრაგირებას წყლიდან ქლორორგანული გამხსნელებით (დიქლორმეთანი, ქლოროფორმი);
4. ქლორორგანული ხსნარების დაკონცენტრირება (გამხსნელების აორთქლებით);
5. კონცენტრატიდან ალკალოიდების ჯამის ექსტრაქცია 10% გოგირდმჟავით;
6. ჯამური ალკალოიდების გამოლექვა 25% ამიაკით;
7. პლატიფილინის გამოყოფა ალკალოიდების ჯამიდან 95% ეთილის სპირტით;
8. ტექნიკური პლატიფილინის ჰიდროტარტრატის მიღება ღვინისმჟავას დამატებით;
9. სუფთა პლატიფილინის ჰიდროტარტრატის მიღება 95% ეთილის სპირტში გადაკრისტალებით.

არსებული წარმოების ტექნოლოგია გარდა რთული პროცესებისა მოუხერხებელია იმითაც, რომ ითხოვს დიდ მოცულობებს და საჭიროა დიდი რაოდენობით ხსნარების გადამუშავება. 1 ტონა ხარიშუბლადან ჯამური ალკალიდების წყლით ექსტრაქციას სჭირდება 8 ტონა წყალი.[4,5]

ექსტრაქციის პროცესების მრავალსაფეხურობა და დიდი მოცულობის ხსნარები მნიშვნელოვნად ზრდის დანაკარგს. არ ხდება პლატიფილინის სრულად გამოყოფა ნელეულიდან და ექსტრაქტებიდან, ღირებული პროდუქტი მიყვება ჩამდინარე და წარმოების ნარჩენ სითხეებს, რაც თავის მხრივ იწვევს გარემოს დაბინძურებას.

ჩვენს მიერ შემუშავდა პლატიფილინის მიღების მეთოდი მოდიფიცირებული სუპერკრიტიკული CO₂-ით.

სუპერკრიტიკული ფლუიდებით ექსტრაქცია ემყარება აირების გაძლიერებულ გამხსნელ უნარს მათი კრიტიკული წერტილის ზემოთ. ყველაზე ხშირად გამოყენებული სუპერკრიტიკული ფლუიდია CO₂. მას აქვს დაბალი კრიტიკული ტემპერატურა და არ არის ტოქსიკური და აალებადი, მოსახერხებელია დაბალი ფასისა და მაღალი სისუფთავის გამო, ამასთან, დაბალი კრიტიკული ტემპერატურა თერმულად ლაბილური ნაერთების ექსტრაგირების საშუალებას იძლევა. [6]

მოდიფიცირებული სუპერკრიტიკული CO₂-ით ხდება სელექტიური ექსტრაქცია. პირველ საფეხურზე ექსტრაქცია ხორციელდება 5-7% სპირტით მოდიფიცირებული CO₂-ით და ხდება პლატიფილინისა და სენეციფილინის ფუძე და მარილოვანი ფორმების სრულად ექსტრაგირება. მეორე საფეხურზე უწყვეტ რეჟიმში 5-7% აცეტონით მოდიფიცირებული სუპერკრიტიკული CO₂-ით ექსტრაქციის დროს, სრულად გამოიყოფა პლატიფილინისა და სენეციფილინის N-ოქსიდური ფორმები. ექსტრაგირების საერთო დრო 3 სთ-ია.

სუპერკრიტიკული CO₂-ით ექსტრაგირებისას გამოყენებული ნივთიერებების დანაკარგი უმნიშვნელოა. კერძოდ, ნახშირორჟანგი ექსტრაგირების პროცესში მოძრაობს რა ჩაკეტილ სისტემაში, იკარგება მხოლოდ სეპარატორიდან ექსტრაქტის ამოღებისას და რაც მთავარია, ამ დროს არ ხდება გარემოს დაბინძურება. თანაფარდობა მცენარეულ ნელეულსა და მოდიფიკატორად გამოყენებულ სპირტს შორის არის 1:3, მაშინ როდესაც არსებულ მეთოდებში ექსტრაგენტად წყლის გამოყენების შემთხვევაში თანაფარდობა არის 1:8-10 და შესაბამისად, ხდება დაბინძურებული წყლის დიდი რაოდენობის გადაღვრა, რაც ეკოლოგიაზე ცუდად მოქმედებს. ასევე 70% ეთანოლის გამოყენებისას ექსტრაგირებას ახდენენ ოთახის ტემპერატურაზე რამდენიმე დღის განმავლობაში, რადგან 50-60°C-ზე ადგილი აქვს სპირტის მნიშვნელოვან დანაკარგს. ჩვენს შემთხვევაში ექსტრაგირების პროცესის ხანგრძლივობა არაუმეტეს სამი საათია. გამოყენებული დიდი რაოდენობით სპირტის მოცილებაზე და რეგენერაციაზე გაცილებით დიდი ენერგია იხარჯება.

პლატიფილინის გამოსავლის დამოკიდებულება სხვადასხვა ოპერატიულ პარამეტრებთან ნაჩვენებია ცხრილში.

ცხრილი 1. პლატიფილინის გამოსავლის დამოკიდებულება სხვადასხვა ოპერატიულ პარამეტრებთან

ხარიშუბლა, გ	წნევა, P ატმ	ტემპერატურა, T°C	CO ₂ ნაკადის სიჩქარე, მლ/წთ	ჯამური პლატიფილინის გამოსავალი, %
100	200-250	75-85	3	0,3-0,4
100	250-350	75-85	3	0,5-0,6

ექსპერიმენტული ნაწილი:

ექსტრაქციის პირველ ეტაპზე გამშრალი და ელექტროსაფუძვალში დაქუცმაცებული 25 გ ხარიშუბლას ფესვები, ღეროები და ყვავილები თავსდება სუპერკრიტიკული ხელსაწყოს ავტოკლავში. მკვლარი მოცულობის თავიდან ასაცილებლად ემატება ნეიტრალური შემავსებელი. ავტოკლავი იხურება და ირთვება მაცივარი 30 წთ-ით, რის შემდეგაც იხსნება CO₂-ის ბალონი, გაზი შედის სისტემაში 3 მლ/წთ-ში. შემდეგ ირთვება ჰაერის კომპრესორი 2-3 ატმ წნევამდე. გაზი იწყებს შეკუმშვას როდესაც წნევა მიაღწევს 300-350 ატმ-ს, ტუმბოს საშუალებით მიეწოდება 96%-იანი ეთილის სპირტი 5-7% CO₂-თან მიმართებაში 3 მლ/წთ-ში. თერმოწყვილის საშუალებით იზომება ტემპერატურა 75-85°C. ექსტრაქტის გადმოღინებას 40 წთ სჭირდება. ამ მიზნით სეპარატორში წნევა მცირდება 5-10 ატმ-მდე. იხსნება სარქველი, რომლის საშუალებითაც პროდუქტი გადმოიღინება მიმღებში. პირველ ეტაპზე მიიღება

პლატიფილინისა და სენეციფილინის ფუძოვანი და მარილოვანი ფორმები. მეორე ეტაპზე უწყვეტ რეჟიმში წნევის ხელახალი აწევით 350-370 ატმ-მდე, 75-85°C ტემპერატურაზე ტუმბოს საშუალებით ემატება 5-7% აცეტონი. ექსტრაქციის სტატიკური დრო 30-დან 50 წთ-ია. ექსტრაქციის საერთო დრო 90 წთ-ია. ამ ეტაპზე ხდება პლატიფილინისა და სენეციფილინის N-ოქსიდური ფორმის გამოყოფა. შემდგომ ხდება პირველ და მეორე ეტაპზე მიღებული ექსტრაქტების აორთქლება. მიღებული მშრალი ნაშთები იხსნება გოგირდმჟავაში pH-3 (წყალში უხსნადი რჩება ნალექად), წყალხსნარი იფილტრება, ფილტრატს ემატება თუთიის ფხვნილი N-ოქსიდური ალკალოიდების აღდგენის მიზნით. აღდგენითი პროცესის დამთავრების შემდგომ ხდება აღდგენილი ჯამური ალკალოიდების გამოწვლილვა წყლიდან ქლორორგანული გამხსნელით, მიღებული ხსნარის კონცენტრირება და მისი დამუშავება 10% გოგირდმჟავით. მიღებულ ხსნარს ემატება 25% ამიაკი ჯამური ალკალოიდების გამოლექვის მიზნით. მიღებული ნალექი თავსდება სუპერკრიტიკული ხელსაწყო ავტოკლავში პლატიფილინის გამოყოფის მიზნით ჯამური ალკალოიდებიდან 96%-იანი ეთილის სპირტით მოდიფიცირებული CO₂-ით (T-85°C, P-350 ატმ). პლატიფილინისა და სენეციფილინის დაყოფა ეფუძნება სპირტში სენეციფილინის ძალზე ცუდ ხსნადობას. პლატიფილინის ჯამური გამოსავალია 0,5-0,6%.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Захаров В.П., Либизов Н.И., Асланов Х., Лекарственные вещества из растений и способы их производства. Ташкент, 1980, с.72-74.
2. Данилова А.В. и др. Новый метод получения платифилина из крестовника широколистного. Мед.Пром. СССР, 1960, т.14, №4, с.28-30.
3. Промышленный регламент N 64-1800, ВИЛР, 1987.
4. Патент Российской Федерации. N 2058150, кл. A 61 K 35/78. Опубл. бюл. 'Изобретения', 1996, №11.
5. Патент Российской Федерации N 2121361, кл. A 61 K 35/78. Опубл. Бюл. 'Изобретения', 1998, №11 (прототип).
6. M. Tsitsagi, M. Chkhaidze, M. Buzariashvili, K. Ebralidze, V. Tsitsishvili. Practical aspects of supercritical fluid extraction from plant raw material. Proceedings of the georgian national academy of science. chemical series. 2013, vol 1.39.p.260-264

STUDY AND OPTIMIZATION OF SUPERCRITICAL CO₂ EXTRACTION OF PLATYPHYLLIN

Giorgi Kandelaki, Mariam Chkhaidze, Mzia Tsitsagi

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of Ivane Javakishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Alkaloid platyphyllin has been obtained by using modified supercritical CO₂ from Perennial plant *Seneecio platyphylloides* Somm, which is wild Caucasus Endemic Species. This method makes possible selective extraction of basic and N-oxide form of platiphilin. Only tartrate of basic form is used in medicine. Basic form of platiphilin has been obtained by using ethanol modified CO₂(T-75-85°C, P-250-350atm) on the first step of extraction. For extraction N-oxide form acetone modified CO₂(T-75-85°C, P-250-350atm) has been used on the second step. Total extraction time is 3h. yield of platiphilin - 0.5-0.6%.

ИЗУЧЕНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСТРАКЦИИ ПЛАТИФИЛИНА И СЕНЕЦИФИЛИНА СУПЕРКРИТИЧЕСКИМ CO₂

Г.С.Канделаки, М.Ш.Чхаидзе, М.В.Цицаги

*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили
Тбилисского государственного университета им.Ив.Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

Из дикорастущего на Кавказе эндемичного, дикого и многолетнего растения крестовника был получен алкалоид платифилин, модифицированный суперкритическим CO₂. Этим методом стало возможным селективная экстракция, существующих в растении основных и N-оксидных форм платифилина. В медицине используется гидротартрат основной формы платифилина. На первом этапе осуществляется выделение основной формы платифилина с помощью CO₂, модифицированного этиловым спиртом (T-75-85°C, P-250-350атм). А на втором этапе, в непрерывном режиме, осуществляется получение N-оксидной формы, с помощью модифицированного ацетоном CO₂ (T-75-85°C, P-250-350атм). Общая продолжительность экстракции 3 часа. Суммарный выход платифилина 0,5-0,6%.

**ВЛИЯНИЕ ПАРАФАЗНОГО ЭЛЮЭНТА НА УДЕРЖИВАНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ
Веществ в газо-жидкостной хроматографии**

Л.Г.Эприкашвили, В.Г.Цицишвили, Т.Н.Кордзахия, М.Г.Зауташвили, Н.В.Пирцхალავა,
М.А.Дзаганя

*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили; Институт физической и
органической химии им. П.Г.Меликишвили.*

Для улучшения процессов хроматографического разделения производилась активация газа-носителя парами органических добавок – моноспиртов нормального строения. Найдено, что в зависимости от молекулярной массы спирта, он может выполнять роль элюэнта – вытеснителя или растворяться в неподвижной жидкости, приводя к образованию бинарных стационарных фаз, состав которых определяет характер удерживания сорбатов. На примере разделения модельных смесей, состоящих как из предельных, так и ароматических углеводородов, с определением всех параметров, характеризующих процессы хроматографирования, установлено, что лучшие результаты получены при обогащении газа-носителя (азота) парами пропанола, который одновременно способствует как перемещению анализируемых соединений, так и их вытеснению, т.е. имеет место элюэнтно-вытеснительная хроматография.

Ключевые слова: газ-жидкостная хроматография, газ-носитель, органические добавки, коэффициент селективности, коэффициент разделения, число теоретических тарелок.

Газовая хроматография – один из наиболее перспективных физико-химических методов исследования, динамично развивающийся и в настоящее время. Наблюдающееся в последние десятилетия превращение хроматографии из аналитического метода в самостоятельную научную дисциплину, находящуюся на стыке химических, физических и биологических наук, связано не только с тем, что всё новые объекты анализируются и исследуются с её помощью, но и с тем, что всё новые типы явлений становятся определяющими при реализации хроматографических процессов.

Среди многочисленных переменных, варьирование которых позволяет найти подход к решению проблемы, условия работы подвижной фазы, к сожалению, не всегда принимались в расчёт, поскольку многими исследователями газ-носитель рассматривался только как транспортирующий агент, влияние которого на чёткость разделения связывали со скоростью потока, обуславливающего размытие хроматографических зон. Придание газу-носителю наряду с транспортными и «активных» функций, позволяет реализовать целый ряд возможностей за счёт эффектов, которые в традиционной газовой хроматографии при обычной эффективности насадочных колонок не рассматривались как существенно влияющие на степень разделения веществ.

Исследование активной роли газа-носителя в газ-жидкостной хроматографии стало предметом изучения в целом ряде работ [1-3]. Так, газ-носитель оказывает влияние как на термодинамические параметры разделения – коэффициенты распределения, времена удерживания, так и на кинетические – эффективность колонки, оптимальная скорость газа-носителя и т.д.

В ранее выполненной нами работе установлено, что как в газо-адсорбционной, так и в газ-жидкостной хроматографии природа газа-носителя оказывает определённое воздействие на характер разделения анализируемой смеси. Так, в зависимости от природы газа-носителя имеет место уменьшение времён удерживания и возрастание симметричности пиков элюируемых соединений на хроматограмме в последовательности $He < N_2 < Ar < CO_2$ [4]. Высказано предположение, что в зависимости от природы газа-носителя, последний является не только транспортирующим агентом, но выполняет роль элюэнта-вытеснителя.

Аналогичное влияние природы газа-носителя ($He < H_2 < N_2 < CO_2$) на относительные величины удерживания сорбатов отмечена в капиллярной газ-жидкостной хроматографии [1]. Роль газа-носителя в процессах хроматографического разделения ещё больше возрастает если он обогащён парами органических летучих добавок. При такой активации газа-носителя, его природа становится важным фактором, в значительной степени определяющим как удерживание хроматографической зоны, так и форму регистрируемого пика [5,6].

Органические добавки к газу-носителю, вероятно, могут выполнять, в основном, две функции: первая - подвижная фаза в этом случае действует не только как элюент, но и как вытеснитель, способствуя уменьшению времён удерживания хроматографируемых соединений и вторая – растворение органических добавок в неподвижной жидкости может приводить к созданию бинарных стационарных фаз, состав которых определяет характер удерживания сорбатов. В большинстве работ [4-6] выбор органических добавок осуществлялся произвольно, исходя, главным образом, из их летучести.

Цель же нашего исследования – показать влияние газа-носителя, обогащённого органическими добавками – соединениями одного и того же гомологического ряда на характер разделения модельных смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент осуществлялся на насадочной колонке хроматографа «Хром-4» (Чехия). Длина колонки – 4,7м, внутренний диаметр – 3мм. Стационарной фазой служил 1,2,3трис-(β-цианэтокси)пропан, нанесенный в количестве 10% на твердый носитель – Целит-545, зернением 50-60меш. Максимальная рабочая температура этой фазы – 180°C, полярность по Роршнайдеру – 99-100, она хорошо растворяется в хлороформе или ацетоне [7,8]. Нагрев хроматографической колонки – 100°C, режим изотермический, нагрев испарителя – 220°C.

В качестве газа-носителя использовался азот как в чистом виде (эталон), так и азот, насыщенный соответственно парами метанола, этанола, пропанола, бутанола и пентанола.

Насыщение производилось пропусканием потока азота через барбатер, заполненный обезвоженными растворами спиртов нормального строения (C₁-C₅).

Расход газа-носителя составлял 30мл/мин. Модельными системами служили: 1) C₅-C₁₀ углеводороды n-строения; 2) бензол, толуол, этилбензол, *o*-ксилол, *m*-ксилол, *n*-ксилол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными характеристиками хроматографических процессов являются параметры удерживания, размывания и разделения анализируемых соединений.

Величина параметра удерживания характеризует продолжительность пребывания вещества в хроматографической колонке. Обычно в практике газовой хроматографии для качественной характеристики анализируемых соединений преимущественно находят применение относительные величины удерживания. Это объясняется тем, что эти величины в меньшей степени зависят от условий эксперимента: скорости газа-носителя, количества сорбента, длины колонки и т.д.

В нашем случае относительное время удерживания – это отношение времени удерживания данного соединения к соответствующему времени удерживания соединения, выбранного в качестве стандарта (пентана для предельных нормальных углеводородов и бензола для ароматических углеводородов) (табл.1).

Важным параметром, определяющим эффективность хроматографического процесса, является форма пика отдельных разделяемых соединений на хроматограмме. В идеальных условиях пик по форме должен быть близок к кривой распределения Гаусса, т.е. симметричен.

На практике, по различным причинам, пики часто не симметричны, что в значительной степени ухудшает разделение и затрудняет количественную обработку хроматограммы. Этот параметр – коэффициент асимметричности, оценивают отношением полуширин пика на половине его высоты. Для симметричных пиков он должен быть близок единице. В табл.1 приведены величины относительных времён удерживания и коэффициенты асимметричности отдельных сорбатов модельных смесей в зависимости от характера активации газа-носителя органическими добавками. Установлено, что как для предельных углеводородов, так и для ароматических соединений имеет место уменьшение относительных времён удерживания, в зависимости от природы органической добавки и, соответственно, возрастание симметричности пиков на хроматограмме в последовательности: метанол < этанол < пропанол.

При использовании в качестве органических добавок спиртов с большей молекулярной массой в последовательности бутанол < пентанол происходит наоборот, увеличение относительных времён удерживания и возрастание асимметричности пиков на хроматограмме.

Таблица 1. Зависимость относительных времен удерживания отдельных сорбатов (t) и соответствующих коэффициентов асимметричности (K_a) от природы органических добавок, входящих в состав газа-носителя.

адсорбаты	газ-носитель											
	N ₂		N ₂ +CH ₃ OH		N ₂ +C ₂ H ₅ OH		N ₂ +C ₃ H ₇ OH		N ₂ +C ₄ H ₉ OH		N ₂ +C ₅ H ₁₁ O H	
	t	K _a	t	K _a	t	K _a	t	K _a	t	K _a	t	K _a
пентан	1	0.82	1	0.85	1	0.87	1	0.90	1	0.85	1	0.80
гексан	1.08	0.80	1.04	0.83	1.02	0.85	1.01	0.87	1.05	0.85	1.07	0.77
гептан	1.16	0.60	1.12	0.70	1.10	0.75	1.07	0.77	1.13	0.72	1.15	0.67
октан	1.31	0.55	1.29	0.60	1.27	0.67	1.24	0.73	1.30	0.67	1.32	0.63
нонан	1.50	0.45	1.46	0.50	1.44	0.63	1.42	0.70	1.47	0.60	1.51	0.50
декан	1.94	0.40	1.91	0.45	1.89	0.57	1.86	0.67	1.90	0.50	1.93	0.42
бензол	1	0.70	1	0.77	1	0.83	1	0.87	1	0.80	1	0.73
толуол	1.48	0.66	1.47	0.73	1.44	0.80	1.43	0.85	1.46	0.75	1.49	0.70
этилбензол	1.97	0.60	1.94	0.67	1.89	0.75	1.86	0.80	1.96	0.70	1.97	0.63
o-ксилол	2.73	0.63	2.59	0.65	2.57	0.73	2.55	0.77	2.59	0.60	2.68	0.57
m-ксилол	2.11	0.65	2.09	0.67	2.07	0.77	2.04	0.80	2.11	0.73	2.12	0.67
n-ксилол	2.08	0.67	2.08	0.70	2.01	0.80	2.00	0.83	2.05	0.75	2.06	0.70

Это, вероятно, вызвано тем, что органические добавки метанол-этанол-пропанол в потоке газа-носителя – азота выполняют не только роль элюента, но и вытеснителя. В случае бутанола и пентанола эти соединения растворяются в неподвижной жидкости с образованием бинарной неподвижной фазы, которая оказывает двойное воздействие на перемещение адсорбатов в колонке.

Вторая важная группа хроматографических характеристик – это величины, которые определяют размывание или, так называемую, эффективность хроматографической колонки. Качество эффективности колонки тем выше, чем острее зоны хроматографируемых соединений (чем уже пики на хроматограмме). Количественной характеристикой этого параметра служит число теоретических тарелок, которое определяется по формуле [7]:

$$N = 5.54(t_{R_1} | w_n)^2$$

где, t_{R_1} - время удерживания, w_n - интервал времени, соответствующих ширине хроматографического пика, измеренный на половине его высоты.

В таблице 2 приведено число теоретических тарелок, рассчитанное для используемой хроматографической колонки (N), а также величины высот эквивалентных теоретической тарелке (ВЭТТ) в зависимости от природы органической добавки газа-носителя. Данные, приведенные в этой таблице, находятся в полном соответствии с результатами, приведенными в таблице 1, т.е. наибольшая эффективность (по числу теоретических тарелок и ВЭТТ) колонки имеет место там, где в качестве органической добавки использован пропанол. Иными словами, для адсорбатов с наиболее низкими величинами времен удерживания и с большей симметричностью пиков на хроматограмме.

К третьей группе хроматографических характеристик следует отнести параметры, которые оценивают полноту разделения анализируемой смеси. При этом их можно подразделить на две подгруппы: критерии разделения, оценивающие полноту разделения двухкомпонентных систем, в основном, это коэффициенты разделения, которые определяются как отношение времени удерживания каждого последующего элюируемого из колонки компонента ко времени удерживания каждого предыдущего компонента K_p [7] и коэффициенты селективности K_c неподвижной жидкой фазы – определяющиеся лишь свойствами системы сорбат-сорбент. Он одинаков как для насадочных, так и капиллярных колонок, содержащих одинаковые жидкие фазы. Этот коэффициент, обычно, определяется по формуле [7]:

$$K_c = 2 \frac{V_{R_2} - V_{R_1}}{V_{R_2} + V_{R_1}}$$

где V_R - приведенные удерживаемые объемы соответствующих компонентов.

Таблица 2. Зависимость числа теоретических тарелок (N) и высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ) для отдельных соединений от природы органической добавки.

адсорбаты	газ-носитель											
	N ₂		N ₂ +CH ₃ OH		N ₂ +C ₂ H ₅ OH		N ₂ +C ₃ H ₇ OH		N ₂ +C ₄ H ₉ OH		N ₂ +C ₅ H ₁₁ OH	
	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ	N	ВЭТТ
пентан	2315	2.03	2407	1.95	2538	1.85	2886	1.62	2614	1.79	2338	2.02
гексан	2373	1.98	2484	1.89	2617	1.79	2936	1.60	2832	1.65	2407	1.95
гептан	2538	1.85	2570	1.82	2709	1.73	3197	1.47	3007	1.56	2718	1.73
октан	2582	1.82	2627	1.78	2793	1.68	3263	1.44	3038	1.54	2763	1.70
нонан	2673	1.76	2714	1.73	2833	1.66	3397	1.38	3042	1.54	2814	1.67
декан	2705	1.74	2816	1.67	2991	1.57	3507	1.34	3106	1.51	2843	1.65
бензол	2248	2.09	2304	2.04	2485	1.89	2893	1.62	2614	1.79	2295	2.04
толуол	2385	1.97	2473	1.90	2545	1.85	2993	1.57	2719	1.73	2407	1.95
этилбензол	2460	1.91	2582	1.82	2612	1.80	3112	1.51	2838	1.65	2545	1.84
о-ксилол	2554	1.84	2716	1.73	2738	1.71	3263	1.44	2856	1.64	2593	1.81
м-ксилол	2612	1.80	2767	1.70	2823	1.67	3405	1.38	2893	1.62	2614	1.79
п-ксилол	2716	1.73	2831	1.67	2874	1.63	3507	1.34	2924	1.60	2657	1.76

Увеличение обоих факторов приводит к получению наиболее лучшего разделения бинарных смесей. При этом следует отметить, что степень разделения существенно в большей мере определяется этими критериями, чем эффективностью колонки (N). Поэтому, при необходимости улучшения разделения целесообразно, в первую очередь, обратить внимание на возможность увеличения этих параметров.

Ко второй подгруппе относится критерий равномерности разделения ($\bar{\Delta}$), который определяет полноту разделения многокомпонентной смеси [9]. При переходе от двухкомпонентной смеси к многокомпонентной, задача выбора оптимальных условий разделения существенно усложняется, так как появляется переменная – изменение сорбционной емкости как функции порядкового номера пика на хроматограмме. Наилучший вариант разделения имеет место, когда соблюдается равенство критерия разделения между соседними пиками. Критерий равномерности разделения ($\bar{\Delta}$) вычисляется по формуле [9]:

$$\bar{\Delta} = n_k \times \tau^{R_{\text{эф}}/t}$$

где n_k - число пиков на хроматограмме, τ - основание наиболее узкого пика, $R_{\text{эф}}$ - степень разделения наилучшим образом разделяемой пары, t - продолжительность анализа.

Критерий ($\bar{\Delta}$) изменяется в пределах от 0 до 1, причем последнему значению соответствует наилучшее, «идеальное» разделение.

В таблице 3 приведены критерии разделения (K_p) и селективности (K_c) двухкомпонентных смесей в зависимости от природы органических добавок.

Таблица 3. Зависимость величин коэффициентов разделения (K_p) и селективности (K_c) неподвижной жидкой фазы от природы органической добавки.

бинарная смесь	газ-носитель											
	N ₂		N ₂ +CH ₃ OH		N ₂ +C ₂ H ₅ OH		N ₂ +C ₃ H ₇ OH		N ₂ +C ₄ H ₉ OH		N ₂ +C ₅ H ₁₁ OH	
	K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c	K_p	K_c
1. пентан+гексан	0.88	0.53	1.04	0.57	1.11	0.59	1.14	0.63	1.07	0.54	1.05	0.51
2. гексан+октан	1.22	0.34	1.26	0.36	1.28	0.37	1.30	0.40	1.29	0.38	1.26	0.36
3. октан+нонан	1.09	0.48	1.11	0.49	1.16	0.50	1.18	0.54	1.09	0.47	1.05	0.45
4. нанан+декан	1.28	0.62	1.30	0.64	1.32	0.67	1.34	0.69	1.30	0.63	1.28	0.60
1.бензол+толуол	1.45	0.71	1.47	0.73	1.49	0.74	1.51	0.76	1.46	0.73	1.43	0.70
2.толуол+этилбензол	1.30	0.64	1.32	0.67	1.34	0.69	1.36	0.72	1.34	0.71	1.32	0.65
3.этилбензол+(n+m)-ксилол	1.05	0.13	1.07	0.14	1.09	0.18	1.12	0.19	1.07	0.13	1.05	0.12
4.(n+m)-ксилол+о-ксилол	1.22	0.43	1.24	0.47	1.26	0.52	1.29	0.55	1.23	0.45	1.20	0.41

В таблице 4 представлены критерии равномерности разделения ($\bar{\Delta}$) многокомпонентных (пять компонентов) систем, состоящих соответственно из предельных нормальных и ароматических углеводородов.

Таблица 4. Зависимость величин критерия равномерности разделения ($\bar{\Delta}$) многокомпонентных смесей от природы органической добавки.

модельная смесь	Критерий равномерности разделения ($\bar{\Delta}$)					
	газ-носитель					
	N ₂	N ₂ +CH ₃ OH	N ₂ +C ₂ H ₅ OH	N ₂ +C ₃ H ₇ OH	N ₂ +C ₄ H ₉ OH	N ₂ +C ₅ H ₁₁ OH
пятикомпонентная смесь: (пентан+гексан +октан +нонан +декан)	0.20	0.23	0.30	0.40	0.27	0.23
пятикомпонентная смесь: бензол +толуол+ этилбензол+ (<i>n</i> + <i>m</i>)-ксилол + <i>o</i> -ксилол	0.40	0.43	0.50	0.55	0.45	0.42

Из данных, приведённых в этих таблицах, следует, что природа органических добавок оказывает значительное влияние на величины параметров разделения. В обоих случаях наилучшее разделение происходит при использовании в качестве газа-носителя азота, обогащённого парами пропанола. Суммируя полученные данные, приведённые в четырёх таблицах, можно заключить, что уменьшение времён удерживания адсорбатов, образование симметричных пиков на хроматограмме, увеличение числа теоретических тарелок для отдельных соединений, повышение коэффициентов разделения и селективности бинарных смесей – всё вместе взятое способствует полноте разделения многокомпонентных систем. Такая картина наблюдается, когда в качестве органической добавки используется соединение, выполняющее роль вытеснителя со средней летучестью, определенной температурой кипения и молекулярной массой. В нашем эксперименте наилучшие результаты получены при применении в качестве органической добавки к газу-носителю моно-спирта нормального строения – пропанола.

Таким образом, установлено, что соединения одного и того же гомологического ряда, использованные в качестве органических добавок к газу-носителю, в зависимости от их природы (летучести, температуры кипения, молекулярной массы) могут выполнять роль элюента – вытеснителя или растворяться в неподвижной жидкости, образуя стационарную фазу бинарного состава.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Малюкова И.В. // Ж. Аналитической химии, 1999, т.54, №2, с.123;
2. Берёзкин В.Г. // Ж. Физической химии, 2000, т.74, №3, с.521;
3. Берёзкин В.Г. // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2003, т. XLVII, №1, с.35;
4. Andronikashvili T., Eprikashvili L., Dzagania M., Zautashvili M. // Chromatographia, 1999, v. 50, N 1/2 July, p. 57-60.
5. Гарусов А.В., Вигдергауз М.С. // Успехи химии, 1977, т. XLVI, вып. 5, с.928;
6. Andronikashvili T., Berezkin V., Laperashvili L., Nadiradze N. // J.Chromatogr., 1984, V.288, p.95-103.
7. Пецев Н., Коцев Н. Справочник по газовой хроматографии. М. Мир, 1987, 260с.;
8. Рейхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.Мир, 1991, 524с.;
9. Вигдергауз М.С. Расчёты в газовой хроматографии. М.Химия, 1978, 247с.;

პარაფაზული ელუენტის გავლენა ნივთიერებათა შეგავსებასა და დაყოფაზე აირ-თხევად ქრომატოგრაფიაში

ლუბა ეპრიკაშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი, თეიმურაზ კორძახია, მარინე ჯაუტაშვილი,
ნინო ფირცხალავა, მაია ძაგანია

*ივ. ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი;
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

ქრომატოგრაფიული დაყოფის პროცესების გასაუმჯობესებლად ჩატარდა აირ-მატარებლის აქტივაცია ორგანული დანამატების (ნორმალური ალნაგობის მონოსპირტები) ორთქლით. ნაპოვნია, რომ სპირტის მოლეკულურ მასაზე დამოკიდებულებით, მას შეუძლია შეასრულოს ელუენტ-გამომძევებლის როლი ან გაიხსნას უძრავ სითხეში და წარმოიქმნას ბინარული სტაციონალური ფაზა, რომლის შემადგენლობა განსაზღვრავს სორბატის შეკავების ხასიათს. ნაჯერი და არომატული ნახშირწყალბადების მოდელოზური ნარევების დაყოფის მაგალითზე, ქრომატოგრაფიული პროცესისათვის დამახასიათებელი ყველა პარამეტრის განსაზღვრის შემდეგ დადგენილია, რომ უკეთესი შედეგებია მიღებული აირ-მატარებლის (აზოტის) პროპანოლის ორთქლით გამდიდრების დროს, რომელიც ხელს უწყობს როგორც საანლიზო ნარევის გადაადგილებას, ასევე მათ გამოძევებას, ანუ ადგილი აქვს ელუენტ-გამომძევებით ქრომატოგრაფიას.

THE EFFECT OF VAPOUR PHASE ELUENT ON THE RETENTION AND SEPARATION OF SUBSTANCES IN GAS-LIQUID CHROMATOGRAPHY

Luba Eprikashvili, Vladimer Tsitsishvili, Teimuraz Kordzakhia, Marine Zautashvili,
Nino Pirtskhalava, Maia Dzagania

I.Javakhishvili Tbilisi State University; Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Activation of gas-carrier by the vapor of organic additives – monoalcohols of normal structure was made in order to improve the processes of chromatographic separation. It has been found that depending on the molecular weight of the alcohol, it can carry out a role of eluent-displacer or might be dissolved in the stationary liquid and lead to the formation of binary stationary phases composition of which determines the character of the sorbate retention. On the example of separation of the model mixtures consisting of both saturated and aromatic hydrocarbons and determination of all parameters describing chromatographic processes, it has been established that the best results are obtained by enrichment of the gas-carrier (nitrogen) with the vapor of propanol which at the same time assists to both moving of the analyzed compounds and their replacement, i.e. eluent-displacement chromatographic method takes place.

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА (II)
2,4-ДИГИДРОКСИТИОФЕНОЛОМ И АМИНОФЕНОЛАМИ

А.М.Магеррамов, А.З.Залов*, Н.А.Вердизаде*

*Бакинский государственный университет***Азербайджанский государственный педагогический университет,
химический факультет*

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование марганца (II) с 2,4-дигидрокситиофенолом в присутствии аминифенолов. Установлено, что разнолигандные комплексы образуются при pH 2.3–8.1. Полнота извлечения их в органическую фазу составляет 97.3–99.1%. Наилучшими экстрагентами являются хлороформ и дихлорэтан. Определены некоторые физико-химические характеристики разнолигандных комплексов. Максимумы в спектрах светопоглощения наблюдаются при $\lambda = 400\text{--}420$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения комплексов составляют $(2.14\text{--}2.70) \cdot 10^4$.

Введение. Марганец содержится в организмах всех растений и животных, хотя его содержание обычно очень мало, порядка тысячных долей процента, он оказывает значительное влияние на жизнедеятельность, то есть является микроэлементом. Марганец оказывает влияние на рост, образование крови и функции половых желёз. Особо богаты марганцем листья свёклы — до 0,03 %, а также большие его количества содержатся в организмах рыжих муравьёв — до 0,05 %. Некоторые бактерии содержат до нескольких процентов марганца.

Избыточное накопление марганца в организме сказывается, в первую очередь, на функционировании центральной нервной системы. Это проявляется в утомляемости, сонливости, ухудшении функций памяти. Марганец является политропным ядом, поражающим также легкие, сердечно-сосудистую и гепатобилиарную системы, вызывает аллергический и мутагенный эффект.

Для марганца характерны координационные числа 6 и 4. Катион Mn^{2+} проявляет большую устойчивость; соединения сильно парамагнитны, окрашены в розовый цвет, имеют отчетливо выраженный основной характер, окисляются только энергичными окислителями и т. д [1].

Для понимания физиологической роли марганца важно указать на вхождение его в состав гидроксилламинредуктазы, осуществляющую реакцию восстановления гидроксилламина до аммиака, и в ассимиляционный фермент, осуществляющий восстановление углекислого газа при фотосинтезе [2.].

Производные тиофенола (L) применяются для определения ряда элементов: Mo[3], W[3,4], Nb[5], Ti[6,7], Ni[8], Cu[9], V[3,10] и др.

Цель данной работы заключается в разработке высокоселективных методик: экстракционно-спектрофотометрическое определение марганца (II) с использованием разнолигандных комплексов (РЛК) с 2,4-дигидрокситиофенолом (L) и 2-(N,N-диетиламинометилтио)-4-метоксифенол (АФ₁), 2-(N,N-дибутиламинометилтио)-4-метоксифенол (АФ₂), 2,6-бис-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₃), 2,6-бис-(N,N-диметиламинометил)-4-хлорфенол (АФ₄), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-метилфенол (АФ₅), 2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (АФ₆) и 4-хлор-2-(N,N-диметил-аминометил)-6-тиофенилметилфенол (АФ₇).

Экспериментальная часть.

Реагенты и растворы. Использовали следующие основные растворы: 0.01 М растворы L и АФ в хлороформе. Исходный раствор (0.1 мг/мл) Mn(II) готовили растворением в горячей воде 0.369 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. По охлаждению раствор разбавляли водой в мерной колбе до 1л [11]. Содержание марганца в исходном растворе устанавливали гравиметрически антралиновой кислотой [11]. Для создания необходимых значений pH использовали ацетатно-аммиачными буферными растворами (pH

3–11) и HCl (pH 0–2). Ионную силу растворов поддерживали постоянным ($\mu = 0,1$) введением рассчитанного количества KCl.

L и АФ синтезировали по методикам [12] и [13] соответственно.

Аппаратура. Светопоглощения измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2 и спектрофотометре СФ-26 в кюветках с толщиной слоя 0.5 и 1.0 см соответственно. pH контролировали на потенциометре И-120.2. Объем органической фазы во всех случаях составлял 5 мл.

Методика. В делительную воронку вводили 0.1–1.0 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора Mn(II), 2.0–2.3 мл 0.01M L раствора 2.0–2.5 мл 0.01 M АФ. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. Соотношение объемов водной и органической фаз при экстракции всегда было равно 1:5. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 0.1M раствора HCl. Спустя 5-8 минут органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 400 нм.

Определение знака заряда однороднолигандных комплексов. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и ионному обмену на анионите ЭДЭ-10П указали на анионный характер однороднолигандных комплексов (ОЛК).

При изучении электромиграции ОЛК было установлено, что окрашенные в желтый цвет комплексы Mn(II) - L перемещаются к катоду.

При изучении знака заряда ОЛК Mn(II)-L методом ионообменной хроматографии анионит ЭДЭ-10П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему Mn(II) - L, АФ наблюдается экстракция этих соединений в органическую фазу в виде РЛК.

Результаты и их обсуждение.

Выбор экстрагента. Марганец (II) экстрагируется из растворов некоторыми органическими растворителями: CCl_4 , C_6H_6 , C_2Cl_4 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, CHCl_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$. Экстрагируемость марганца возрастает с увеличением диэлектрической проницаемости растворителя (CHCl_3 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$). Это согласуется с природой соединений, являющихся ионными ассоциатами.

Все дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание марганца в органической фазе определяли фотометрически с антралиловой кислоты [14] после реэкстракции, а в водной фазе - по разности. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения (D) и степенью экстракции ($R, \%$) [35]. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97.3–99.1% марганца в виде РЛК.

Влияние pH водной фазы. Зависимость оптической плотности экстрактов РЛК Mn(II)-L-АФ в хлороформе от pH водной фазы представлена на рис. 1. Как следует из рис.1 и из табл.1 РЛК образуются при pH 2.3–8.1 и выход комплексов максимален при pH 5.0–6.8.

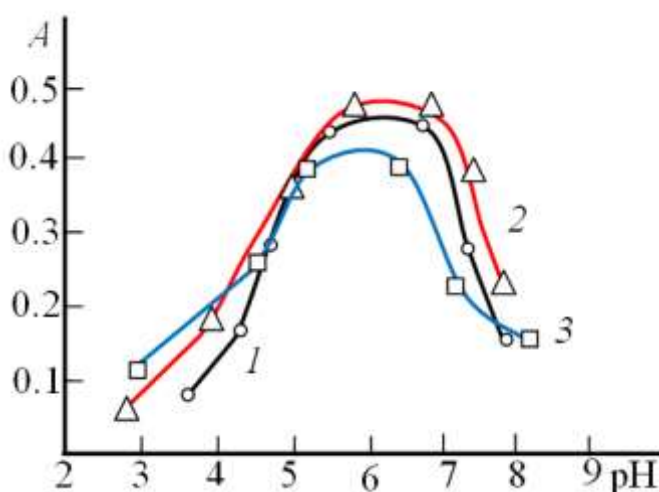


Рис. 1. Влияние pH водной фазы на оптическую плотность РЛК Mn(II) с L и АФ. 1. Mn(II)-L-АФ₁; 2. Mn(II)-L-АФ₂; 3. Mn(II)-L-АФ₃.

$C_{\text{Mn(II)}} = 3.65 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_L = (1.12 - 1.16) \cdot 10^{-3}$ M, $C_{\text{АФ}} = (0.92-0.96) \cdot 10^{-3}$ M;
КФК-2, $\lambda = 400$ нм, $\ell = 0.5$ см.

Таблица 1. Химико-аналитические характеристики методик определения РЛК Mn(II) с L и АФ.

АФ	pH _{об}	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg \beta$	$\lg K_{\text{равн}}$	$\lg K_{\text{сек}}$	R, %	D	Интервал определение мкг/мл
АФ ₁	3.5-7.9	5.5-6.7	415	134	2.43	11.3	7.52	10.21	98.5	262.7	0.20-25
АФ ₂	2.8-7.9	5.8-6.9	420	139	2.70	10.9	7.14	10.38	98.6	281.7	0.22-24
АФ ₃	3.0-8.1	5.2-6.4	410	129	2.35	11.5	8.43	11.22	98.8	329.3	0.20-25
АФ ₄	2.3-7.6	5.6-6.8	420	139	2.65	10.8	8.08	12.39	99.1	440.4	0.26-25
АФ ₅	3.2-8.0	5.0-6.1	410	129	2.30	11.6	7.67	9.08	97.3	144.1	0.20-22
АФ ₆	3.4-7.5	5.3-6.3	400	119	2.18	11.9	6.36	10.84	98.3	231.3	0.26-25
АФ ₇	3.2-8.1	5.6-6.7	400	119	2.14	11.9	7.23	12.67	98.4	246.0	0.22-25

Электронные спектры комплексов. Спектры поглощения комплексов приведены на рис. 2. Хлороформные экстракты РЛК Mn(II)- L-АФ имеют максимумы светопоглощения при 400 - 420 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют $(2.14-2.70) \cdot 10^4$.

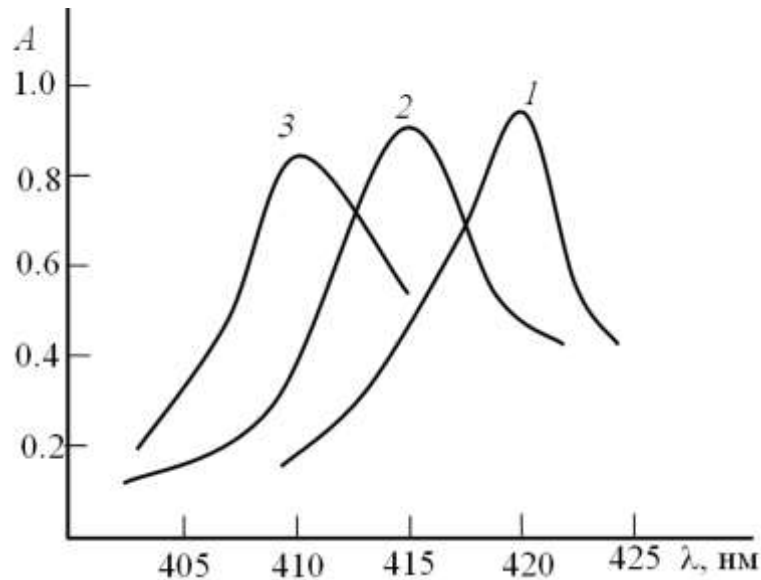


Рис.2.Спектры поглощения РЛК Mn(II) с L и АФ.

1. Mn(II)-L-АФ₁; 2. Mn(II)-L-АФ₂; 3. Mn(II)-L-АФ₃;

$C_{\text{Mn(II)}} = 3.65 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_L = (1.12 - 1.16) \cdot 10^{-3}$ М, $C_{\text{АФ}} = (0.92-0.96) \cdot 10^{-3}$ М;
СФ-26, $\ell = 1.0$ см.

Влияние концентрации лигандов и времени. Для полного образования РЛК Mn(II)- L-АФ требуется 31–32 и 25–26 - кратный избыток L и АФ соответственно.

РЛК Mn(II)-L-АФ образуется практически мгновенно, устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции - больше месяца.

Состав комплексов и уравнение комплексообразования. Молярное соотношение Mn(II) : L : АФ установлено методами Старика – Барбанеля, Асмуса и сдвига равновесия [15].

Кривые $1/V_R^n = f(1/m_A)$ построенные для различных значений n показывают, что соотношение Mn(II):L:АФ = 1:2:2 (в случае АФ₃ и АФ₄ Mn(II):L:АФ = 1:2:1). Аналогичные результаты получены методами сдвига равновесия, Асмуса и Старика – Барбанеля.

В составе РЛК на один моль металла приходится по два моля L и АФ (в случае АФ₃ и АФ₄ Mn(II):L:АФ = 1:2:1) (рис.2). В работе [11] описаны комплексы марганца (II) в которых при pH 4-6 в растворе доминируют ионы Mn^{2+} .

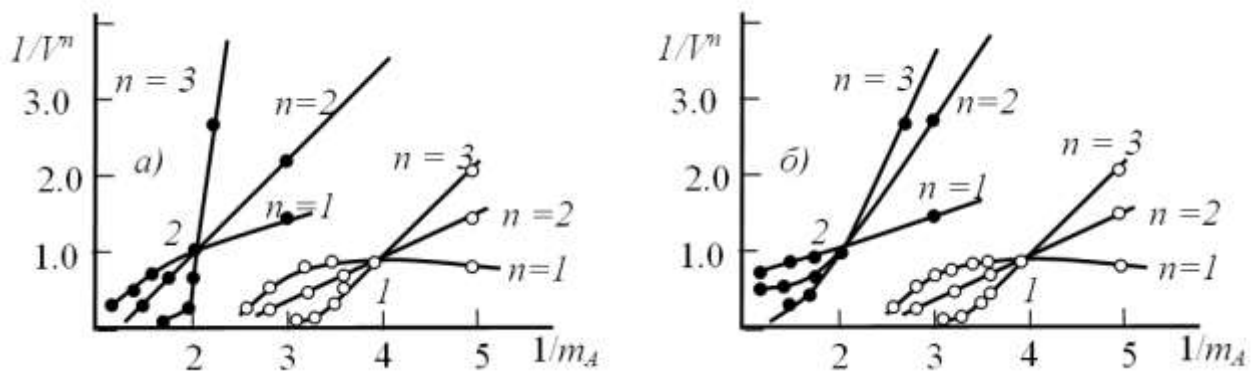
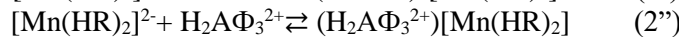
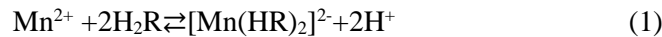


Рис.3. Определение состава комплексов методом Асмуса. 1 – L; 2 – АФ.

а) Mn(II) – L – АФ₁; б) Mn(II) – L – АФ₃.

$C_{Mn(II)} = 3.65 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_L = (1.12 - 1.16) \cdot 10^{-3}$ М, $C_{A\Phi} = (0.92-0.96) \cdot 10^{-3}$ М; СФ-26, $\ell = 1.0$ см.

На основании определения молярных соотношений реагирующих компонентов и учета ионного состояния можно предположить, что реакции марганца (II) с L (H_2R) и АФ протекают следующим образом:



Уравнение 2' соответствует взаимодействию $[Mn(HR)_2]^{2-}$ с катионом $HA\Phi^+$ ($A\Phi_1$, $A\Phi_2$, $A\Phi_5$, $A\Phi_6$ и $A\Phi_7$), а уравнение 2'' – $H_2A\Phi^{2+}$ ($A\Phi_3$ и $A\Phi_4$).

Константы равновесия и экстракции. Константа равновесия реакции (2') равна:

$$K_p = \frac{\{(HA\Phi_1H)_2[Mn(HR)_2]\}_O}{[Mn(HR)_2]^{2-}_B [(HA\Phi_1^+)^2]_B}$$

Поскольку коэффициент распределения (D)

$$D = \frac{\{(HA\Phi_1H)_2[Mn(HR)_2]\}_O}{[Mn(HR)_2]^{2-}_B}$$

следовательно $K_p = \frac{D}{[(HA\Phi_1^+)]^2}$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K_{равн} = \lg D - 2 \lg [HA\Phi_1^+] \quad (3')$$

а в случае с $A\Phi_3$ и $A\Phi_4$ (уравнение 2'')

$$\lg K_{равн} = \lg D - \lg [H_2A\Phi_3^{2+}] \quad (3'')$$

Константы экстракции вычисляли по уравнениями

$$\lg K_{эк} = \lg D - 2 \lg [HR^{2-}] - 2 \lg [HA\Phi_1^+] \quad (4')$$

$$\lg K_{эк} = \lg D - 2 \lg [HR^{2-}] - \lg [H_2A\Phi_3^{2+}] \quad (4'')$$

Величины $\lg K_{равн}$ и $\lg K_{эк}$, вычисленные по формуле (3'-4'') для комплексов Mn(II)-L-АФ равны 7.23-8.43 и 9.08-12.39 соответственно.

Градуировочные графики линейны в диапазоне концентрации марганца(II) 0.20-25 мкг/мл. Предел фотометрического обнаружения Mn(II) в виде РЛК рассчитывали по уравнению [15]. Предел обнаружения Mn(II) при $P = 0.95$ составляет 0.014 - 0.023 мкг/мл. Константы устойчивости ($\lg \beta$) РЛК вычисленные методом пересечения кривых, составляют 10.8-11.9 [15].

Влияние посторонних ионов. Количество посторонних ионов, допустимое при определении марганца (II) в виде РЛК Mn(II)-ГДТФ-АФ₁, оценивали фактором селективности, т. е. предельно допустимым отношением ион : марганец (по массе), при котором ошибка определения не превышает $\pm 3.5\%$. Определению марганца (II) в виде РЛК Mn(II)-ГДТФ-АФ₁ не мешают кратные количества следующих элементов: Li, Na, K (3000); РЗЭ, Cl⁻, NO₃⁻ (1000); Ca, Ba, Sr (550); In(II), Cd(II), Mg(II)

(200); Hg(II), Zn(II) (120); Co(II), Ni(II), Fe(II), Fe(III), U(VI) (100); Cu(II), Pb(II), Cr(III) (80); Al(III), Ga(III), In(III), Bi(III), Sb(III), Zr(IV), Hf(IV) (110); Ti(IV), Nb(V), Ta(V) (80); V(V), Mo(VI), W(VI) (70).

Сравнительные характеристики методик определения марганца(II). В табл. 2 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения марганца (II) с уже известными [11, 16-18] методиками. Видно, что H_2R имеет преимущества перед другими реагентами: максимумы светопоглощения смещены в длинноволновую область спектра, молярные коэффициенты светопоглощения намного превышают молярных коэффициентов светопоглощения других комплексов, сдвиг pH реакции в более кислую область, что повысило избирательность. Разработанные методики применены для определения марганца в разных промышленных и природных объектах.

Определение марганца в стандартных образцах сплавов. Навески образцов 0.1 – 0.5 г сплава [A-195-3 — (11.3 Si; 0.3 Mn; 0.6 Fe; 0.23 Zn; 0.14 Cu; 0.08 Ti; 0.17 Mg; ост. Al), A-195-4 — (12.3 Si; 0.13 Mn; 0.9 Fe; 0.3 Zn; 0.11 Cu; 0.2 Ti; 0.12 Mg; ост. Al), A-195-5 — (13.2 Si; 0.08 Mn; 1.1 Fe; 0.38 Zn; 0.04 Cu; 0.4 Ti; 0.09 Mg; ост. Al),] растворяют в 10 мл смеси водного раствора 5 мл HCl (1:1) + 1–2 мл HNO₃ (1:1) при 50°C, переводят в колбу вместимостью 50 мл и разбавляют водой до метки.

Таблица 2. Данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения марганца (II) с уже известными реагентами

Реагент(ы)	pH _{опт}	λ_{\max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	lg β	R, %	D	Интервал подчинения закону Бера, мкг/мл	Лит.
L + AФ ₁	5.5-6.7	415	134	2.43	11.3	98.5	262.7	0.20-25	Наши данные
L + AФ ₂	5.8-6.9	420	139	2.70	10.9	98.6	281.7	0.22-24	
L + AФ ₃	5.2-6.4	410	129	2.35	11.5	98.8	329.3	0.20-25	
L + AФ ₄	5.6-6.8	420	139	2.65	10.8	99.1	440.4	0.26-25	
L + AФ ₅	5.0-6.1	410	129	2.30	11.6	97.3	144.1	0.20-22	
BFen+ AlЖ*	6.7	370	20	1.45	8.2	98.9	192.0	-	16
BFen+ AlPC	8.3	390	20	2.27	7.2	99.0	199.0	1-22.5	16
Fen+ AlЖ	10	370	20	1.12	9.17	98.8	161.0	-	16
Fen+ AlPC	9.1	390	20	1.95	8.01	98.8	162.0	0.5-20	17
Dip+ AlЖ	11	360	10	1.01	6.7	98.4	125.0	-	18
Dip+ AlPC	8.8	380	20	1.15	5.3	-	-	-	18
Ox	7.2-12.5	395	-	0.85	-	-	-	-	11
MOx	6.0-6.5	413	-	0.70	-	-	-	-	11

Примечания: BFen-4,7-дифенилфенантролин; Fen- 1,10-фенантролин; Dip-2,2'-дипиридил; AlЖ - ализарин желтый P; AlP- ализарин желтый PC; Ox - 8-оксихинолин; MOx- 8-меркаптохинолин.

Аликвотную часть помещали в делительную воронку и определяли марганец по разработанным методикам (табл. 3).

Определение марганца в почве. Разработанные методики определения марганца применены для определения его в навеске почвы светло-каштанового цвета, взятой из прикаспийской зоны.

Таблица 3. Результаты определения марганца в сплавах в виде РЛК Mn (II) с L и AF ($n = 5$; $p = 0.95$)

Анализируемый образец	Содержание Mn по паспорту, %	Найдено Mn, %	$\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}$
Сплав А 195-3	0.30	0.300	0.300±0.003
Сплав А 195-4	0.13	0.128	0.128±0.002
Сплав А 195-5	0.08	0.078	0.078±0.002

Навеску тонко растертой в агатовой ступке (0.5 г) прокаливают в муфельной печи в течении 3 час. После охлаждения навеску обрабатывают и растворяют в графитовой чашке при температуре 50-60⁰ С смесью 16 мл конц. HF, 5 мл конц. HNO₃ и 15 мл конц. HCl. С целью удаления избытка фтороводорода 3 раза добавляют в раствор по 8 мл конц. HNO₃ и выпаривают каждый раз до 5-6 мл. После этого раствор переводят в мерную колбу объемом 100 мл и объем доводят до метки дистиллированной водой. В аликвотных частях раствора определяют марганца разработанными методиками. Результаты определения представлены в табл.4.

Таблица 4. Результаты определения марганца в почвах (глубина разреза 10-20 см, n = 3, p = 0.95)

Метод	$(X, \%) \cdot 10^{-3}$	$(\bar{X} \pm \frac{t_p S}{\sqrt{n}}) \cdot 10^{-3}$
L – АФ ₁	2.7±0.5	2.7±0.4
L – АФ ₂	2.6±0.3	2.6±0.6
L – АФ ₃	2.4±0.3	2.4±0.4
L – АФ ₄	2.7±0.5	2.7±0.5
L – АФ ₅	2.3±0.6	2.3±0.4
Ох	2.6±0.5	2.6±0.4
МОх	2.5±0.4	2.5±0.4

Разработанные методики определения содержания марганца в разных промышленных и природных объектах контролировали 8-оксихинолиновым и 8-меркаптохинолиновым методами [11].

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Ахметов Н. С. Неорганическая химия: учеб. для вузов. М.: Высшая школа, 1969. С. 604.
2. Агрохимия. Под ред. Ягодина Б. А. – 2-е изд., перераб. И доп. М.: Агропромиздат, 1989. – 639 с.
3. Вердизаде Н. А., Амрахов Т. И., Кулиев К. А., Залов А. З. //Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. №10. С.1042-1046.
4. Залов А. З., Вердизаде Н. А. // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. №3. С.230.
5. Залов А.З., Вердизаде Н.А., Джамалова Р. И.//Азерб. хим. журн. 2011, №1. С.97-103.
6. Залов А. З., Вердизаде Н. А., Абаскулиева У. Б. // «Известия ВУЗов» Химия и химич. технология. 2012.Т.55 .№10. с.23-29.
7. Вердизаде Н. А., Залов, Кулиев К. А., Абаскулиева У. Б., Ибрагимов Г. И. // Всероссийская конференция «Химический анализ», Тезисы докладов. М.: ИОНХ. 2008. С. 97-98.
8. Залов А. З. //Азерб. хим. журн. 2009. №4. С. 89-95.
9. Кулиев К. А. // «Известия ВУЗов» Химия и химич. технология. 2011.Т. 54. №9. С. 38-42.
10. Залов А. З., Вердизаде Н.А. // Вестник Санкт-Петербургского Университета. Серия 4. Выпуск 3. Физика, Химия. 2012. С. 111-116.
11. Лаврухина А. К., Юкина Л. В. Аналитическая химия марганца. Изд: Наука, 1974, С. 54.
12. Кулиев А. М., Алиев Ш. Р., Мамедов Ф. Н., Мовсумзаде М.// Журн. орган. Химии. 1976. Т. 12. №2. С. 426-430.
13. Мамедов Ф. Н., Мамедов Ф. А. Способ получения многофункциональной присадки, А.с. 182168(СССР), Б. И., №1, 1966.
14. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975. С.180.
15. Булатов М.М., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.Л.: Химия, 1972, С.195.
16. Рустамов Н. Х., Аббасова Г. Г.// «Известия ВУЗов» Химия и химич. технология. 2013.Т. 56. №12. С. 44-48.
17. Рустамов Н. Х., Велиева Г. Г. //Азерб. хим. журн. 2010. №3. С. 44-47.

18. *Rustamov N. Kh., Abbasova G. G. // American Journal of Analytical Chemistry. 2014, vol. 5, №4, p. 275-280.*

მანგანუმი (II)-ის ექსტრაქციულ-ფოტომეტრული განსაზღვრა 2,4-დიჰიდროქსითიოფენოლით და ამინოფენოლებით

ა.მ.მაგერამოვი, ა.ზ.ზალოვი*, ნ.ა.ვერდიზადე*

ბაქოს სახელმწიფო უნივერსიტეტი

**აზერბეიჯანის სახელმწიფო პედაგოგიური უნივერსიტეტი*

რეზიუმე

სპექტროსკოპული მეთოდით გამოკვლეულია მანგანუმ(II)-ის კომპლექსწარმოქმნის უნარი ამინოფენოლების თანაობისას 2,4-დიჰიდროქსითიოფენოლთან. დადგენილია, რომ სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსები წარმოიქმნება pH 2.3–8.1-ის დროს. მათი ორგანული ფაზაში სრული ამოწვლილვა შეადგენს 97.3–99.1%. ყველაზე კარგი ექსტრაგენტებია ქლოროფორმი და დიქლორეთანი. განსაზღვრულია სხვადასხვა ლიგანდიანი კომპლექსების ზოგიერთი ფიზიკურ-ქიმიური მახასიათებლები. სპექტრებში სინათლის შთანთქმის მაქსიმუმები შეიმჩნევა $\lambda = 400\text{--}420$ ნმ-ისას. სინათლის შთანთქმის მოლარული კოეფიციენტი შეადგენს $\varepsilon = (2.14\text{--}2.70) \cdot 10^4$.

EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MANGANESE (II) WITH 2,4-DIHYDROXYTHIOPHENOL AND AMINOPHENOLS

A.M.Magerramov, A.Z.Zalov*, N.A.Verdizade*

Baku State University

**Azerbaijan State Paedagogical University*

SUMMARY

The interaction of manganese (II) ions with 2,4-dihydroxythiophenol in the presence of aminophenols was studied. The action of aminophenols on hydroxy halogen thiophenolate of manganese (II) (pH 2.3–8.1) forms a yellow compound, which is extracted well by halogen-containing solvents. The extraction of the above compounds into the organic phase is 97.3–99.1%. The chloroform and ethylene dichloride was the best among all tested extractants. The chloroform extract of hydroxythiophenolate complex of manganese (II) by aminophenols has absorption maximum at 400–420 nm ($\varepsilon = (2.14\text{--}2.70) \cdot 10^4$).

СПЕЦИФИКА СПЕКТРОВ ОПТИЧЕСКОГО ПРОПУСКАНИЯ И ПОГЛОЩЕНИЯ НАНОСЛОЕВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^{IV}B^{VI}$

А.М.Пашаев¹, О.И.Даварашвили², М.И.Енукашвили², З.Г.Ахвледиани^{2,3}, Л.П.Бычкова²,
М.А.Дзагания^{2,4}, В.П.Зломанов⁵

¹ *Национальная Академия Авиации Азербайджана, Баку*

² *Тбилисский Государственный Университет им.Ив.Джавахишвили*

³ *Институт физики им.Э.Андроникашвили, Тбилиси*

⁴ *Институт физической и органической химии им.П.Меликишвили, Тбилиси*

⁵ *Московский Государственный Университет им.М.В.Ломоносова*

В работе при изучении и анализе спектров пропускания и поглощения нанослоев селенида свинца обнаружены новые специфические особенности. Выявлено, что пропускание в таких слоях требует заметной корректировки, чтобы разность $\alpha - \alpha_{св.н.}$ по спектру была положительной и ее значения при высоких энергиях соответствовали смещению спектра в нанослоях. Из-за неопределенности результатов спрямления квадратов коэффициентов поглощения при высоких энергиях и широкого максимума дополнительного поглощения, ширина запрещенной зоны колеблется в некотором диапазоне энергий. Высокие значения дополнительного поглощения за краем основной полосы определяются малыми временами рассеяния при не прямых переходах носителей заряда между уровнем дефекта и дном разрешенной зоны или внутризонными непрямыми переходами также между дном разрешенной зоны и другой ее ветвью.

Напряженные слои полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ вызывают интерес ввиду заметного в них смещения краев различных зон и примесных уровней относительно друг друга. В наибольшей мере это проявляется с утоньшением слоев, вплоть до нанотолщин. В выращенных на диэлектрических подложках слоях селенида и теллурида свинца [1,2] обнаружены деформации $\geq 0,01$ при толщинах < 100 нм и возрастание ширины запрещенной зоны $\sim 0,15$ эВ (в условиях деформации растяжения) относительно ненапряженных слоев. В таких слоях также обнаружено и смещение спектра относительно ненапряженных слоев [3]. Согласно оценкам [4], вклад квантовых эффектов в приросте ширины запрещенной зоны слоев, например, селенида свинца при 300К и при их толщинах 70-80нм получается в пределах 0,01эВ. Поэтому, в основном, прирост ширины запрещенной зоны в таких напряженных слоях определяется их деформацией.

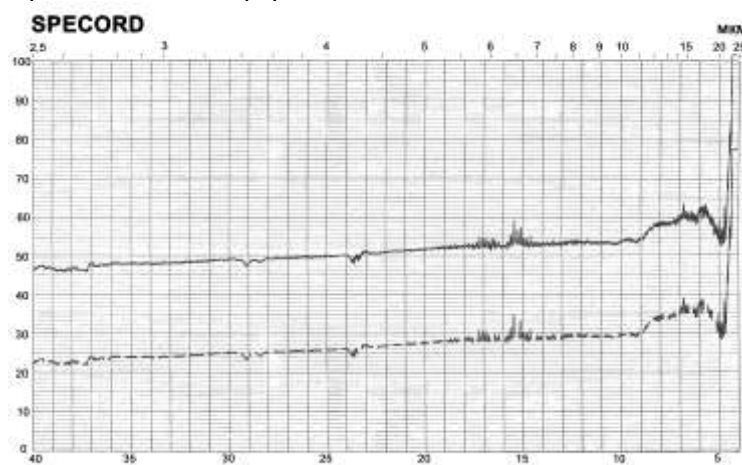


Рис. 1. Спектр пропускания PbSe/KCl ($d - 72$ нм), пунктир с учетом коррекции пропускания

Помимо детального изучения деформации растяжения, например, при росте PbSe на подложках BaF_2 , KCl (при эффективном «отрицательном» давлении, когда наиболее интересно проявляется влияние примесей на компенсацию носителей заряда) и связанного с этим возрастания

ширины запрещенной зоны, целесообразно исследовать и дополнительное поглощение за краем поглощения в нанослоях. Оно выявилось уже в работе [3], но изучалось детальнее в более толстых слоях $\sim 1\mu\text{м}$ [5].

В настоящей работе изучаются и анализируются спектры пропускания и поглощения нанослоев полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ на примере селенида свинца с целью выявления в них специфики определения ширины запрещенной зоны и дополнительного поглощения.

Для исследований особенностей спектров поглощения полупроводников $A^{IV}B^{VI}$ был отобран слой PbSe, выращенный на подложке KCl и толщиной 72нм.

Монокристаллические сплошные слои селенида свинца выращивались на подложках KCl методом молекулярной эпитаксии с «горячей стенкой». Температура поликристаллического PbSe, используемого в качестве источника, составляла 450-470°C, а KCl - 240-320°C. Общая скорость роста слоев составляла 0,9нм/с, а с учетом его двухэтапного характера [6] на втором этапе – 4нм/с. Концентрации носителей заряда в слоях при указанных режимах изменялись в пределах $8 \cdot 10^{18}$ – $1,5 \cdot 10^{19}\text{см}^{-3}$, тангенциальный параметр решетки составлял 6,175(4)Å, а соответствующая деформация $\varepsilon \approx 0,008$.

Спектры поглощения строились по экспериментально зарегистрированным спектрам пропускания на спектрофотометре «SPECORD-75IR» при 300К. Для калибровки нулевой и стопроцентной линий по пропусканию в измерительном и сравнительном каналах использовались маски. На рис.1 приводится зарегистрированный спектр пропускания указанного слоя. В отличие от слоев толщиной $\geq 1\mu\text{м}$, когда в спектрах пропускания выявлялись интерференционные экстремумы, в этом случае наблюдается слабое монотонное возрастание пропускания с длиной волны.

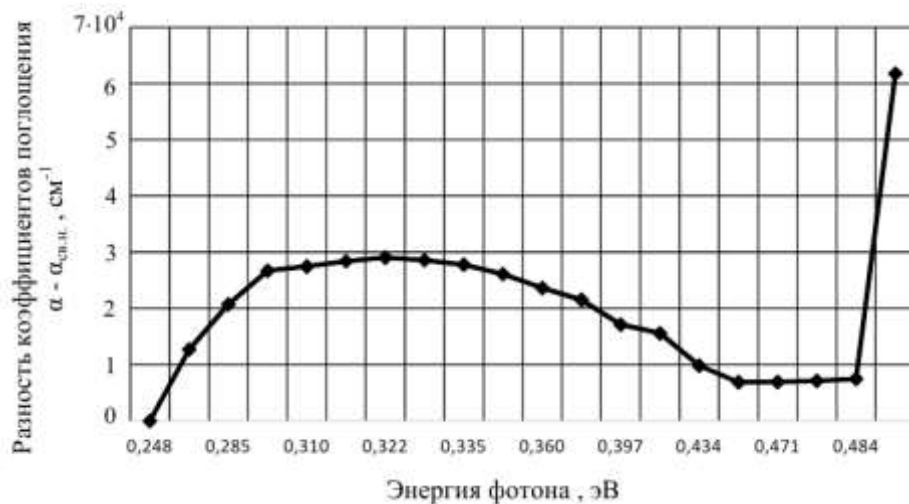


Рис. 2. Зависимость разности коэффициентов поглощения $\alpha - \alpha_{\text{св.н.}}$ от энергии фотона $h\nu$

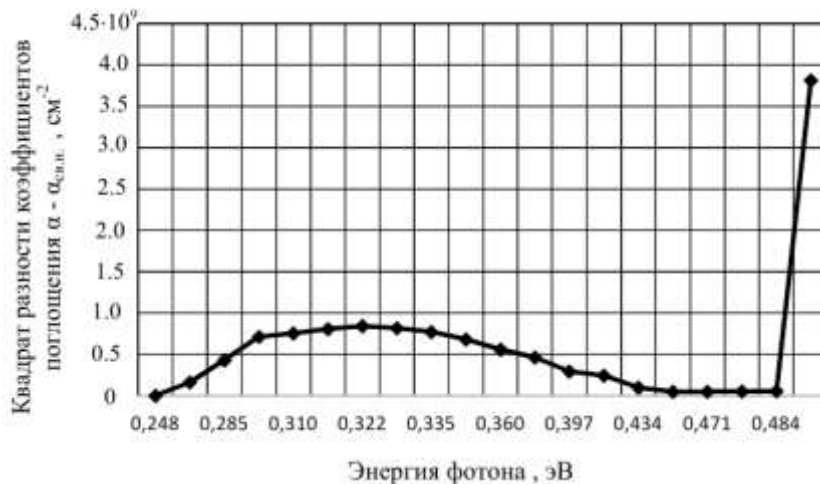


Рис. 3. Зависимость квадрата разности коэффициентов поглощения $\alpha - \alpha_{\text{св.н.}}$ от энергии фотона $h\nu$

Расшифровка этого спектра осуществлялась по отработанной схеме путем последовательного определения коэффициентов отражения на границе слой-воздух (r_1) и слой – подложка (r_2) через показатели преломления, а коэффициент поглощения определялся путем решения уравнения, полученного в соответствии с моделью Фабри-Перо и связывающего пропускание с коэффициентами поглощения, отражения и оптическими константами [3,4]. Для нанослоев выполнение положительности $\alpha - \alpha_{св.н.}$ по всему спектру потребовало существенного корректирования пропускания. Но этого оказалось недостаточно – в области энергий 0,450 – 0,480эВ необходимо было также величину $\alpha - \alpha_{св.н.}$ поднять до уровня $\sim 10^3 \text{см}^{-1}$, как это ранее было показано в нанослоях при смещении спектров в коротковолновую сторону [3]. При этом, чтобы разность $\alpha - \alpha_{св.н.}$ возросла в этой области спектра на $(5-6) \cdot 10^3 \text{см}^{-3}$ необходимо общее уменьшение пропускания до 0,24 (рис.1, пунктир).

Таблица 1. Данные по разности коэффициентов поглощения $\alpha - \alpha_{св.н.}$, их квадратам с коэффициентом $1/\gamma$ и энергией фотона $h\nu$

$h\nu$, эВ	α , см^{-1}	$\alpha_{св. н.с.}$, см^{-1}	$\alpha_{св. н.с.}^2$, см^{-2}	$\alpha - \alpha_{св. н.с.} = \alpha^*$, см^{-1}	$(\alpha - \alpha_{св. н.с.})^2 = \alpha^{*2}$, см^{-2}	$1/\gamma$	$\alpha^2 = (\alpha^* \cdot 1/\gamma)^2$, см^{-2}	$(\alpha^* h\nu)^2$, $\text{см}^2 \text{эВ}^2$	$(\alpha \cdot h\nu)^2$, $\text{см}^2 \text{эВ}^2$	Тгр.	$T_{\text{корр.}} = T_{\text{гр.}} - 0,2411$
0.248	104346	104346	1.09E+10	0.14	1.89E-02	23.64	1.05E+01	1.16E-03	6.48E-01	0.520	0.279
0.267	99457	86741	7.52E+09	12716	1.62E+08	17.99	5.23E+10	1.15E+07	3.72E+09	0.516	0.275
0.285	93485	72764	5.29E+09	20721	4.29E+08	13.75	8.11E+10	3.49E+07	6.60E+09	0.512	0.271
0.304	88623	61925	3.83E+09	26698	7.13E+08	10.56	7.95E+10	6.58E+07	7.34E+09	0.505	0.264
0.310	86311	58841	3.46E+09	27470	7.55E+08	9.69	7.09E+10	7.25E+07	6.81E+09	0.504	0.263
0.316	84359	55962	3.13E+09	28397	8.06E+08	8.90	6.38E+10	8.06E+07	6.38E+09	0.502	0.261
0.322	82301	53271	2.84E+09	29030	8.43E+08	8.18	5.63E+10	8.76E+07	5.85E+09	0.500	0.259
0.329	79219	50648	2.57E+09	28571	8.16E+08	7.52	4.62E+10	8.81E+07	4.98E+09	0.499	0.258
0.335	75966	48196	2.32E+09	27770	7.71E+08	6.92	3.7E+10	8.64E+07	4.15E+09	0.498	0.257
0.341	72011	45901	2.11E+09	26110	6.82E+08	6.38	2.78E+10	7.93E+07	3.23E+09	0.498	0.257
0.360	64006	40385	1.63E+09	23621	5.58E+08	5.04	1.42E+10	7.22E+07	1.83E+09	0.495	0.254
0.378	57413	35912	1.29E+09	21501	4.62E+08	4.03	7.51E+09	6.61E+07	1.07E+09	0.490	0.249
0.397	49341	32220	1.04E+09	17121	2.93E+08	3.27	3.14E+09	4.62E+07	4.95E+08	0.488	0.247
0.415	44818	29232	8.55E+08	15586	2.43E+08	2.71	1.78E+09	4.19E+07	3.07E+08	0.483	0.242
0.434	36359	26529	7.04E+08	9830	9.66E+07	2.28	5.02E+08	1.82E+07	9.46E+07	0.481	0.240
0.453	31274	24393	5.95E+08	6881	4.73E+07	1.96	1.82E+08	9.70E+06	3.73E+07	0.479	0.238
0.471	29423	22506	5.06E+08	6918	4.79E+07	1.72	1.42E+08	1.06E+07	3.15E+07	0.473	0.232
0.477	29056	21925	4.81E+08	7132	5.09E+07	1.65	1.39E+08	1.16E+07	3.17E+07	0.471	0.230
0.484	28828	21366	4.57E+08	7462	5.57E+07	1.60	1.42E+08	1.30E+07	3.31E+07	0.469	0.227
0.490	82590	20829	4.34E+08	61762	3.81E+09	1.54	9.06E+09	9.15E+08	2.17E+09	0.470	0.229

Как видно из рис.2 и 3, зависимости $\alpha - \alpha_{св.н.}$ и $(\alpha - \alpha_{св.н.})^2$ от $h\nu$ – энергии фотона проходят через широкий максимум, а с возрастанием энергии эти зависимости проходят через полосу минимума. Данные по $\alpha - \alpha_{св.н.}$ и $(\alpha - \alpha_{св.н.})^2$ по спектру представлены и в таблице 1, причем в области минимума между энергиями различных точек по спектру берутся меньшие интервалы. Отметим, что значения показателей преломления при расчете $\alpha_{св.н.}$ и коэффициентов (r_1, r_2) взяты из [3], а эффективная масса равной 0,06 m_0 . Соответствующие им величины коэффициента $1/\gamma$, учитывающего вырождение при параметрах $E_g = 0,46\text{эВ}$ и $E_F = 0$, дают значения близкие к 2 вблизи 0,46эВ. Из наших последних работ [7,8] вытекает также, что в параболическом приближении $1/\gamma$ соответствует 2 в невырожденном случае при E_F , и в этом конкретном случае участок спрямления квадратов коэффициентов поглощения достаточно узок и он приводит к $E_g = 0,46\text{эВ}$. Укажем, что значение E_F для PbSe с концентрацией носителей заряда $\sim 10^{19} \text{см}^{-3}$ получено по данным работы [9] с учетом коэффициента для перевода значения уровня Ферми от 80 к 300К, определенного по [10]. Ввиду неопределенности в значениях E_F в пределах 0,01эВ величины $1/\gamma$ модельно брались и при других значениях $E_g = 0,45\text{эВ}$ и $E_F = 0,01, 0,005\text{эВ}$ (таблица2). Причем при спрямлении квадратов коэффициентов поглощения при указанных уровнях Ферми условие $1/\gamma \approx 2$ в невырожденном случае выполняется в полосе 0,45-0,46эВ (таблица3, рис.4). В этих случаях спрямление осуществляется на

узком участке, т.к. при более высоких энергиях из-за сильной зависимости коэффициента поглощения от уровня пропускания спрямление неопределенно, с одной стороны. С другой стороны, при меньших энергиях появляется встречный ход понижающегося края от дополнительного поглощения. Т.е. в нанослоях ширина запрещенной зоны может принимать значения в некоторой узкой области энергий. Это вторая особенность в спектрах поглощения нанослоев.

Таблица 2 . Энергии фотона , при которых $1/\gamma \approx 2$ и соответствующие параметры E_g и E_F

№	$h\nu$, эВ	$1/\gamma$	E_g , эВ	E_F , эВ
1	0.335	2.02	0.286	0.020
	0.341	1.93		
2	0.471	2.06	0.450	0.010
	0.477	1.96		
3	0.453	2.17	0.450	0.005
	0.471	1.87		
4	0.434	2.28	0.450	0
	0.453	1.96		
5	0.459	2.02	0.460	0
	0.462	1.97		

Таблица 3. Данные по коэффициентам поглощения при высоких энергиях в спектре

$h\nu$, эВ	α , см^{-1}	$\alpha_{\text{св. нос.}}$, см^{-1}	$\alpha_{\text{с. н.}}^2$, см^{-2}	$\alpha - \alpha_{\text{св. нос.}} = \alpha^*$, см^{-1}	$(\alpha - \alpha_{\text{с. н.}})^2 = \alpha^{*2}$, см^{-2}	$1/\gamma$	$\alpha^2 = (\alpha^* \cdot 1/\gamma)^2$, см^{-2}	$(\alpha^* h\nu)^2$, $\text{см}^{-2} \text{эВ}^2$	$(\alpha \cdot h\nu)^2$, $\text{см}^{-2} \text{эВ}^2$	$T_{\text{гр}}$	$T_{\text{кorr.}} = T_{\text{гр}} - 0,2411$
0.453	31274	24393	5.95E+08	6881	4.73E+07	1.96	1.82E+08	9.70E+06	3.73E+07	0.479	0.238
0.456	30822	24063	5.79E+08	6759	4.57E+07	1.92	1.68E+08	9.49E+06	3.48E+07	0.478	0.237
0.459	30380	23739	5.64E+08	6642	4.41E+07	1.87	1.55E+08	9.29E+06	3.26E+07	0.477	0.236
0.462	30146	23421	5.49E+08	6725	4.52E+07	1.83	1.52E+08	9.65E+06	3.24E+07	0.476	0.235
0.465	29921	23110	5.34E+08	6811	4.64E+07	1.79	1.49E+08	1.00E+07	3.23E+07	0.475	0.234

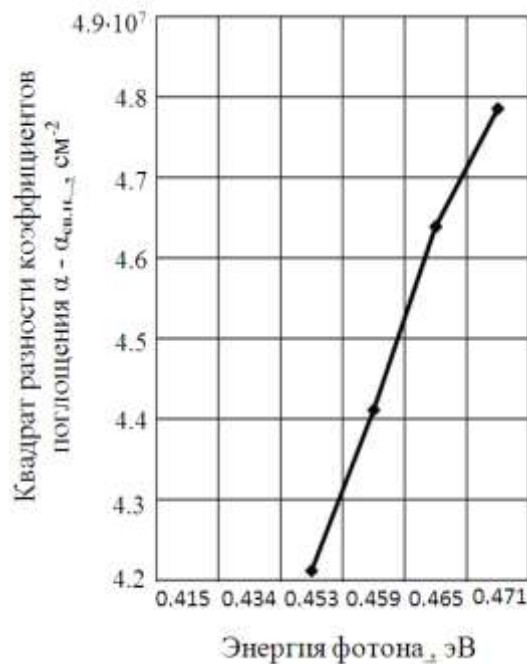


Рис. 4. Зависимость квадрата разности коэффициентов поглощения от энергии фотона $h\nu$ (на узком участке спектра)

Что касается широкого максимума дополнительного поглощения за краем основной полосы проверочный расчет показал, что он проявляется и при других зависимостях поглощения на свободных носителях от длины волны ($\alpha_{св.н.} = e^3 n \lambda^p / \pi^2 \mu N m^2$), точнее от степени p , в которой она берется.

Основные расчеты проведены при $p=2$, максимум дополнительного поглощения выявляется и при значениях $p -1,5$ и $2,5$. Это указывает на то, что в слоях могут иметь место различные механизмы рассеяния носителей заряда. Природа дополнительного поглощения может быть связана с непрямыми переходами с уровней дефектов в разрешенные зоны, или с внутризонными непрямыми переходами между разными ветвями разрешенных зон, в том числе и через виртуальное состояние [11]. Высокие значения коэффициентов дополнительного поглощения связаны с малыми временами рассеяния для обоих типов переходов. И это третья особенность в оптических спектрах нанослоев селенида свинца.

Таким образом, в работе удалось наблюдать особенности, обнаруживаемые при анализе спектров пропускания и поглощения нанослоев селенида свинца с высокой концентрацией носителей заряда. Полученные результаты весьма полезны при разработке ИК фотодетекторов, лазеров и модуляторов нового типа на основе полупроводников $A^{IV}B^{VI}$.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Enukashvili, Z.G.Akhvlediani, R.G.Gulyaev, L.P.Bychkova, V.P.Zlomanov. Unrelaxed State in Epitaxial Heterostructures Based on Lead Selenide. J.Modern Physics, 2012, 3, 5, 502-510.
2. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, З.Г.Ахвледиани, Л.П.Бычкова, В.П.Зломанов. Изучение оптических характеристик эпитаксиальных слоев теллурида свинца. Сборник научных трудов НАА, 2014, 1, 36-42.
3. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, Z.G.Akhvlediani, M.I.Enukashvili, L.P.Bychkova, M.A.Dzagania. Study of the Forbidden Gap Width of Strained Epitaxial Lead Selenide Layers. J.Mat.Sci. and Eng., 2012, A2(2), 142-150.
4. Пашаев А.М., Даварашвили О.И., Енукашвили М.И., Бычкова Л.П., Зломанов В.П. Анализ спектров оптического пропускания эпитаксиальных слоев селенида свинца. Ученые Записки НАА Азербайджана, 2011, 13, 3, 3-12.
5. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, З.Г.Ахвледиани, М.И.Енукашвили, Л.П.Бычкова, М.А.Дзаганя. Дополнительное поглощение в оптических спектрах эпитаксиальных слоев селенида свинца. Известия НАН Грузии, 2014, 40, 4, 285-292.
6. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, Z.G.Akhvlediani, M.I.Enukashvili, R.G.Gulyaev, V.P.Zlomanov. Nanolayers of Lead Selenide on Potassium Chloride Substrates: Specific Features of Formation. J.Mat.Sci. and Eng., 2013, A3(4), 235-238.
7. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, M.I.Enukashvili, Z.G.Akhvlediani, L.P.Bychkova, M.A.Dzagania, V.P.Zlomanov. Analysis of the absorption spectra of epitaxial lead telluride and lead selenide layers. IJEIT, 2015, 4, 11, 193-198.
8. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, З.Г.Ахвледиани, М.И.Енукашвили, Л.П.Бычкова, М.А.Дзаганя, В.П.Зломанов. Моделирование спектров оптического поглощения напряженных эпитаксиальных слоев селенида свинца. Известия НАН Грузии, 2015, 41, 1-2, 69-76.
9. И.В.Кучеренко, А.П.Шотов. Определение параметров зонной структуры кристаллов $Pb_{1-x}Sn_xSe$ по измерениям термоэдес в сильных магнитных полях. ФТП, 1978, 12, 9, 1807-1811.
10. I.S.Blakemore. Semiconductor Statistics. Pergamoon Press. Oxford –New York – Paris, 1962, 389p.
11. Е.Нига, Н.Кимура. Free-Carrier Infrared Absorption III -V Semiconductors, Inter-Conduction Band Transitions, J.Phys. Soc. Japan, 1964, 19, 9, 1596-1606.

IV – VI ნახევარგამტარული ნანოფენების ოპტიკური ტრანსმისიის და შთანთქმის სპექტრების სპეციფიკა

არიფ ფაშაევი¹, ომარ დავარაშვილი², მეგი ენუქაშვილი², ზაირა ახვლედიანი^{2,3}, ლარისა ბიჩკოვა²,
მაია ძაგანია^{2,4}, ვლადიმერ ზლომანოვი⁵

¹აზერბაიჯანის ავიაციის ეროვნული აკადემია, ბაქო

²ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

³ე.ანდრონიკაშვილის სახელობის ფიზიკის ინსტიტუტი, თბილისი

⁴პ.მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი, თბილისი

⁵მ.ლომონოსოვის სახელობის მოსკოვის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ტყვია სელენიდის ნანოფენების ოპტიკური ტრანსმისიის და შთანთქმის სპექტრების შესწავლისას და გაანალიზებისას ნაშრომში აღმოჩენილია ახალი სპეციფიკური თავისებურებანი. გამოიკვეთა: ტრანსმისიის დონე ამგვარი ფენების სპექტრებში მოითხოვს შესამჩნევ კორექტირებას იმისათვის, რომ $\alpha - \alpha_{fr.car}$. იყოს დადებითი მთელ სპექტრზე და მათი მნიშვნელობა მაღალი ენერგიებისას შეესაბამებოდეს სპექტრის წანაცვლებას ნანოფენებში. შთანთქმის კოეფიციენტების კვადრატების ექსტრაპოლაცია მაღალ ენერგიებზე და დამატებითი შთანთქმის ფართო მაქსიმუმი განაპირობებენ აკრძალული ზონის სიგანის ცვალებადობას მოკლე დიაპაზონში. დამატებითი შთანთქმის კოეფიციენტების მაღალი მნიშვნელობა განაპირობებულია გაბნევის მცირე დროით დენის გამტართა გადასვლებისას დეფექტის დონიდან დაშვებული ზონის ფსკერზე ან დაშვებული ზონის ფსკერიდან ზონის სხვა განშტოებაზე.

SPECIFICITY OF OPTICAL SPECTRA OF TRANSMISSION AND ABSORPTION OF NANOLAYERS OF A^{IV}B^{VI} SEMICONDUCTORS

A.M.Pashaev¹, O.I.Davarashvili², M.I.Enukashvili², Z.G.Akhvlediani^{2,3}, L.P.Bychkova², M.A.Dzagania^{2,4},
V.P.Zlomanov⁵

¹National Aviation Academy, Baku, Azerbaijan

²Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, Tbilisi, Georgia

³E. Andronikashvili Institute of Physics, Tbilisi, Georgia

⁴P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, Tbilisi, Georgia

⁵M. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

SUMMARY

In the study of transmission spectra of lead selenide nanolayers new specific features were revealed. In particular, transmission in these layers demands appreciable correction for achievement of positive $\alpha - \alpha_{fr.car}$. value and these values must correspond to the movement of the spectra in nanolayers to the high energies. Because of indefinite results of straightening of squared remainder of absorption coefficients at high energies and broad maxima of additional absorption, forbidden gap width is in some interval of energies. High values of additional absorption are determined by little times of scattering at an indirect transitions between level of defect and the bottom of allowed gap or by indirect transitions in the allowed gap between different branches.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЧАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО ПРИВЕСА НЕКОТОРЫХ СПЛАВОВ ПО КИНЕТИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ ПРОЦЕССА ИХ ОКСИДИРОВАНИЯ

М.Н.Аронишидзе, З.В.Вардосанидзе, И.Г.Нахуцришвили, Р.Э.Салуквадзе*,
С.П.Тавзарашвили, К.Г.Тевдорашвили, А.Г.Чанишвили, Г.С.Чилая

*Институт Кибернетики им. В.Чавчанидзе Грузинского Технического Университета,
Грузия, 0186, Тбилиси, ул. С. Эули, 5.*

**Грузинский государственный учебный университет физического воспитания и спорта,
Грузия, 0162, Тбилиси, пр. И.Чавчавадзе, 49.*

Получена формула, связывающая начальный удельный привес сплавов VX1-17A(La) и VX1-17B(Y) с кинетическими параметрами процесса их оксидирования. Рассчитаны величины указанного привеса по этим параметрам. Соответствие расчётных данных с экспериментальными реализуется с точностью 95-97%.

Процесс оксидирования поверхности сплавов практически всегда сопровождается образованием первичного оксидного слоя, что, в частности, обусловлено наличием в технологическом процессе определенного промежутка времени, необходимого для достижения рабочей температуры. С помощью высокоточных терморегуляторов и безинерционных нагревателей температуры свыше 1000⁰С можно достичь за время менее, чем 1 мин., и в таких процессах начальный удельный привес сплава, обусловленный образованием первичного оксидного слоя, пренебрежимо мал по сравнению с удельной массой окончательно сформированной окалины. Однако, в процессах, требующих проведения начального неизотермического нагрева с гораздо меньшей скоростью, указанные привесы могут иметь сравнимый порядок. В таких случаях наличие первичного оксидного слоя на поверхности сплава может оказать значительное влияние на ход его дальнейшего изотермического оксидирования. Целью настоящей работы было выявление взаимосвязи начального удельного привеса сплавов VX1-17A(La) и VX1-17B(Y) [1], происходящего в переменном температурном поле, с кинетическими параметрами их дальнейшего изотермического оксидирования.

На рис.1 представлена модельная кинетическая кривая (ABC), показывающая увеличение удельного привеса сплава в процессе его оксидирования. Участок АВ соответствует неизотермическому нагреву образца от комнатной до рабочей температуры, а участок ВС – изотермическому протеканию реакции. Скорость увеличения привеса на последнем участке можно выразить как $dm/dt = K_2 e^{-km} / (2m + K_2/K_1)$ [2, 3], где k, K_1, K_2 – кинетические параметры, определяемые следующим образом: константа k – коэффициент уменьшения реакционной поверхности, происходящего вследствие образования барьерных оксидов легирующих элементов сплава [2,3], K_1 и K_2 – соответственно прямолинейная и параболическая константы, вводимые при допущении, что в отсутствие изменения реакционной поверхности ($k = 0$) процесс протекает по параболическому закону $(m/K_1) + (m^2/K_2) = t$ [2, 3]. Значения рассмотренных констант можно определить по экспериментальным данным оксидирования сплавов [4]; в частности, прямолинейная константа K_1 определяется по наклону касательной к кинетической кривой увеличения привеса в точке $t = t_0, m = 0$ (см. рис.1). Для этого участок ВС следует экстраполировать к указанной точке (участок BD на рис.1). При этом значения t_0 (экспер.) и t_0 (теор.) могут мало отличаться друг от друга [5].¹⁾

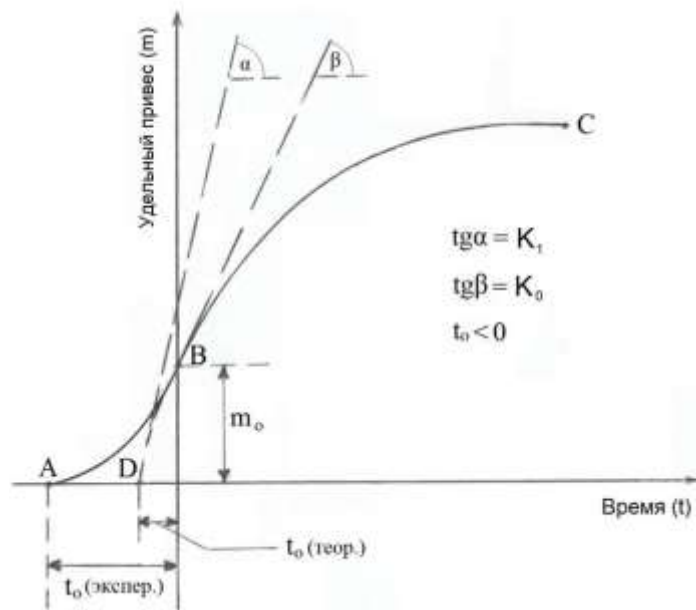


Рис.1. Модельная кинетическая кривая удельного привеса сплава в процессе оксидирования.

В работе [6] введен новый кинетический параметр – скорость оксидирования сплава в точке $t = 0$, $m = m_0$:

$$\frac{dm}{dt}(t = 0, m = m_0) \equiv K_0 = \frac{K_2}{2m_0 + K_2/K_1} e^{-km_0}, \quad (1)$$

который наряду с другими константами можно определить по кинетическим данным (рис.1).

После простых преобразований из ур. (1) получим: $m_0[1 + (kK_2/2K_0)] \cong (K_2/2K_0) - (K_2/2K_1)$. Учитывая при этом малые значения параметра k (см. далее), когда, соответственно, $kK_2/2K_0 \ll 1$, окончательно будем иметь:

$$m_0 \cong \frac{K_2}{2K_0} - \frac{K_2}{2K_1}. \quad (2)$$

Полученную формулу можно использовать для определения начального удельного привеса в процессе оксидирования таких известных жаростойких сплавов, как ВХ1-17А(La) и ВХ1-17Б(Y) [1]. На рис.2 представлены экспериментальные кинетические кривые оксидирования указанных сплавов на воздухе при температуре 1400°C , а в табл.1 приведены значения кинетических параметров процесса, определенные по этим кривым с использованием методики [4]. Там же приведены экспериментальные и расчетные величины начального удельного привеса сплавов. Видно, что погрешность в соответствии значений $m_0(\text{экспер.})$ и $m_0(\text{теор.})$ составляет (3-5)% (см. также гистограммы на рис.3).

В заключение отметим, что при высоких значениях параметра K_1 (в частности, в случае оксидирования сплава ВХ1-17А(La), рис.2) уравнение (2) можно упростить, как

$$m_0 \cong \frac{K_2}{2K_0}. \quad (3)$$

Последнее соотношение также реализуется с вышеуказанной погрешностью (рис.3 (a)).²⁾

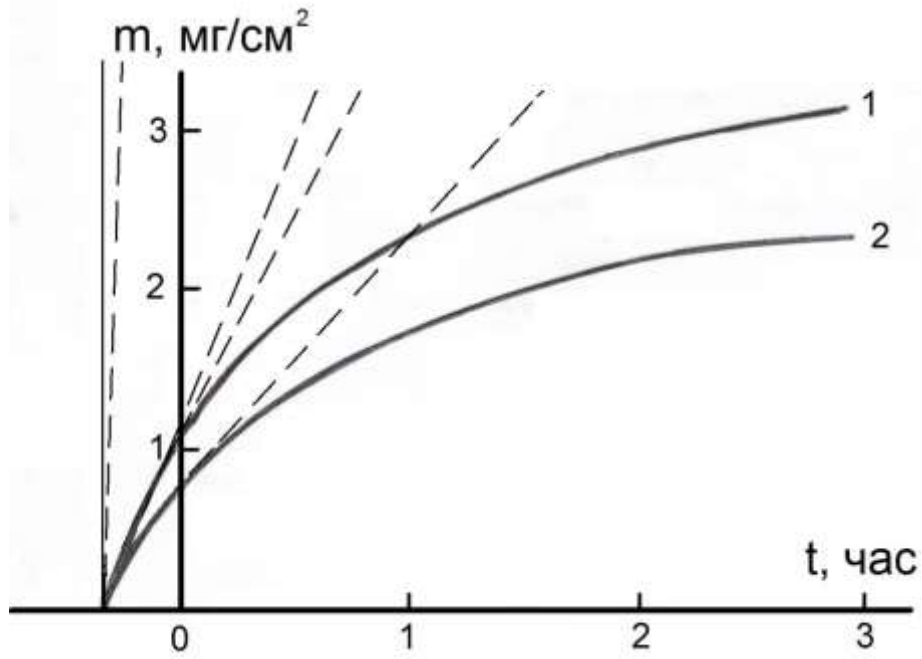


Рис.2. Экспериментальные кинетические кривые оксидирования сплавов VX1-17A(La) (1) и VX1-17B(Y) (2) на воздухе при температуре 1400°C . Пунктирные прямые – касательные к кинетическим кривым в точках $(t = t_0, m = 0)$ и $(t = 0, m = m_0)$.

Таблица 1. Кинетические параметры оксидирования сплавов VX1-17A(La) и VX1-17B(Y) на воздухе при температуре 1400°C

Параметры		Сплав	VX1-17A (La)	VX1-17B (Y)
		$k, \text{cm}^2/\text{mg}$		0,03
$K_0, \text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{час}$			2,85	1,50
$K_1, \text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{час}$			40,00	3,20
$K_2, \text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{час}$			6,50	4,90
$m_0, \text{mg}/\text{cm}^2$	экспер.		1,10	0,83
	теор.	по ур. (2)	1,06	0,87
		по ур. (3)	1,14	–

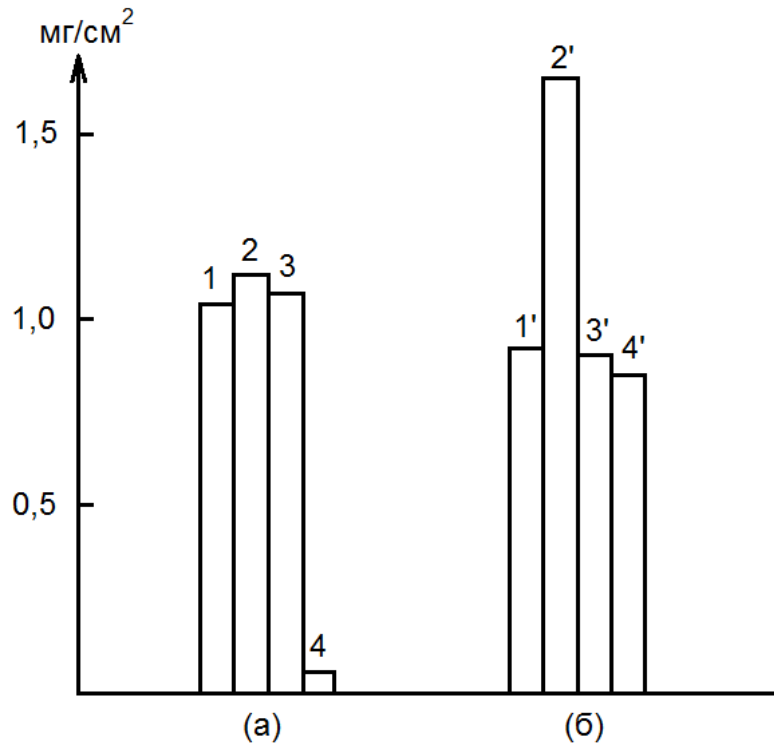


Рис.3. Гистограммы, построенные по данным табл.1: $\frac{K_2}{2K_0} - \frac{K_2}{2K_1}$ (1; 1'), $\frac{K_2}{2K_0}$ (2; 2'), $m_0(\text{экспер.})$ (3; 3') и $\frac{K_2}{2K_1}$ (4; 4'). (а) - BX1-17A(La), (б) - BX1-17B(Y).

Подстрочные примечания:

¹⁾ Различие между $t_0(\text{экспер.})$ и $t_0(\text{теор.})$ на рис.1 (отрезок AD на временной оси) для наглядности сильно преувеличено.

²⁾ Из гистограммы (б) на рис.3 видно, что к значению $m_0(\text{экспер.})$ приближается и отношение $K_2/2K_1$. Однако, выводу соотношения $m_0 = K_2/2K_1$ нет математического обоснования.

Выводы

Получена формула $m_0 \cong (K_2/2K_0) - (K_2/2K_1)$, которая связывает удельный привес сплава (m_0), происходящий при его оксидировании в неизотермическом режиме за время достижения рабочей температуры, с кинетическими параметрами дальнейшего изотермического протекания реакции (K_1 и K_2 – соответственно прямолинейная и параболическая константы процесса, K_0 – введенный нами параметр – скорость реакции в точке пересечения кинетической кривой (удельный привес – время) с осью ординат).

Следует подчеркнуть, что в формуле отсутствует коэффициент уменьшения реакционной поверхности, происходящего вследствие образования барьерных оксидов легирующих элементов сплава.

Полученная формула может быть применена для определения начального удельного привеса по вышеуказанным кинетическим параметрам в процессах оксидирования как хром-алюминиевых, так и некоторых других жаростойких сплавов.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Конструкционные сплавы хрома. Сб. научных трудов. Киев: Наукова думка, 1986, 216 с.
2. U.R.Evans. An introduction to metallic corrosion. London, 1981, 302 p.
3. И.Г.Нахуцришвили. Новое кинетическое уравнение окисления с уменьшающейся реакционной поверхностью. GEN, 2006, № 4, p.134.
4. O.I.Mikadze, I.G.Nakhutsrishvili. Calculation of cinetic parameters for heat-resistant alloys with the decreasing effective diffusion area. Metall. and nov. techn., 2010, v.32, № 4, p.543.
5. И.Г.Нахуцришвили. Кинетическое описание роста испаряющейся окислы на основе общего параболического уравнения. Изв. ВУЗ-ов, Черная металлургия, 2005, № 5, с.36.
6. И.Г.Нахуцришвили, О.И.Микадзе, Н.И.Майсурадзе. Определение коэффициента уменьшения эффективной площади диффузии при окислении жаростойких сплавов хрома. Труды ГТУ, 2013, № 3, с.31.

ზოგიერთი შენადნობის კუთრი მასის ნამატის განსაზღვრა მათი ოქსიდირების პროცესის კინეტიკური პარამეტრებით

მარინა არონიშიძე, ზურაბ ვარდოსანიძე, ირაკლი ნახუცრიშვილი, რევაზ სალუკვაძე*, სვეტლანა თავზარაშვილი, ქეთევან თევდორაშვილი, ანდრო ჭანიშვილი, გურამ ჭილაია

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ვ.ჭავჭავაძის სახ. კიბერნეტიკის ინსტიტუტი, საქართველო, 0186, თბილისი, ს.ეულის 5

*საქართველოს ფიზიკური აღზრდისა და სპორტის სახელმწიფო სასწავლო უნივერსიტეტი, საქართველო, 0162, თბილისი, ჭავჭავაძის გამზ. 49

რეზიუმე

მიღებულია BX1-17A(La) და BX1-17B(Y) შენადნობების საწყისი ხვედრითი მასის ნამატის მათი ოქსიდირების კინეტიკურ პარამეტრებთან დაკავშირებული ფორმულა. გამოთვლილია აღნიშნული ნამატის სიდიდეები ამ პარამეტრების მიხედვით. თეორიული მონაცემების შესაბამისობა ექსპერიმენტულთან ხორციელდება (95-97)% სიზუსტით.

DETERMINATION OF THE INITIAL SPECIFIC WEIGHT GAIN OF SOME ALLOYS FROM THE KINETIC PARAMETERS OF THEIR OXIDATION PROCESS

M.Aronishidze, Z.Wardosanidze, I.Nakhutsrishvili, R.Salukvadze*, S.Tavzarashvili, K.Tevdorashvili, A.Chanishvili, G.Chilaya

V. Chavchanidze Institute of Cybernetics of Georgian Technical University, 5 S. Euli str., Tbilici, 0186, Georgia

*Georgian State Teaching University of Physical Education and Sport, 49 Chavchavadze str., Tbilici, 0162, Georgia

SUMMARY

A formula connecting the initial specific weight gain of alloys BX1-17A(La) (1) и BX1-17B(Y) with the kinetic parameters of their oxidation process has been obtained. The values of the indicated weight gain have been calculated from these parameters. The accordance of calculated and experimental data is observed to within 95...97%.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

ბგერდით ჯაჭვში ნ-ალკილის ჯგუფების შემცველი ბიოდეგრადირებადი თანაპოლიესტერამიდების თერმული თვისებების კვლევა

ნინო ნეფარიძე, ეკატერინე ჩხაიძე, ვასილ ტაბიძე, მანანა სირაძე, დარეჯან ხარაძე*,
რამაზ ქაცარავა

ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი, საქართველოს ტექნიკური
უნივერსიტეტი, კოსტავას ქ. 77, თბილისი 0175, საქართველო; nino.nepharidze@yahoo.com,
ekachkhaidze@yahoo.com, ma.siradze@gtu.ge

*იბერიტაშვილის ექსპერიმენტული ბიომედიცინის ცენტრი, ლ. ვოთუას ქ. 14, თბილისი, 0160,
საქართველო, mkharadze@caucasus.net

ბუნებრივი ამინომჟავების: L-ლეიცინის, L-ფენილალანინის, L-ლიზინის საფუძველზე მიღებული **AABB** ტიპის გვერდით ჯაჭვებში ნ-ალკილის ჯგუფების -ოქტილის (**Oct**), დოდეცილისა (**Dod**) და ჰექსადეცილის (**Hex**) - შემცველი თანაპოლიესტერამიდები. შესწავლილია მათი თერმული თვისებები დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრის (**DSC**) მეთოდის გამოყენებით. პოლიმერების თერმული თვისებები შეფასებულია გამინების ტემპერატურის **Tg**(°C), კუთრი სითბოტევადობის ცვლილების $\Delta C_p(J/g^{\circ}K)$, ლღობის ტემპერატურის **Tm**(°C), ენთალპიის ცვლილების $\Delta H(J/g)$ საფუძველზე. შესწავლილია L-ლიზინის ოქტილის **Lys**(**Oct**), დოდეცილისა **Lys**(**Dod**) და ჰექსადეცილის **Lys**(**Hex**) ესტერების გვერდი ჰიდროფობური ჩამნაცვლებლების სიგრძისა და მოლური შემცველობის გავლენა თანაპოლიესტერამიდების თერმულ თვისებებზე. დადგენილია, რომ მიღებულ თანაპოლიესტერამიდებს ძირითადად ამორფული სტრუქტურა აქვთ. პოლიმერების გამინების ტემპერატურა **Tg** ნაკლებია ფიზიოლოგიურზე, რაც მათი ელასტიკური ფირების სახით გამოყენების შესაძლებლობას იძლევა. მიღებულ თანაპოლიმერებში მოწესრიგებული დომენების არსებობა, სავარაუდოდ გვერდითი ალკილური ჩამნაცვლებლების შემცველობის გამო, პოლიმერებს პერსპექტიულს ხდის სამკურნალო პრეპარატებისა და ფიზიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიზანმიმართული, უწყვეტ/კონტროლირებადი მიწოდების სისტემების კონსტრუირებისათვის.

შესავალი

ბიოსამედიცინო დანიშნულების პოლიმერულ მასალებს შორის, რომლებიც წარმატებით გამოიყენება მედიცინის მრავალ სფეროში, განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს მასალები სამკურნალო პრეპარატებისა და ფიზიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიზანმიმართული, უწყვეტ/კონტროლირებადი მიწოდების სისტემებისათვის, ვინაიდან ასეთი სისტემები მედიცინის ურთულესი პრობლემების გადაჭრის შესაძლებლობას იძლევა [1,2].

ცნობილია, რომ მრავალი პრეპარატის გამოყენება შეზღუდულია მათი დაბალი მდგრადობის, ტოქსიკურობის ან არასელექციური მოქმედების გამო. რიგი პრეპარატებისა ძალიან სწრაფად გამოიდევენება ორგანიზმიდან, რის გამოც საჭირო ხდება მათი დოზის ან მიწოდების სიხშირის გაზრდა. აღნიშნული პრობლემების გადაჭრა შესაძლებელია სამკურნალო პრეპარატების მიწოდებით მაღალმოლეკულური მატარებლების გამოყენებით. პოლიმერული მატარებლების ფუნქცია არ შემოიფარგლება მხოლოდ წამლის ტრანსპორტირებით. ხშირად ისინი იცავენ წამლებსა და სხვა ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებს (მაგ., ფერმენტებს) ინაქტივაციისაგან, ასრულებენ რეზერვუარის ფუნქციას, საიდანაც ხდება წამლის თანდათან გამოთავისუფლება, ზრდიან მათ სელექციურობას და ა.შ. [1,2].

სხვადასხვა მკვლევართა მიერ სამკურნალო პრეპარატების მატარებლების სახით გამოცდილ იქნა რიგი ბუნებრივი ნარებისა (ალბუმინი, ლექტინები, დექსტრანები, დნმ-ი და სხვ.), მაგრამ მათ უმეტესობას მაღალი იმუნოგენურობა ახასიათებთ. ამიტომაც დიდ ყურადღებას იმსახურებს ნაკლებად იმუნოგენური სინთეზური პოლიმერული სისტემები [3]. ამჟამად მიმდინარეობს სხვადასხვა სტრუქტურის პოლიმერების, მათი მიკრო- და ნანოსფეროების, ნანოკაფსულების, დენდრიმერების, მულტიფუნქციური და ე.წ. „ჭკვიანი“ მატარებლების და სხვ. ინტენსიური კვლევა როგორც წყალში ხსნადი, ასევე უხსნადი სამკურნალო პრეპარატების პერორალური მიზანმიმართული მიწოდების მატარებლების სახით [4-7].

ზოგადად, ბიოაქტიური ნაერთის პოლიმერ-მატარებელთან შეკავშირება შეიძლება როგორც კოვალენტურად, ასევე არაკოვალენტური ურთიერთქმედების ხარჯზე [3]. ბიოაქტიური ნაერთის პოლიმერ-მატარებელთან კოვალენტური შეკავშირება საკმაოდ რთული, ძვირადღირებული პროცესია; აქტიური საწყისის გამოთავისუფლება ყოველთვის არ ხდება იმ კავშირის გახლეჩის ხარჯზე, რომლითაც იგი მიერთებულია პოლიმერთან. ამ შემთხვევაში გამოთავისუფლებული პრეპარატი კოვალენტურად რჩება შეკავშირებული პოლიმერული ჯაჭვების ფრაგმენტაციის პროდუქტებთან, რამაც შეიძლება გამოიწვიოს ბევრი არასასურველი ეფექტი, მათ შორის პრეპარატის აქტივობის დაკარგვა.

არაკოვალენტური შეკავშირება სამკურნალო პრეპარატების მიწოდების საინტერესო მეთოდია. ამ შემთხვევაში მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედება ხორციელდება არაკოვალენტური კავშირებით, რომელთა შორისაც ერთ-ერთი ყველაზე პერსპექტიულია ჰიდროფობური ურთიერთქმედება. მიუხედავად იმისა, რომ ბუნებაში ჰიდროფილურ-ჰიდროფობური ურთიერთქმედება არეგულირებს უამრავ ბიოლოგიურ პროცესს, სინთეზურ ქიმიაში ამფიფილური ნაერთები შედარებით ნაკლებადაა შესწავლილი. მხოლოდ ბოლო ხანს გაამახვილეს ყურადღება ჰიდროფობური ურთიერთქმედების მნიშვნელობაზე, განსაკუთრებით კი სამკურნალო პრეპარატების მიზანმიმართული მიწოდების სისტემების მისაღებად [3]. ამ სისტემებში ჰიდროფილურ-ჰიდროფობური ურთიერთქმედების გამოყენების შესანიშნავი მაგალითია როგორც ბუნებრივი (რეკონსტრუირებული), ასევე სინთეზური ლიპოსომები, მიცელები, ბირთვ-გარსის ტიპის სტრუქტურები, ბლოკთანაპოლიმერები და სხვ. [3,7]. მათი მეშვეობით შესაძლებელი ხდება სხვადასხვა თვისებების სამკურნალო პრეპარატების ტრანსპორტი უჯრედების მემბრანასა და ჰემატოენცეფალურ ბარიერში.

მაღალი ბიოშეთავსების უნარის მქონე, ბიოდეგრადირებადი AABB ტიპის, პოლიმერები ბუნებრივი ამინომჟავების საფუძველზე, რომელთა სინთეზი და სისტემატური კვლევა საქართველოშია განხორციელებული [8,9], პერსპექტიული ნაერთებია სამკურნალო პრეპარატების მატრიქსების სახით. ამ პოლიმერების ბიოშეთავსების უნარსა და დაბალ იმუნოგენურობას განსაზღვრავს მონომერების ბუნება და პოლიმერული ჯაჭვის აგებულება. ბუნებრივი ამინომჟავების საფუძველზე მიღებულ სხვადასხვა კლასის პოლიმერებს შორის განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებს AABB ტიპის პოლიესტერამიდები, რომელთა საფუძველზე მიღებულია არაერთი სამკურნალო თვისებების პოლიმერული პრეპარატი. მაგალითად, ერთ-ერთი ასეთი პრეპარატია ბიოდეგრადირებადი პოლიესტერამიდი, რომლის გვერდით კარბოქსილის ჯგუფებთან კოვალენტური ზმით მიერთებულია იმინოქსილური რადიკალი [10]. საქართველოში მიღებული აღნიშნული პრეპარატის წარმოება განხორციელდა აშშ-ში ბიოტექნოლოგიური ფირმა MediVas-ის მიერ კონტროლირებადი გამოყოფის მექანიზმით მომუშავე სისხლძარღვთა სტენტის საფარი მასალის სახით (რესტენოზის დათრგუნავად).

ზოგადად ამინომჟავების საფუძველზე მიღებული პოლიესტერამიდების ბიოდეგრადაციის უნარისა და ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების რეგულაცია ფართო ზღვრებშია შესაძლებელი, ამინომჟავებისა და მათი წარმოებულების მრავალფეროვნებიდან და მათ საფუძველზე სხვადასხვა კლასის პოლიმერებისა და თანაპოლიმერების სინთეზის შესაძლებლობიდან გამომდინარე.

ბიოსამედიცინო დანიშნულების პოლიმერების ექსპლოატაციის სფეროს განსაზღვრისათვის სხვა თვისებებთან ერთად მნიშვნელოვანია პოლიმერების თერმული თვისებების შესწავლა, რადგან პოლიმერების ფაზური მდგომარეობა მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს პოლიმერების სხვა თვისებებზე, მაგ., ბიოდეგრადაციის უნარზე და შესაბამისად, ცვლის მათი გამოყენების სფეროს. მაგალითად, კრისტალური პოლიმერების ბიოდეგრადაცია გაცილებით დაბალი სიჩქარით მიმდინარეობს, ვიდრე ამორფულების. პოლიმერები მაღალი გამინების ტემპერატურით პერსპექტიული ნაერთებია განწოვადი ქირურგიული და კონსტრუქციული მასალების სახით, დაბალი გამინების ტემპერატურით კი - ხელოვნური კანის, სტენტის საფარი მასალების სახით, წამლების კონტროლირებადი გამოყოფის სისტემების მისაღებად.

დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრია პოლიმერული მასალების კვლევის მნიშვნელოვანი მეთოდია, რომელიც წარმოადგენს იძლევა მასალების ფაზურ მდგომარეობაზე, ძირითად თბოფიზიკურ მახასიათებლებზე, რომელთა ცოდნაც აუცილებელია როგორც პოლიმერების შესახებ ფუნდამენტური ცოდნის გაღრმავებისათვის, მათი გადამუშავების პირობების დადგენისათვის, ასევე მათგან მიღებული მასალების ექსპლოატაციის სფეროს განსაზღვრის თვალსაზრისით.

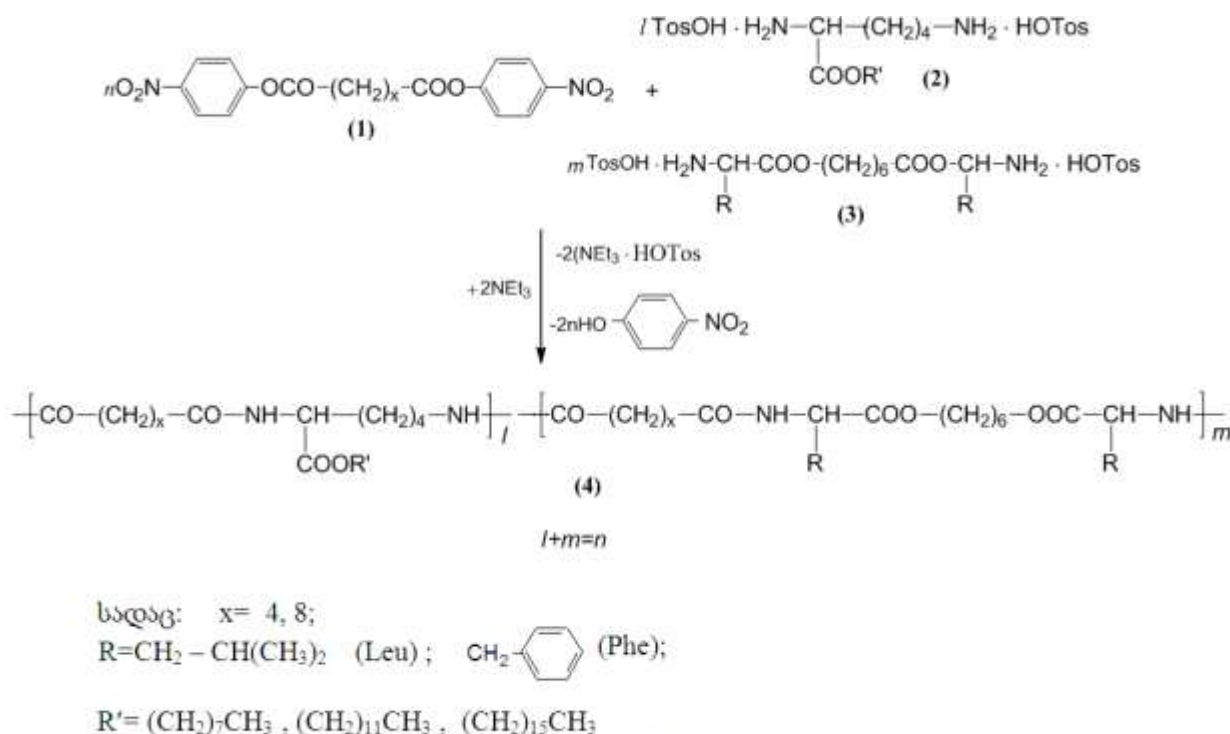
ყოველივე ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით, ჩვენ საინტერესოდ მივიჩნიეთ ჩაგვეტარებინა გვერდით ჯაჭვში ნ-ალკილური ჩამნაცვლებლების შემცველი ბიოდეგრადირებადი თანაპოლიესტერამიდების თერმული თვისებების დეტალური კვლევა.

პოლიმერების სინთეზი

გვერდით ჯაჭვებში ნ-ალკილის ჯგუფების შემცველი თანაპოლიესტერამიდების [coPEA(Alk)] სინთეზი განვახორციელებთ ადრე ჩვენს მიერ შემუშავებული გააქტიურებული პოლიკონდენსაციის მეთოდის გამოყენებით [8]

L-ლიზინის გრძელჯაჭვიანი ალკილის ესტერების დი-პ-ტოლუოლსულფომჟავას მარილებისა (2) და ბის-α-ამინომჟავა-α,ω-ალკილენდიესტერების დი-პ-ტოლუოლსულფომჟავა მარილების (3), როგორც თანამონომერების პოლიკონდენსაციით პ-ნიტროფენილადიპინატთან ან პ-ნიტროფენილსებაცინატთან (1) აპროტონული ამიდური ტიპის გამხსნელის არეში ჰომოპოლიამიდებისთვის დადგენილ ოპტიმალურ პირობებში [11, 12].

L-ლიზინის გრძელჯაჭვიანი ალკილის ესტერების დი-პ-ტოლუოლსულფომჟავა მარილებს (2) და ბის-α-ამინომჟავა-α,ω-ალკილენდიესტერების დი-პ-ტოლუოლსულფომჟავა მარილებს (3) ვიღებდით სხვადასხვა თანაფარდობით (l/m),



სქემა 1.

რომლის მიხედვითაც ვარეგულირებდით ერთი მხრივ გვერდითი ჰიდროფობური ჯგუფების რაოდენობას, მეორე მხრივ მაკრომოლეკულების ძირითად ჯაჭვში ესტერული ბმების კონცენტრაციას და ამით მიღებული პოლიმერების ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს (სქემა 1).

ბის-ელექტროფილური მონომერები - დი-პ-ნიტროფენილადიპინატი და დი-პ-ნიტროფენილსებაცინატი (1) მივიღეთ ცნობილი აქცეპტორულ-კატალიზური მეთოდის შესაბამისად დიქლორანჰიდრიდების (1მოლი) ურთიერთქმედებით პ-ნიტროფენოლთან (2 მოლი) პირიდინის, როგორც აქცეპტორისა და კატალიზატორის თანაობისას ორგანული გამხსნელის არეში [12].

ბის-ნუკლეოფილური მონომერები ბის-α-ამინომჟავა-α,ω-ალკილენდი-ესტერების დი-პ-ტოლუოლსულფომჟავა მარილების (3) სინთეზი განვახორციელებთ თავისუფალი ამინომჟავების (2 მოლი) პირდაპირი კონდენსაციით ხაზოვან 1,6-ჰექსანდიოლთან (1 მოლი) პ-ტოლუოლსულფომჟავას მონოჰიდრატის (2,2 მოლი) თანაობისას, როგორც აღწერილი იყო ჩვენს წინა სამუშაოებში [12,13].

ჩვენი სამუშაოს საკვანძო მონომერების - L-ლიზინის ოქტილის **Lys(oct)**, დოდეცილისა **Lys(Dod)** და ჰექსადეცილის **Lys(Hex)** ესტერების დი-პ-ტოლუოლსულფომჟავების მარილებს (2) ვღებულობდით L-ლიზინის მონოჰიდრო-ქლორიდის (1მოლი) პირდაპირი კონდენსაციით შესაბამის სპირტთან (3.88 მოლი) პ-ტოლუოლსულფომჟავას მონოჰიდრატის (2,2 მოლი) თანაობისას მდულარე ბენზოლის არეში [13].

მიღებული მონომერების სტრუქტურა დავადგინეთ სტანდარტული მეთოდებით (ელემენტური ანალიზი, ფურიე იწ-სპექტროსკოპია).

განვსაზღვრეთ პოლიესტერამიდების მოლეკულური მასები (M_w და M_n), პოლიდისპერსულობა, ოპტიკური თვისებები, ხსნადობა, ჰიდროფობურობა [13]. პოლიმერები მივიღეთ მაღალი გამოსავლებით, ვიწრო მოლეკულურ-მასური განაწილებით. შევისწავლეთ მათი ბიოდეგრადაციის უნარი ცდებში *in vitro* პროტეაზა α -ქიმოტრიფსინისა და არაპროტეაზული ჰიდროლაზას - ლიპაზას თანაობისას [14].

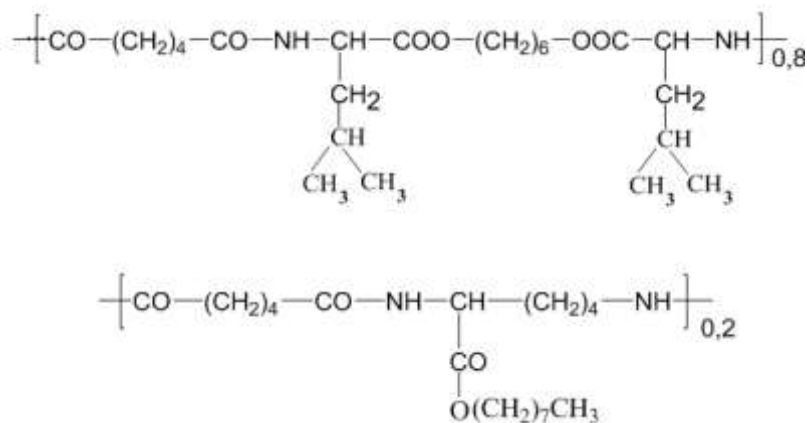
ტექსტში მოცემულია შემდეგი აღნიშვნები:

ამინომჟავები აღნიშნულია - ფენილალანინი - **Phe**; ლეიცინი - **Leu** ; ლიზინი - **Lys**; ადიპინის მჟავას ნაშთი აღნიშნულია ციფრით - **4**, სებაცინის მჟავას ნაშთი - **8**,

1,6-ჰექსანდიოლის ნაშთი ციფრით - **6**; **L** -ლიზინის ოქტილის ესტერი აღნიშნულია - **Lys(oct)**, დოდეცილის - **Lys(Dod)** და ჰექსადეცილის - **Lys(Hex)**;

4-Leu-6 შეესაბამება პოლიესტერამიდს ადიპინის მჟავას ლეიცინისა და 1,6-ჰექსანდიოლის საფუძველზე; **8-Leu-6** შეესაბამება პოლიესტერამიდს სებაცინის მჟავას ლეიცინისა და 1,6-ჰექსანდიოლის საფუძველზე; **4-Phe-6** შეესაბამება პოლიესტერამიდს ადიპინის მჟავას ფენილალანინისა და 1,6-ჰექსანდიოლის საფუძველზე; **8-Phe-6** შეესაბამება პოლიესტერამიდს სებაცინის მჟავას ფენილალანინისა და 1,6-ჰექსანდიოლის საფუძველზე; **8-Lys(Oct)** - პოლიესტერამიდს სებაცინის მჟავასა და **L** -ლიზინის ოქტილის ესტერის საფუძველზე.

4-[Leu-6]_{0,8}[Lys(Oct)]_{0,2} შეესაბამება შემდეგი სტრუქტურის თანაპოლიესტერამიდს:



ექსპერიმენტული ნაწილი და გაზომვები

გამოყენებულ გამხსნელებს - დიმეთილაცეტამიდს (DMA), ბენზოლს და ტრიეთილამინს (TЭA) ვასუფთავებდით სტანდარტული მეთოდიკების შესაბამისად; ექსპერიმენტში გამოყენებულ 1,6-ჰექსანდიოლს, ოქტილის, დოდეცილისა და ჰექსადეცილის სპირტებს, L-ლეიცინს, L-ფენილალანინს, L-ლიზინის მონოჰიდროქლორიდს, 3-ნიტროფენოლს, ქლოროფორმს, ადიპოილქლორიდს, სებაცილქლორიდს ("Aldrich") ვიყენებდით დამატებითი გაწმენდის გარეშე [12,13].

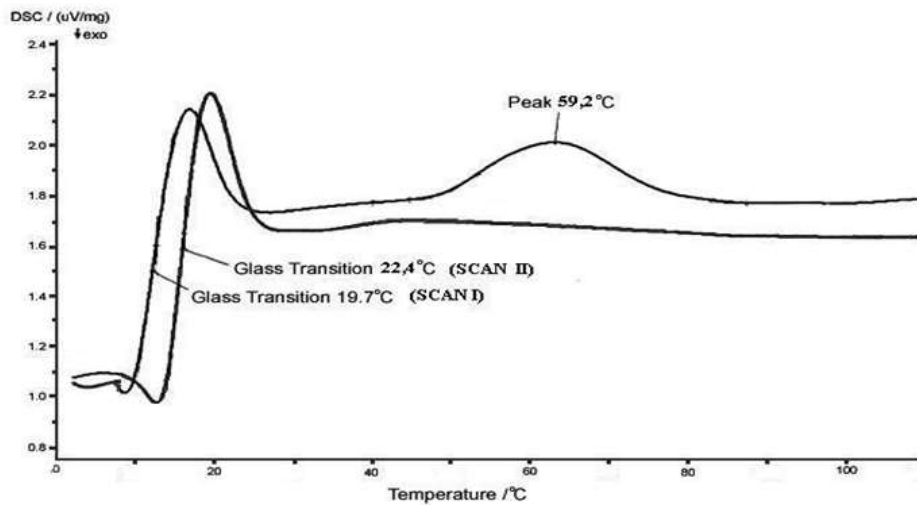
ბის- α -ამინომჟავა- α, ω -ალკილენდიესტერების დი-3-ტოლუოლსულფომჟავა მარილების, L-ლიზინის ალკილის ესტერების დი-3-ტოლუოლსულფომჟავა მარილების სინთეზი, დი-3-ნიტროფენილადიპინატის, დი-3-ნიტროფენილ-სებაცინატისა და პოლიესტერამიდების სინთეზი აღწერილია ჩვენს ადრეულ სამუშაოში [13].

მიღებული თანაპოლიესტერამიდების თერმული თვისებები შევისწავლეთ დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრით (DSC). თერმოგრამებს ვიღებდით „NETZSCH DSC 200PC PHOX“-ზე. კალორიმეტრს ვაკალიბრებდით ინდიუმის (In) სტანდარტის გამოყენებით. ნიმუშებს ვამზადებდით ფირების სახით, რომლებსაც ვასხამდით ქლოროფორმიდან გლუვ ჰიდროფობურ ზედაპირზე, გამხსნელს სრულად ვაორთქლებდით ოთახის ტემპერატურასა და ატმოსფერულ წნევაზე, შემდეგ ვაშრობდით ვაკუუმში 60°C -ზე ერთი კვირის განმავლობაში. პოლიმერის ნიმუშს (10მგ) ვტვირთავდით კომპანია NETZSCH-ის სტანდარტულ ალუმინის კაფსულაში. თერმოგრამებს ვიღებდით ტემპერატურულ ინტერვალში -20°C÷200°C, გაცხელების სიჩქარე 10°K/წთ.

გამოთვლების ჩატარებისა და თერმოგრამების დასამუშავებლად კალორიმეტრს „NETZSCH DSC 200PC PHOX“ გააჩნია პროგრამული უზრუნველყოფის სისტემა

„Proteus Thermal Analysis,„ , რომელიც მიღებული შედეგების დეტალური ანალიზისა და მოხერხებული აღრიცხვის საშუალებას იძლევა .

ნახ.1-ზე მოცემულია ერთერთი პოლიმერის - **8-(Phe6)_{0,8}Lys(Oct)_{0,2}**--ის თერმოგრამა.



ნახ.1. **8-(Phe6)_{0,8}Lys(Oct)_{0,2}**-ის თერმოგრამა

მონომერების და პოლიმერების ინფრაწითელი სპექტრები გადავიღეთ FTIR-ფურეი გარდაქმნის ინფრაწითელ სპექტროფოტომეტრზე THERMO-NICOLET, AVATAR 370. დიაპაზონი - 400-400 სმ^{-1} , გაზომვის სიზუსტე - 0,5 სმ^{-1} . ულტრაიისფერ სპექტრებს ვიღებდით UV-VIS სპექტროფოტომეტრზე VARIAN, CARRY 100. დიაპაზონი 900-190 ნმ.

ვიყენებდით ორგანულ ნივთიერებათა ლაბის ტემპერატურის განმსაზღვრელ აპარატს MEL TEMP 3.

გამოყენებული გამხსნელების სისუფთავეს გამოწმობდით ციფრული რეფრაქტომეტრით SHMIDT+HAENSCH. დაყვანილ სიბლანტეს ($n_{\text{დაყ.}}$) ვზომავდით ავტომატური ვისკოზიმეტრით LAUDA ($c=0,5 \text{ dl/g}$; $t=25^\circ\text{C}$, DMF-ში). პოლიმერების მოლეკულურ მასებს ვსაზღვრავდით GPS ქრომატოგრაფით დიფერენციალური რეფრაქტომეტრით “Waters-1525”, ელუენტი - DMF+1 M LiBr, სტანდარტი - PEA.

შედეგების განსჯა

კვლევის ობიექტებად შევარჩიეთ თანაპოლიესტერამიდები L-ლიზინისა და ჰიდროფობური ამინომჟავების (L-ლეიცინი, L-ფენილალანინი) საფუძველზე, რადგან მათი თვისებების რეგულაცია შესაძლებელია ერთი მხრივ - დიკარბომჟავების, დიოლებისა და ჰიდროფობური ამინომჟავების (რომლისგანაც აგებულია მაკროჯაჭვის ბიოდეგრადირებადი ნაწილი) და მეორე მხრივ ლიზინის ალკილის ესტერების (რომლებიც გამოყენებულია ჰიდროფობური ჯგუფების შესაყვანად) მოლური თანაფარდობის ვარირებით (იხ. სქემა 1). წამლების კონტროლირებად/უწყვეტი გამოყოფის სისტემებისათვის მნიშვნელოვანია, რომ პოლიმერ-მატარებლები იყოს ბიოდეგრადირებადი, ამავე დროს საკმაოდ ჰიდროფობური, რათა არ მოხდეს წამლების სწრაფი გამორეცხვა მატრიქსიდან. ლეიცინის საფუძველზე მიღებული α,ω -ალკილენდიესტერი მაკროჯაჭვს ანიჭებს

ელასტიკურობას, ხოლო ფენილალანინის α,ω -ალკილენდიესტერი სიხისტეს. ლიზინის ფრაგმენტების ჩართვა თანაპოლიესტერამიდის ძირითად ჯაჭვში იწვევს ამიდური ბმების მოლური კონცენტრაციისა და ამასთანავე, გვერდითი ჰიდროფობური ჯაჭვების მოლური კონცენტრაციის გაზრდას. ყოველივე აღნიშნული გავითვალისწინეთ თანაპოლიესტერამიდების სინთეზისას, მონომერებისა და თანამონომერების თანაფარდობების შერჩევას.

მიღებული თანაპოლიესტერამიდების თერმული თვისებები შევისწავლეთ დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრით (DSC) ტემპერატურულ ინტერვალში -20°C - 200°C , გაცხელების სიჩქარე $10^\circ\text{K}/\text{წთ}$. დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრია დღეისათვის ერთადერთი მეთოდია, რომლის მეშვეობითაც შეიძლება განისაზღვროს პოლიმერების სტრუქტურული გარდაქმნები, გამოწვეული თერმული ზემოქმედებით, შეფასდეს პოლიმერების ფაზური მდგომარეობა და თერმოსტაბილურობა.

პოლიმერების თერმული თვისებების შეფასება შესაძლებელია გამინების ტემპერატურის (T_g), კუთრი სითბოტევადობის ცვლილების (ΔC_p), ლლობის ტემპერატურის (T_m), ენთალპიის ცვლილების (ΔH) საშუალებით [15-16]. პოლიმერული ჯაჭვების შიგა- და გარემოლექკულური მოქნილობის შეზღუდვისას მათი T_g იზრდება. ΔC_p კი გვიჩვენებს როგორი კონფორმაციული ცვლილება მოხდა ამორფულ ნაწილში და შესაძლებლობას იძლევა გარკვეული დასკვნები გავაკეთოთ პოლიმერებში მოლექკულური ურთიერთქმედებების შესახებ. T_m არსებობა მიუთითებს პოლიმერში მოწესრიგებული (შესაძლოა კრისტალური) სტრუქტურის ჩამოყალიბებაზე.

ჩვენს მიერ მიღებული პოლიმერების სტრუქტურები და მათი თერმული თვისებების შეფასების შედეგები მოცემულია 1-ელ ცხრილში.

როგორც შედეგებმა გვიჩვენა (ცხრილი 1), პოლიმერების 4-[Leu-6]_{0.8}[Lys(Oct)]_{0.2}, 4-[Leu-6]_{0.6}[Lys(Oct)]_{0.4}, 4-[Leu-6]_{0.4}[Lys(Oct)]_{0.6}, 8-[Phe-6]_{0.8}[Lys(Oct)]_{0.2} თერმოგრამებზე მიიღება გამინების ტემპერატურის (T_g) ორი მნიშვნელობა (ცხრილი 1, განსაზღვრა I), რაც სავარაუდოდ მიუთითებს აღნიშნული პოლიმერების სინთეზისას ორი განსხვავებული ამორფული სტრუქტურის დომენის ჩამოყალიბებაზე. აღნიშნული პოლიმერების დაყოვნების შემდეგ (2 თვე ოთახის ტემპერატურაზე), მიღებულ თერმოგრამებზე რჩება გამინების ტემპერატურის ერთი მნიშვნელობა (ცხრილი 1, განსაზღვრა II). სავარაუდოდ, დაყოვნების შედეგად მოხდა კონფორმაციული ცვლილება, ორი ჰიდროფობური დომენური სტრუქტურის რეორგანიზაცია საერთო ჰიდროფობურ სტრუქტურაში.

დანარჩენი პოლიმერების თერმოგრამებზე თავიდანვე მიიღება გამინების ტემპერატურის ერთი მნიშვნელობა, ე.ი. სინთეზის პროცესში ყალიბდება ერთიანი ამორფული, არადომენური სტრუქტურის პოლიმერები. იგივე პროცესებზე მიუთითებს პოლიმერების კუთრი სითბოტევადობის (ΔC_p) ცვლილებაც. გამინების ტემპერატურის ზრდასთან ერთად იზრდება პოლიმერების კუთრი სითბოტევადობა და მოწესრიგებულობის ხარისხი. ეს ტენდენცია განსაკუთრებით ნათლად გამოხატული პოლიმერების დაყოვნების შემდეგ (ცხრილი 1, განსაზღვრა II). აღნიშნულ პოლიმერებს არ გააჩნიათ ლლობის ეგზოთერმა (T_m), (მოწესრიგებული უბნები) და მთლიანად ამორფული სტრუქტურა ახასიათებთ, გამონაკლისს წარმოადგენს 8-[Phe-6]_{0.8}[Lys(Oct)]_{0.2}, რომელიც შეიცავს მოწესრიგებულ უბანს - დომენს ($T_m=55.90$ °C) და ეს დომენი თითქმის უცვლელი რჩება პოლიმერების დაყოვნების შემდეგაც.

ასევე მოწესრიგებული სტრუქტურა აქვს 8-[Phe-6]_{0.4}[Lys(Oct)]_{0.6}, პოლიმერს და ამის მიზეზია სავარაუდოდ გვერდითი ჰიდროფობური ჩამნაცვლებლების ურთიერთქმედება. ამ პოლიმერის სინთეზისას არ ყალიბდება განსხვავებული კონფორმაციის ამორფული დომენები, თერმოგრამაზე მიიღება გამინების ტემპერატურის ერთი მნიშვნელობა და ლლობის ენდოთერმა ($T_m=56.20$ °C).

მიღებული შედეგების საფუძველზე შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ 8-[Leu-6]_{0.8}[Lys(Oct)]_{0.2}, 8-[Leu-6]_{0.8}[Lys(Dod)]_{0.2} პოლიმერებს აქვთ ამორფული სტრუქტურა, რომელიც უფრო მეტად მოწესრიგებული, კომპაქტური ხდება დაყოვნების შემდეგ.

მოწესრიგებულ უბნებს შეიცავენ პოლიმერები: 8-[Phe-6]_{0.8}[Lys(Dod)]_{0.2}, 8-[Phe-6]_{0.8}[Lys(Hex)]_{0.2}, 8-[Leu-6]_{0.8}[Lys(Hex)]_{0.2}, 8-[Phe-6]_{0.6}[Lys(Hex)]_{0.4}, 8-[Phe-6]_{0.4}[Lys(Hex)]_{0.6}, 8-[Phe-6]_{0.4}[Lys(Dod)]_{0.6}, რომელთა როგორც ამორფული, ასევე მოწესრიგებული დომენების გარკვეული, კიდევ მეტი მოწესრიგება ხდება დაყოვნების შემდეგ, საინტერესო და რთული სტრუქტურის ჩამოყალიბებაზე მიუთითებს პოლიმერის 8-[Phe-6]_{0.4}[Lys(Dod)]_{0.6} თერმოგრამა, ერთი ამორფული და ორი სხვადასხვა ტიპის მოწესრიგებული დომენით, ამასთანავე ორივე მოწესრიგებული დომენი რჩება დაყოვნების შემდეგაც და გარკვეულწილად ხდება მათი მეტი კომპაქტიზაცია; რჩება აგრეთვე ამორფული დომენიც, რომლის ამორფული სტრუქტურა უფრო მეტად მოწესრიგებული ხდება დაყოვნების შემდეგ.

პოლიესტერამიდ 8-Phe-6-ს აქვს როგორც ამორფული, ასევე მოწესრიგებული უბნები, ხოლო 8-Leu-6 მთლიანად ამორფული სტრუქტურისაა. პოლიამიდს 8-Lys(Oct) გააჩნია როგორც ამორფული, ასევე მოწესრიგებული უბნები, ხოლო პოლიამიდ 8-Lys(Dod)--ის ამორფული და ორი მოწესრიგებული დომენი.

როგორც ცხრილიდან ჩანს, თანაპოლიმერების ნაწილის გააჩნია (T_m), მათ თერმოგრამებზე შეინიშნება რიგ შემთხვევაში მკვეთრად გამოხატული, მაგრამ საკმაოდ გაშლილი ლლობის ენდოთერმები (მაგ., ნახ.1), რომლებიც ჩვეულებრივ ახასიათებს კრისტალურ ფაზას. რენტგენოსტრუქტურული მონაცემებით, რომლებიც ჩატარებული იქნა ყველაზე ძლიერი ენდოთერმული პიკის მქონე პოლიმერებისათვის, მიღებული თანაპოლიმერები ამორფული ნივთიერებებია. ეს ფაქტი, პიკების საკმაოდ გაშლილი ფორმა და გვერდითი ჩამნაცვლებლების შემცველობის ზრდასთან ერთად პროცესის ენთალპიის ზრდა (ცხრილი 1) უფლებას გვაძლევს დავასკვნათ, რომ ლლობის ენდოთერმები შეესაბამება გვერდითი ჰიდროფობური ჩამნაცვლებლების მიერ წარმოქმნილი დომენების ლლობას. ჰიდროფობური

დომენების ჩამოყალიბების სასარგებლოდ მეტყველებს აგრეთვე ენთალპიის ზრდა გვერდითი ჩამნაცვლებლების სიგრძის ზრდასთან ერთად (ცხრილი 1).

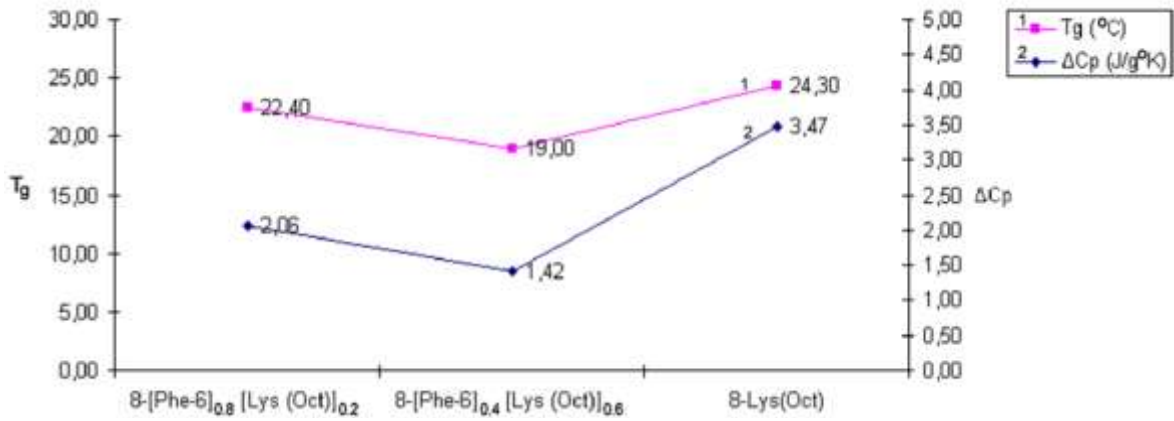
ცხრილი 1. პოლიამიდებისა და პოლიესტერამიდების თერმული მახასიათებლები

პოლიმერი	I განსაზღვრა					II განსაზღვრა				
	Tg (°C)	ΔC_p (J/g ⁰ K)	Tm (°C)	ΔH (J/g)	Tp (°C)	Tg (°C)	ΔC_p (J/g ⁰ K)	Tm (°C)	ΔH (J/g)	Tp (°C)
4-[Leu-6] _{0.8} [Lys(Oct)] _{0.2}	11,5 / 26,2	0,57 / 0,14				24,70	3,30			
4-[Leu-6] _{0.6} [Lys(Oct)] _{0.4}	6,2 / 21,9	0,21 / 0,27				26,90	3,52			
4-[Leu-6] _{0.4} [Lys(Oct)] _{0.6}	9,3 / 22,1	0,38 / 0,19				16,10	0,88			
8-[Phe-6] _{0.8} [Lys(Oct)] _{0.2}	7,4 / 20,4	0,37 / 0,19	55,90	5,71	71,40	22,40	2,06	59,20	6,40	73,30
8-[Phe-6] _{0.4} [Lys(Oct)] _{0.6}	11,50	0,55	56,20	10,28	71,30	19,00	1,42	61,90	10,82	74,00
8-[Leu-6] _{0.8} [Lys(Oct)] _{0.2}	10,50	0,66				13,90	0,74			
8-[Leu-6] _{0.8} [Lys(Dod)] _{0.2}	13,30	0,19				18,80	1,35			
8-[Phe-6] _{0.8} [Lys(Dod)] _{0.2}	10,70	0,74	56,60	6,72	69,50	19,50	0,76	59,00	8,91	72,90
8-[Phe-6] _{0.8} [Lys(Hex)] _{0.2}	12,40	0,40	57,80	18,33	70,40	19,30	1,10	60,90	19,88	71,90
8-[Leu-6] _{0.8} [Lys(Hex)] _{0.2}	9,80	0,40	54,70	10,12	64,40	13,70	1,01	58,40	12,17	67,10
8-[Phe-6] _{0.6} [Lys(Hex)] _{0.4}	11,40	0,43	54,30	30,50	73,30	19,50	1,71	58,50	33,07	73,60
8-[Phe-6] _{0.4} [Lys(Hex)] _{0.6}	22,40	0,77	56,90	51,15	80,10	23,90	1,78	58,80	41,05	78,00
8-[Phe-6] _{0.4} [Lys(Dod)] _{0.6}	12,00	0,44	54,9 / 77,4	31,95	86,90	10,60	0,73	59,5 / 80,3	32,45	88,40
8-Lys(Oct)						24,30	3,47	73,10	21,84	93,90
8-Lys(Dod)						20,10	1,07	51,2 / 76,3	42,47	87,50
8-Leu-6	9,70	0,36								
8-Phe-6	21,00	1,04	54,50	15,48	88,90					

T_m – ტლობის, T_p – T პიკის; T_g და T_m ორი მნიშვნელობა ნიშნავს, რომ თერმოგრამაზე მიღებულია მონაცემები ორი პიკის სახით; I გაზომვა ნიშნავს - ნიმუშის თერმოგრამა გადაღებულია პირველად; II გაზომვა ნიშნავს - ნიმუშის თერმოგრამა გადაღებულია დაყოვნების (2 თვის) შემდეგ.

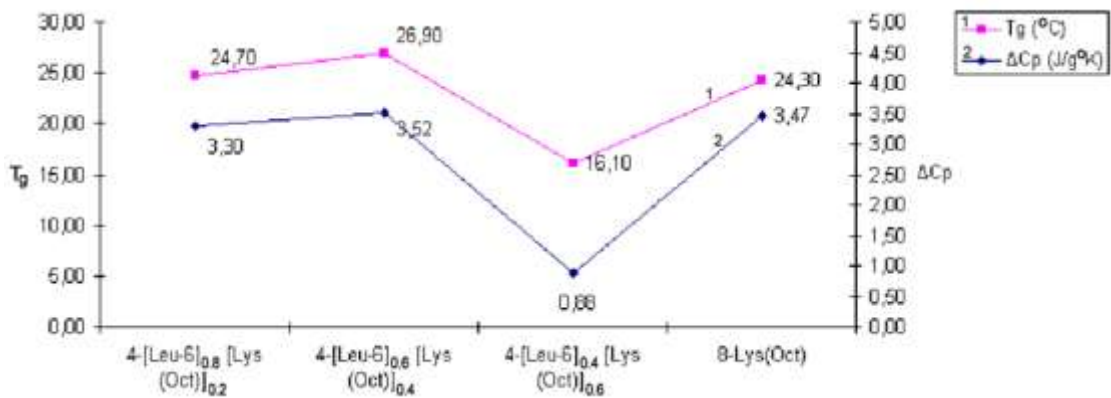
გვერდითი ჰიდროფობური ჩამნაცვლებლების სიგრძის, რაოდენობის, ამინომჟავების ბუნებისა და რაოდენობის გავლენის დეტალური შესწავლის მიზნით, თანაპოლიესტერამიდების თერმულ თვისებებზე შევადარეთ სხვასხვა სტრუქტურის პოლიესტერამიდების თერმული თვისებები. შედეგები მოცემულია ნახაზებზე (2-7). შედარებისას გამოვიყენეთ პოლიმერების დაყოვნების შემდეგ მიღებული შედეგები.

პოლიმერების თერმული თვისებების შედარებიდან (ნახ. 2) ჩანს, რომ თანაპოლიესტერამიდში 4-[Leu-6]_{0.8}[Lys(Oct)]_{0.2} Lys(Oct) ფრაგმენტების მოლური წილის ზრდა 20 მოლ%-დან 40 მოლ%-მდე მცირედ ზრდის თანაპოლიესტერამიდების გამინების ტემპერატურას (T_g), ხოლო მისი შემდგომი ზრდით 40 მოლ% - 60 მოლ% პოლიმერის (T_g) მკვეთრად მცირდება, რაც უდაოდ მიუთითებს ამორფული სტრუქტურის პოლიმერის ჩამოყალიბებაზე.

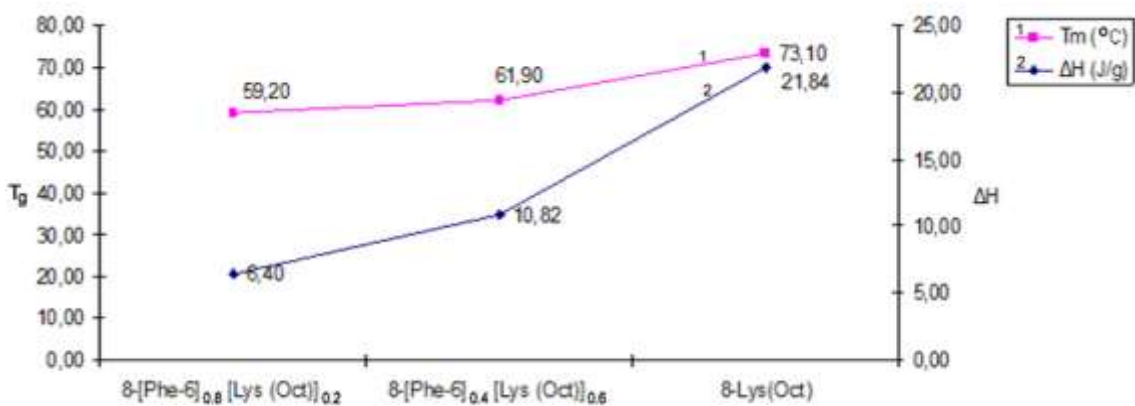


ნახ. 2.

მოწესრიგებული სტრუქტურის შემცველი თანაპოლიესტერამიდის 8-[Phe-6]_{0.8}[Lys(Oct)]_{0.2} შემადგენლობაში Lys(Oct) ფრაგმენტების მოლური წილის ზრდა 20 მოლ % - 60 მოლ % ზრდის პოლიმერის ამორფულობას (ნახ. 3ა), ამავე დროს ზრდის T_m (ნახ. 3ბ).

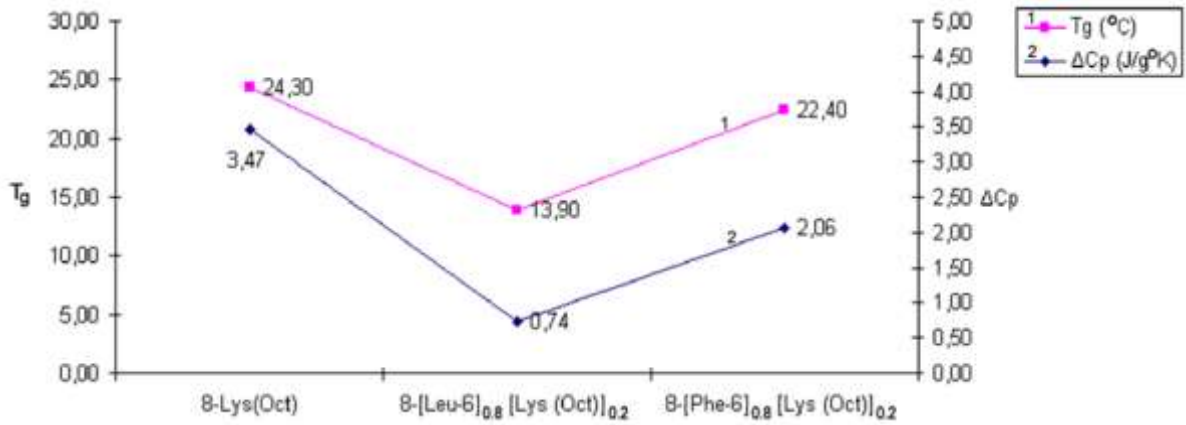


ნახ. 3ა



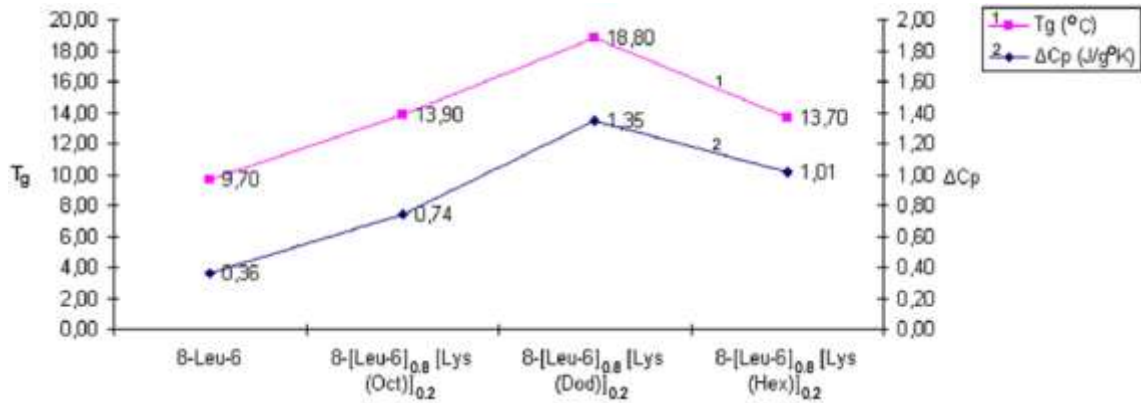
ნახ. 3ბ

ჰომოპოლიამიდში 8-Lys(Oct) Phe-6-ის ფრაგმენტების შეყვანა უმნიშვნელოდ ზრდის მის ამორფულობას (ცხ. 1, ნახ. 3ა), მაშინ როცა ამ პროცესზე, როგორც მოსალოდნელი იყო, გაცილებით მეტ გავლენას ახდენს Leu-6-ის შეყვანა 20 მოლ % ოდენობით (ნახ.4). ამორფული პოლიამიდის 8-Leu-6 სტრუქტურაში გვერდითი



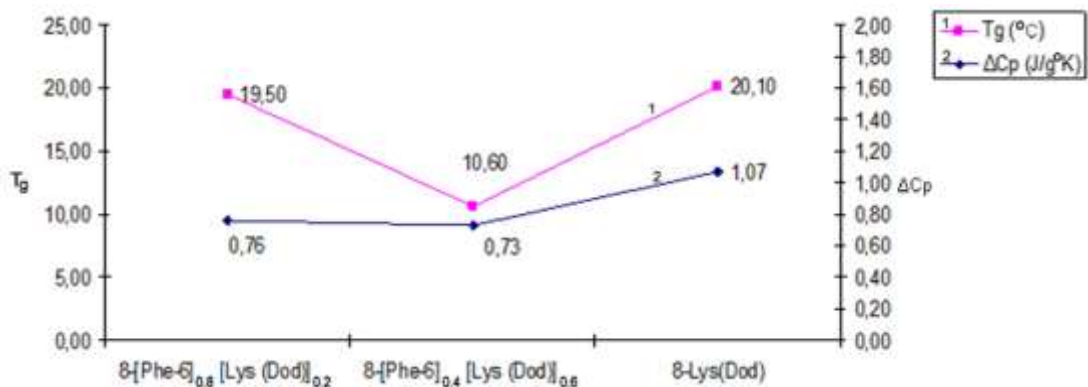
ნახ. 4

ნ-ალკილური გრძელჯაჭვიანი ჩამნაცვლებლების შეყვანით სტრუქტურა შედარებით მოწესრიგებული ხდება, ალკილური ჯაჭვის სიგრძის ზრდა (Oct–Dod) ამ პროცესს აძლიერებს, სავარაუდოდ ჰიდროფობური ურთიერთქმედების გაზრდის შედეგად, მაშინ როცა ჯაჭვის შემდგომი დაგრძელება (Hex) საწინააღმდეგო ეფექტს იწვევს (ნახ.5).

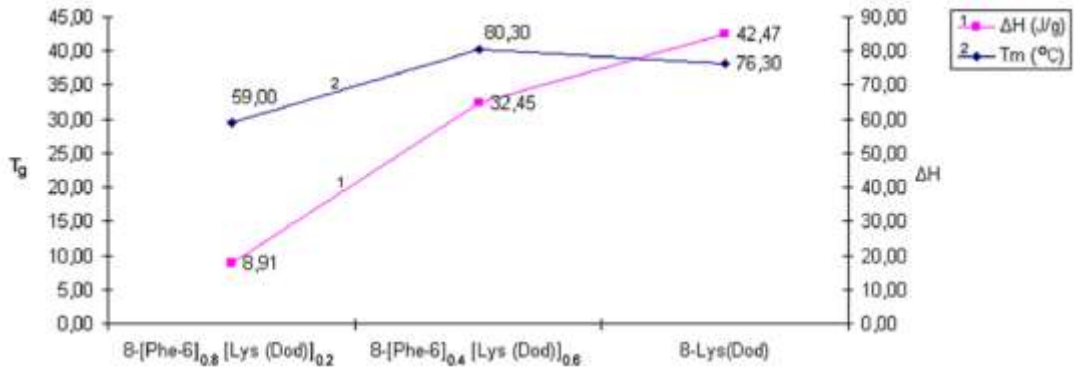


ნახ.5

თანაპოლიესტერამიდების 8[Phe-6]-[Lys(Dod)] სტრუქტურაში Phe-6-სა და Lys(Dod) ფრაგმენტების მოლური თანაფარდობების ცვლილების გავლენის შესწავლისას პოლიმერების სტრუქტურაზე, აჩვენა, რომ Lys(Dod) მოლური შემცველობის გაზრდით 20 მოლ%-დან 60 მოლ%-მდე პოლიმერების გამინების ტემპერატურა მცირდება და ამორფულობა მატულობს, თუმცა კუთრი სითბოტევადობა (ΔCp) ამ დროს უმნიშვნელოდ მცირდება (ნახ. 6ა), იგივე პროცესი იმავდროულად ზრდის პოლიმერის ჰიდროფობური დომენების მოწესრიგებულობის ხარისხს (ნახ.6 ბ).

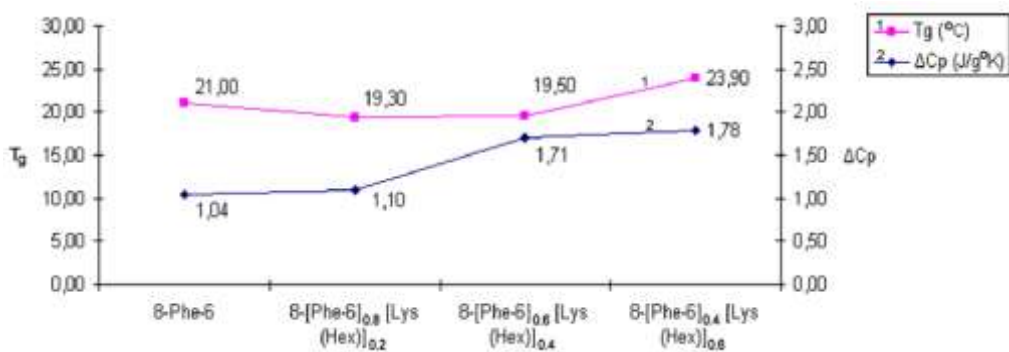


ნახ.6ა



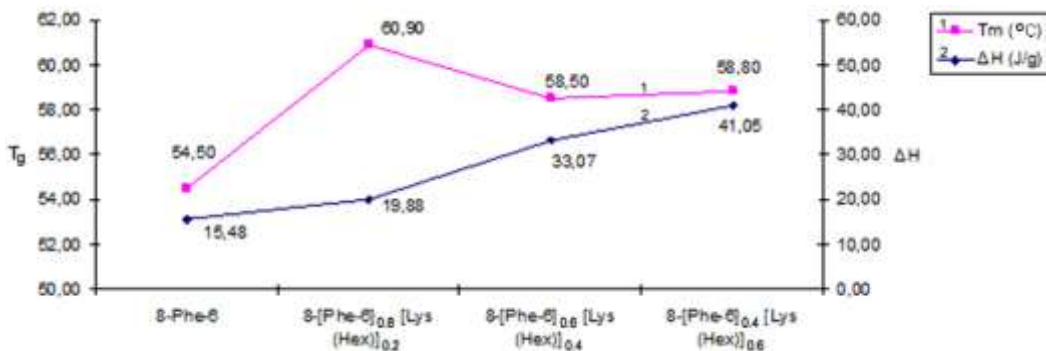
ნახ. 6 ბ

რეგულარული სტრუქტურის 8-Phe-6 შემადგენლობაში Lys(Hex) ფრაგმენტების შეყვანით 0.2 მოლური წილით, როგორც სავარაუდო იყო, მიღებული თანაპოლიესტერამიდების გამინების ტემპერატურა მცირდება (ნახ. 7ა), ხოლო



ნახ. 7ა

მოწესრიგებული ჰიდროფობური დომენების შემცველობა იზრდება (ნახ. 7ბ); აღნიშნული ფრაგმენტების რაოდენობის შემდგომი ზრდით პოლიმერის T_g იზრდება, მაგრამ T_m და მოწესრიგებულობის ხარისხი მცირდება. სავარაუდოდ, ამ შემთხვევაში პოლიმერის მოწესრიგების ზრდის ხარჯზე შედარებით ხისტი სტრუქტურის ჩამოყალიბება არ ხდება.



ნახ. 7ბ

ამრიგად, პოლიესტერამიდების თერმული თვისებების კვლევის შედეგად მიღებული მონაცემები გვამძლევს საშუალებას დავასკვნათ, რომ თანაპოლიესტერამიდების შედგენილობის ვარიაციებით მისი თერმული თვისებების რეგულაცია ფართო ზღვრებშია შესაძლებელი. პოლიმერების გამინების ტემპერატურა T_g ნაკლებია ფიზიოლოგიურზე, რაც მათი ელასტიკური ფირების სახით გამოყენების შესაძლებლობას იძლევა. მიღებულ თანაპოლიმერებში მოწესრიგებული დომენების არსებობა, სავარაუდოდ, გვედითი ალკილური ჩამნაცვლებლების შემცველობის გამო, პოლიმერებს პერსპექტიულს ხდის სამკურნალო პრეპარატებისა და ფიზიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიზანმიმართული, უწყვეტ/კონტროლირებადი მიწოდების სისტემების კონსტრუირებისათვის.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Liechty W.B., Kryscio D.R., Slaughter B.V., Peppas N.A. Polymers for Drug Delivery Systems. *Annu Rev Chem Biomol Eng.* 2010, 1, 149–173.
2. Peppas N.A., Hoffman A.S., Kanamori T., Tojo K., editors. *Advances in Medical Engineering, Drug Delivery Systems and Therapeutic Systems.* AICHE; New York: 2006. p. 342.
3. ქაცარავა რ., ხარაძე დ., ჯოხაძე გ., ნეფარიძე ნ. ფუნქციური პოლიმერები და მათი გამოყენება სამეცნიერო კვლევებში და ბიომედიცინაში. გამოცემა „ტექნიკური უნივერსიტეტი“, თბილისი, 2009, გვ.167.
4. Torchilin V.P. Targeted Pharmaceutical Nanocarriers for Cancer Therapy and Imaging. *The AAPS Journal* 2007, 9 (2) Article 15
5. Torchilin V.P. Multifunctional nanocarriers. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2006, 58, 1532–1555
6. Zentner G.M., Rathi R., Shih C., McRea J.C., Seo M.H., Oh H, Rhee B.G., Mestecky J., Moldoveanu Z., Morgan M., et al. Biodegradable block copolymers for delivery of proteins and water-insoluble drugs. *J Control Release.* 2001,72(1–3),203–215.
7. Sahoo S.K., Dilnawaz F., Krishnakumar S. Nanotechnology in ocular drug delivery, *Drug Discovery Today*, 2008, 13(3/4), 144-151.
8. Кацарава Р.Д. Синтез гетероцепных полимеров (Метод „активированного эфира“), *Высокомолекулярное соединение*, 1989, сер. А31,1555-1571.
9. ხარაძე დ. ახალი ბიოანალოგიური მაკრომოლეკულური სისტემები ბუნებრივი ამინომჟავების საფუძველზე. დისერტაცია ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად, თბილისი, 1998 წ.
10. Lee S.H., Szinai I., Carpenter K., Katsarava R., Jokhadze G., Chu C.C., Huang Y., Verbeken E., Bramwell O., DeScheerder I., Hong M.K. In vivo biocompatibility evaluation of stents coated with a new biodegradable elastomeric and functional polymers. *Coronary Artery Disease*, 2002, 13, #4, 237-241.
11. Arabuli N., Tsitlanadze G.,Edilashvili L.,Kharadze D., Gogvadze Ts., Beridze V., Katsarava R. Heterochian polymers based on natural α -amino acids.Synthesis and enzymatic hydrolysis of regular poly(ester amide)s based on bis(L-phenylalanine) α,ω -alkyne diesters and adipic acid. *Makromol.Chem.Phys*, 1994, 195, 2279-2284.
12. Katsarava R., Beridze V., Arabuli N., Kharadze D., Chu C.C., C.Won Y. Amino acid based bioanalogous polymers. Synthesis and study of regular poly(ester amide)s based on bis(α -amino acid) α,ω – alkylene diesters and aliphatic dicarboxylic acids. *J.Polym.Sci.: Part A:Polym.Chem.* 1999, 37, 391-411.
13. Непаридзе Н., Мачаидзе М., Заврадашвили Н., Табидзе В., Тугуши Д., Кацарава Р. Биодegradируемые сополиэфирамиды с гидрофобными боковыми заместителями. «Полимеры в медицине», Россия, г. Санкт-Петербург, 2006, 2, 27-33.
14. ჯოხაძე გ., ნეფარიძე ნ., მაჩაიძე მ., ხარაძე დ., ქაცარავა რ. L-ლიზინის ბენზილის ეთერისა და გრძელჯაჭვიანი ალკილის ეთერების შემცველი თანაპოლიეთერამიდების ბიოდეგრადაცია ცდებში *in vitro*.*Georgia Chemical Journal*, 2006, 2, 397-401.
15. Benzler B.: *Dynamische Differenzkalorimetrie - Hohe Reproduzierbarkeit* Plastverarbeiter 1996,47, S. 66.
16. Chaires J. Calorimetry and thermodynamics in drug design. *Annu Rev Biophys.*, 2008, 37, 135-151.

THE STUDY OF THERMAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE COPOLY(ESTER AMIDES) WITH LATERAL N-ALKYL SUBSTITUTES

Nino Nephariidze, Ekaterine Chkhaidze, Manana Siradze, Vasil Tabidze, Darejan Kharadze*,
Ramaz Katsarava

Faculty of Chemical Technology and Metallurgy, Georgian Technical University

**I. Beritashvili Center of Experimental Biomedicine*

SUMMARY

The copoly (ester amides) of AABBB type with long lateral alkyl (**Oct**, **Dod**, **Hex**) chains have been synthesized on the base of natural amino acids (L-lysine, L-leucine, L-phenylalanine). Thermal properties of these polymers have been studied according to Differential Scanning Calorimetry (DSC). Thermal properties were estimated by glass transition temperature $T_g(^{\circ}\text{C})$, melting temperature $T_m(^{\circ}\text{C})$, by change in specific heat capacity $\Delta C_p(\text{J/g}^{\circ}\text{K})$ and enthalpy $\Delta H(\text{J/g})$. The impact of quantity and length of lateral alkyl (**Oct**, **Dod**, **Hex**) chains in thermal properties of polymers have been studied. The DSC research of obtained polymers illustrated that all of them are amorphous, T_g of polymers are lower physiological, that creates the possibility of their application as elastic films. The presence of ordered domains in the structure of synthesized polymers (probably induced by lateral long alkyl groups) enables their application to achieve as selective and controlled carriers for drug delivery.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОДЕГРАДИРУЕМЫХ СОПОЛИЭСТЕРАМИДОВ С БОКОВЫМИ n-АЛКИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Н.С.Непаридзе, Е.Т.Чхаидзе, В.А.Табидзе, М.Г.Сирадзе, Д.П.Харадзе*, Р.Д.Кацаравა
Факультет химической технологии и металлургии, Грузинский технический университет
Центр экспериментальной биомедицины И.Бериташвили

РЕЗЮМЕ

На основе природных аминокислот (L-лейцин, L-фенилаланин, L-лизин) синтезированы сополиэстерамиды ААВВВ типа с боковыми n-алкильными (октильными (**Oct**), додецильными (**Dod**) и гексадецильными (**Hex**)) заместителями. Исследованы термические свойства этих полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Термические свойства полимеров оценены определением их температуры стеклования $T_g(^{\circ}\text{C})$, изменением удельной теплоемкости $\Delta C_p(\text{J/g}^{\circ}\text{K})$ и энтальпии $\Delta H(\text{J/g})$, температурой плавления $T_m(^{\circ}\text{C})$. Изучено влияние количества и длины боковых гидрофобных заместителей на термические свойства сополиэстерамидов. Установлено, что полученные полимеры имеют аморфную структуру, T_g полимеров ниже физиологического, что открывает возможность их применения в качестве эластичных пленок. Наличие в структуре синтезированных полимеров упорядоченных доменов, вероятно из-за наличия в их структуре боковых гидрофобных заместителей, открывает перспективу для их применения в качестве носителей селективной, контролируемой доставки лекарственных средств.

CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS**APROPOS OF INORGANIC POLYMERS-CONDENSED PHOSPHATES AND SPHERES OF THEIR APPLICATIONS**

Marina Avaliani, Boris Purtseladze, Marina Gvelesiani, Eteri Shoshiashvili, Nana Barnovi

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

The rare earth elements and condensed phosphates of rare earth and/or polyvalent metals are destined to play an even greater role in our "high-tech" society in the future than they have in the past. This judgement is based upon the trend of increasing applications resulting from the electronic structures of these materials that lead to their unusual optical, magnetic, electrical and chemical properties so adaptable to the demands now being placed on materials [1-4].

In fact many original researches in the field of phosphate's chemistry, notably in the field of chemistry of condensed phosphates of Rare Earths and/or tri and polyvalent metals has begun in the nineteenth century; The German school of chemistry has been very forceful and dynamic in the domain of phosphates. Starting from the pioneer works of Berzelius, Clark and Graham the German chemists elaborated, in the course of this century, a lot of number of condensed phosphates; a great number of pioneer investigations of this epoch are really valuable and – by opinion of well-known scientist - professor A. Durif - are in fact very useful documents [2].

In the XX century more serious attention of researchers was dedicated as well to the chemistry of phosphates. Subsequently, later on, during the past century chemistry of phosphates, particularly chemistry of condensed phosphates developed much rapidly, for the reasons of the progress of methods of analysis and of the importance and considerable application of phosphates materials in various domain.

The significant properties: elevated thermal stability, important content of phosphorus - these preconditions have caused their application as raw components for manufacture of phosphates glasses; the use of crystalline and non crystalline ultraphosphates in quantum electronics are predetermined by their specific properties.

Between a varieties of condensation schemes taking place in phosphoric anions one of them leads to the arrangement / configuration of cyclic substances, oligomeric or polymeric formation. The corresponding entities/salts, for a long time nominated metaphosphates are entitled and identified such as cyclophosphates.

Condensed phosphates (or that is to say inorganic polymers) of polyvalent metals, notably double condensed phosphates of polyvalent metals, for example – of rare earth metals with alkali or other monovalent metals possesses a number of rather interesting and valuable, appreciable properties, which explains prospects of their application.

Various cyclophosphates with different formula were synthesized and described in chemical literature for the period of last 30-40 years, but a number of the defined entities have not been investigated from a structural point of view to date and the character of the anion remains to be definitively confirmed [2, 4-6].

Built up by a ring of corner-sharing PO_4 tetraedra, the general formula of their anions is $\text{P}_n\text{O}_{3n}^{n-}$. Actually very interesting anions are known for $n=3, 4, 5, 6, 8, 9, 10$ and 12 [2-6].

In compliance with the nomenclature published by Professor Durif (LEDSS, Université Joseph Fourier, Grenoble, France, 2005), prior groups are: cyclotriphosphates, cyclotetraphosphates, cyclopentaphosphates, cyclohexaphosphates, cyclooctaphosphates, cyclononaphosphates, cyclodecaphosphates, cyclododecaphosphates [2]. By various authors, the utmost interesting and particularly preferred mainly representatives of called classes are:

In references [2,4] the authors methodically and exhaustively reviews in details the present state of condensed phosphates, examine the recent developments in X-ray structural techniques, reporting on fundamental results obtained through their use.

Quoting M-T. Averbouch-Pouchot, "The suggested classification is not revolutionary, with respect to condensed phosphates for instance, but establishes clear boundaries between some categories of compounds such as adducts and heteropolyanion-compounds." [6].

In spite of the ability of condensation of phosphoric anions is recognized approximately two centuries, the chemistry of inorganic compounds of phosphorous has developed more intensively in the last few years for the reason that, first, the phosphate compounds are most suitable for further development of the chemistry of inorganic polymers, and, second, they are finding ever increasing practical application as fertilizers, detergents and as materials used in engineering and construction.” [3].

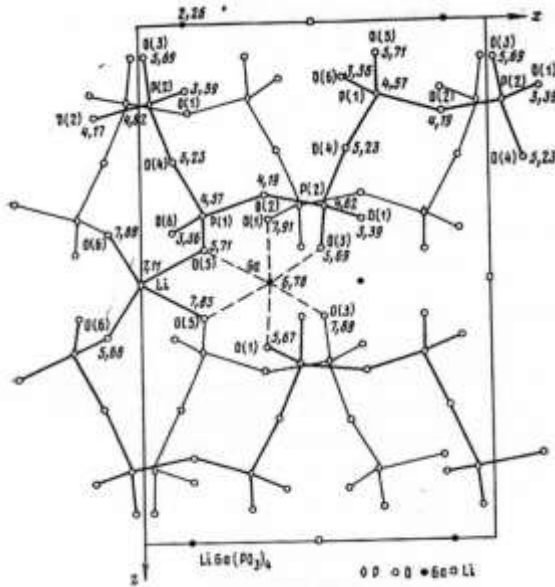


Fig.1. Double polyphosphate $[LiGa(PO_3)_4]_x$

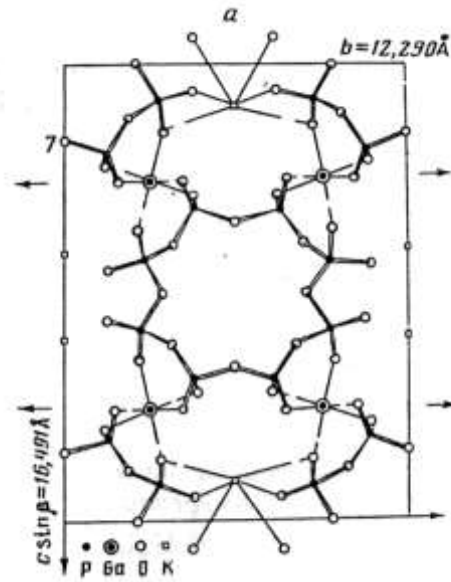


Fig. 2. The P_8O_{24} group as observed in $Ga_2K_2P_8O_{24}$, see also [5, 6]

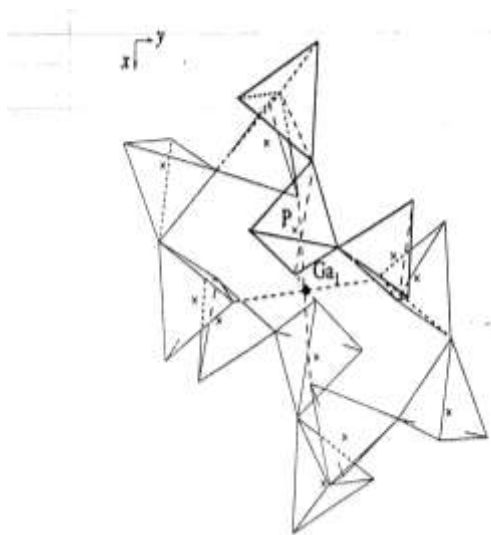


Fig. 3. Projection of the $Cs_3Ga_3P_{12}O_{36}$ on the plane xy ; Structure is similar with $Cs_3V_3P_{12}O_{36}$. A VO_6 octahedron is inserted at the center of the ring. [2, 4-5].

In fact the chemistry of condensed phosphates has taken a long time to develop, but last years many important research studies are realized and examined [2-6,].

The spheres of application of condensed phosphates are very variable, such as: raw materials for creation of phosphates glasses, thermo-resistant materials, effective applying fertilizers, detergents, cement substances, ion-exchange materials and also catalytic agents [3,5,7-9]. The composition and thermal properties, as well as the vibrational and luminescent properties of compounds determine their use in quantum electronics; The bio-materials appears on the base of hydroxiapatite and polyphosphates; Fundamental researches concerning double, triple, polymeric and substituted phosphates, where oxygen’s atoms are interchange by nitrogen, fluorine and sulphur’s atoms are executed [3].

Application of phosphates is so large and cannot be covered in one paper. In the present discussion we speak shortly about the use of the mentioned phosphate's systems of hardening which are used in fine arts also. The procedure of thermophosphate painting is very simple. The base material (asbestos—cement sheeting, fibre, cardboard, glass, ceramics, metals) is first coated with phosphate which is fixed by heating, then with phosphate colours (by a brush or by spraying). Thereafter, the colour layer is treated (for example, pulverized) with a fixative containing phosphate adhesive. By academician I.V. Tananaev, - finally it is heated for 2-3 minutes at 200-400 °C using an electric shield -for large size paintings, or an ordinary gas burner or other modes of heating. The painting so obtained is moisture- and heat-proof and does not call for special conditions necessary for prolonged storage.

Certain details concerning thermographic painting-in fact a new trend in the art avowed as "Thermophosphate Pictorial Art", developed by O.Pavlov are available in the works of this author. Summarizing in brief, he has developed mineral as well as phosphate paints in three forms: thermo phosphate paints, powder colours, pastel and artistic colours.

The further investigations in this branch of inorganic chemistry must be interesting for researchers in this domain, especially in purpose to enlarge the sphere of utilization of condensed phosphates.

The development of phosphate's chemistry during the last years is due to the researches and progress in this domain and obtaining of a new compounds with the mixed anions, notably: phosphato-borates, phosphato-silicates etc., and phosphates, in which the part of oxygen atoms are replaced by nitrogen, fluorine or sulphur atoms.

The phosphate's binding agents, phosphato-binders and laser materials are supplanted/ replaced by biomaterials, on the base of polyphosphates and hydroxyl apatite. Academician Tananaev always underlined the vital role of hydroxyl apatite, such as main corposant of the bio organisms comparable by their great importance with the DNA [17].

The immense contribution of academician I.V. Tananaev, Dr. N. Chudinova, L.N. Komissarova, I.V. Tananaev, I. and X. Grunze, as well as Dr. A. Durif, M-T. Averbuch-Pouchot in the development of chemistry of phosphates is undoubted.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Karl A. Gschneidner, Jr. and LeRoy Eyring; Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, 1987, vol. 9, Elsevier Science Publisher B.V., p. 5-6
2. A.Durif, Solid State Sci. 2005, vol.7 ; p. 760-766.
3. I.V.Tananaev, Pure & Appl. Chem., 1980, vol.52, Pergamon Press Ltd. p.1099-1115.
4. A.Durif, Crystal Chemistry of Condensed Phosphates. Plenum Press, 1995, p.408
5. M.A.Avaliani, Doct. Thesis/dissertation, N. Kurnakof institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow, (1982), p.182.
6. M.Th.Averbouch-Pouchot, A.Durif; Topics in phosphate chemistry, World Scientific, 1996, pp. 174-209
7. G.A.Bandurkin, N.N.Chudinova, K.K.Palkina, G.M.Balagina, M.G.Komova; RUSS.J.Inorg. Chem. 2008, vol. 53, N7, p. 1077-1087
8. A.Oudahmane, D.Avignat, D.Zambon, Structure reports online, 2010, vol.2, p.149-150
9. V.M.Skorikov, G.F.Gubskaya, Neorgan. Mater., 2004, vol. 40, N6, p. 765-766
10. K.Palkina, S.Maksimova, N.Chibiskova, Structure of LiGa(PO₃)₄, Neorgan. Materialy, 1981, vol. 12, N1, p. 95-100
11. M.A.Avaliani, I.V.Tananaev, M.K.Gvelesiani; Synthesis and Investigation of Double Condensed Phosphates of Scandium and Alkali Metals; Abstracts for Synthesis Chemists, FIZ CHEMIE Berlin, J. Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. CODEN PSSLEC; ISSN 1042-6507, © 2003 - 2011 FIZ CHEMIE Berlin
12. M.Avaliani, M.Gvelesiani, "Areas of crystallization of condensed scandium and caesium phosphates and regularities of their formation", Proceeding of the Georgian Academy of sciences, 2006, vol. 32, N1-2, pp. 52-58
13. E.V.Murashova, N.N. Chudinova, Double condensed phosphates of caesium-indium, J. Neorgan. Materialy, 2001, vol. 37, N12, p. 1521-1524
14. I.V.Tananaev, X.Grunze, N.N.Chudinova, Prior directions and results in the domain of condensed phosphates' chemistry, J. Neorgan. Materialy, 1984, vol. 20, N6, p. 887-900

15. I.V.Tananaev, Some Aspects of the Chemistry of Phosphates and their Practical Application, Problems of Chemistry and Chem. Technology, Nauka, 1977, p.15-30
16. E.N.Beresnev, Study of the $\text{Pr}(\text{NO}_3)\text{-H}_2\text{O}$ System by Tananaev's method www.springerlink.com/index/A977R248420T060H..,2010.
18. N.T.Kusnetsov, N.N.Chudinova, I.A.Rozanov. Analysis and Synthesis, Harmony and Contrepoint; Vestnik Rossiiskoy Akademii Nauk, 2004, vol. 74, N5, p. 460-476

კონდენსირებული ფოსფატები, როგორც არაორგანული პოლიმერები და მათი გამოყენების სფეროები

მარინე ავალიანი, ბორის ფურცელაძე, მარინა გველესიანი, ეთერ შოშიაშვილი, ნანა ბარნოვი
ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, რაფიელ აგლადის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

უკანასკნელი სამი-ოთხი ათწლეულის მანძილზე კონდენსირებული ფოსფატების ქიმიის სწრაფი განვითარება განპირობებულია ანალიზის და სინთეზის პროგრესული მეთოდების დანერგვით, არაორგანული პოლიმერებისადმი მზარდი ინტერესით და მნიშვნელოვანი მიღწევებით კრისტალოქიმიის დარგში. სწორედ ბოლო წლებში იქნა მიღებული და აღწერილი ახალი მრავალრიცხოვანი ოლიგოფოსფატი, პოლიფოსფატი, ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატი და ციკლოფოსფატი, იქნება ეს ორმაგი ტეტრა-, ჰექსა-, ოქტა- თუ დოდეკაფოსფატი. ჩვენს მიერ პირველად იქნა სინთეზირებული და შესწავლილი პოლივალენტური მეტალების 60-ზე მეტი ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატი, რომლებიც შეიცავენ აგრეთვე ერთვალენტურიან კათიონს. ისინი ხასიათდებიან მთელი რიგი საინტერესო და მნიშვნელოვანი თვისებებით, რაც განაპირობებს მათ გამოყენებას ტექნიკის თუ მრეწველობის სხვადასხვა სფეროში, ასევე ყოფაცხოვრებაში.

APROPOS OF INORGANIC POLYMERS - CONDENSED PHOSPHATES AND SPHERES OF THEIR APPLICATIONS

Marina Avaliani, Boris Purtseladze, Marina Gvelesiani, Eteri Shoshiashvili, Nana Barnovi
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

During last 30-40 years the increase of condensed crystal chemistry was due to the very rapid development of progressive methods of analysis, as well as to the evolution and achievements in this domain of chemistry. Numerous oligophosphates, polyphosphates, double condensed phosphates and cyclophosphates with diverse formula, such as double tetra-, double hexa-, octa- and/or dodecaphosphates were obtained and described in chemical literature last years. We synthesised more of 60 a new double condensed phosphates of polyvalent metals, containing monovalent metals. Those compounds possess a number of rather interesting and valuable, appreciable properties, which explains prospects of their application in various spheres of technique and industry, also in everyday life.

О КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФОСФАТАХ, КАК КЛАССЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, И О СФЕРАХ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Марина Авалиани, Борис Пурцеладзе, Марина Гвелесиани, Этери Шошиашвили, Нана Барнова
Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили, Институт Неорганической химии и электрохимии Р. Агладзе

РЕЗЮМЕ

За последние три-четыре десятилетия химия конденсированных фосфатов развивается довольно стремительно, что обусловлено возрастающим интересом к классу неорганических полимеров и внедрением прогрессивных методов анализа и синтеза новых соединений, а также достижениями в области кристаллохимии. За последние годы были получены новые олигофосфаты, полифосфаты, двойные конденсированные фосфаты и циклофосфаты, такие, как двойные тетра-, гекса-, окта или додекафосфаты. Нами впервые было синтезировано и изучены более 60 двойных конденсированных соединений поливалентных металлов, содержащих одновалентный катион. Эти соединения характеризуются рядом интересных свойств, что обуславливает их применение в технике, в производстве и в быту.

კვლევები ნავთობსადენის ნარჩენის უტილიზაციისათვის

გურამ ხიტერი, იოსებ ჩიკვაიძე, თინათინ გაბუნია
*ი.ჯავახიშვილი სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ნაჩვენებია ნავთობის მილსადენის დანალექი ნარჩენის გამოყენების პერსპექტივა დეფიციტური მცირეტონაჟიანი პროდუქტების მისაღებად და ნარჩენის უტილიზაციით ეკოლოგიური პრობლემის გადაჭრის გზა.

დიდ მანძილებზე ნავთობის ტრანსპორტირებისათვის საუკეთესო საშუალებაა მილსადენის გამოყენება. საქართველოში ჯერ კიდევ გასული საუკუნიდან არსებობდა მნიშვნელოვანი მაგისტრალური ნავთობსადენი ბაქო-ბათუმი. ამჟამად ექსპლოატაციაშია ბაქო-თბილისი-ჯეიჰანის გრანდიოზული ნავთობსადენი, რომლის გამტარუნარიანობა ბევრად აღემატება წინამორბედს.

ნავთობსადენის ექსპლოატაციისას მიღების კვლევებზე საკმაო რაოდენობით იღებება ნავთობის მძიმე კომპონენტები ე.წ. ნავთობსადენის ნარჩენი – ნახევრადმყარი, ბლანტი მასის სახით. ეს ნარჩენი ამცირებს ნავთობსადენის გამტარუნარიანობას და იწვევს სხვადასხვა სახის შეფერხებებს, მაგ. ავარიებს და მათ თანმხლებ მძიმე ეკოლოგიურ შედეგებს. ამდენად, აუცილებელია ნავთობსადენის პროფილაქტიკა-გაწმენდა, რაც შესაბამისი სტანდარტით არის გათვალისწინებული და პერიოდულად ტარდება კიდევ.

ნავთობსადენის ექსპლოატაციისას ჩნდება პრობლემა – გროვდება დიდი რაოდენობით ნარჩენი მასა, რომლის რაოდენობა ყოველწლიურად იზრდება. საქართველოში დღემდე არ არსებობს ნავთობსადენის ნარჩენის გამოყენების პრაქტიკა. ეს ფაქტიურად უსარგებლო ნარჩენი აღმოჩნდა ძალზე იაფი და მდიდარი ნედლეული. ბუნებრივი რესურსების სიძვირისა და ბუნების დაცვის გამკაცრებული მოთხოვნების გამო აუცილებელია იაფი ნარჩენის უტილიზაციის ახალი ეფექტური მეთოდების შემუშავება.

ნავთობსადენის ნარჩენი ხასიათდება საინტერესო ქიმიური შედგენილობით და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით. ნაერთები ნარჩენში იმყოფება პირველყოფილი სახით. ამით ნავთობსადენის ნარჩენის შედგენილობა განსხვავდება ნავთობწარმოების ნარჩენებისაგან (მაგ. მაზუთი, გუდრონი), რომელთაც გავლილი აქვთ მაღალტემპერატურული თერმული დამუშავება. მათთან შედარებით ნავთობსადენის ნარჩენი გაცილებით პერსპექტიულია დეფიციტური მცირეტონაჟიანი პროდუქტების მისაღებად.

სამეცნიერო ლიტერატურაში მილსადენის ნარჩენების უტილიზაციისა და რაციონალური გადაამუშავების შესახებ დღეისათვის არსებული ინფორმაცია საკმაოდ მწირია. ეს გამოკვლევები ძირითადად მიმართულია ნავთობსადენში საცობების წარმოქმნის თავიდან ასაცილებლად. ბაქო-თბილისი-ჯეიჰანის მილსადენის გამტარუნარიანობის დაგეგმილი ზრდა საკმაოდ გაზრდის ნარჩენის რაოდენობასაც, რაც უფრო აქტუალურს გახდის ამ ნარჩენის უტილიზაციის პრობლემას, რასაც ეძღვნება ჩვენი კვლევა.

ნავთობსადენის ნარჩენის ფიზიკურ-ქიმიური და ქრომატომასსპექტრომეტრული პარამეტრების შესწავლის შედეგად დადგინდა ნარჩენის ნახშირწყალბადური შემადგენლობა. ის ძირითადად შედგება ფისოვან-ასფალტენური და პარაფინული ნაერთებისაგან. ამ ნარჩენის მოდერნიზებულ სარექტიფიკაციო სვეტზე დაყოფით მიღებული ფრაქციების შესწავლით გამოიკვეთა მცირეტონაჟიანი დეფიციტური ძვირფასი პროდუქტების მიღების შესაძლებლობა. ასეთი პროდუქტებია კონსისტენციური საცხები, სანთლები, ვაზელინები, პეტროლატუმი, შესაფუთი მასალის გამჟღავნებელი საშუალებები, სასოფლო-სამეურნეო პროდუქტების ტარის დასაფარი კომპოზიციები, მასტიკა, პასტები და სხვ. [1, 2].

ნავთობსადენის ნარჩენის შესწავლისათვის გამოიყენეთ მოდიფიცირებული სარექტიფიკაციო სვეტი VKL 70-4R. ნარჩენი წარმოადგენს ნახევრადმყარ ამორფულ მასას. გაუწყლოების შემდეგ ხდება მისი გაცხელება გაღობამდე. მიღებული შავი ფერის ბლანტი სითხე თავსდება დისტილატორის კუბში და ცხელდება 80-550°C ტემპერატურაზე და 1 ატმ. – 10⁻³ მმ ვერცხლწყ. წნევის პირობებში [3].

საწარმოო ტიპის ლაბორატორიულ დანადგარზე APH-2 რექტიფიკაციის შედეგად შეგროვდა შემდეგი ვიწრო ფრაქციები: 80-120°C, 120-150°C, 150-190°C, 190-250°C, 250-300°C, 300-350°C, 3400°C, 400-450°C. პრაქტიკული მოსაზრებით მოხდა ფრაქციების გაერთიანება, რის შედეგადაც მივიღეთ ოთხი ძირითადი საკვლევი ფრაქცია: I–80-190°C (გაერთიანდა სამი ფრაქცია), II–190-300°C (გაერთიანდა ორი ფრაქცია 190-250°C და 250-300°C), III- 300-350°C, IV-350-450°C (გაერთიანდა ორი ფრაქცია 350-400°C და 400-450°C) და ნარჩენი >450°C.

დადგენილია ამ ფრაქციების ძირითადი მახასიათებელი კონსტანტები: სიმკვრივე, გარდატეხის მაჩვენებელი, ფრაქციის გამოსავლიანობა, აალების და ფეთქვის ტემპერატურები, მჟავური რიცხვი (ცხრილი 1).

ცხრილი 1. მილსადენის ნარჩენიდან გამოყოფილი საკვლევი ფრაქციების დახასიათება

ფრაქც. №	ტემპერ. °C	გამოსავ ლიანობა, %	სიმკვრივე, ρ	პარაფინები, %	ფისები+ ასფალტ., %	არომატიკა, %	მჟავური რიცხვი
I	80-190	12	0,8158	—	—	—	—
II	190-300	14	0,8519	25	30	15	0,06
III	300-350	10	0,8830	55	10	35	0,09
IV	350-450	23,3	0,8890	75	15	10	0,10
ნარჩენი	>450	40,7	0,9600	30	25	45	0,15

მოცემულია რეკომენდაციები ამ ფრაქციების გამოყენების სფეროების შესახებ:

ფრაქცია I (80-190°C) – შეიძლება გამოყენებული იქნას: ა) გამხსნელად ტექნიკური მიზნებისათვის; ბ) ბენზინის კომპონენტად;

ფრაქცია II (190-300°C) – შეიძლება გამოყენებული იქნას ზაფხულის დიზელის საწვავად;

ფრაქცია III (300-350°C) – შესაძლებელია გამოყენებული იქნას, როგორც დიზელის საწვავის კომპონენტი;

ფრაქცია IV (350-450°C) – შეიძლება განვიხილოთ როგორც პარაფინების და ცერეზინების წყარო, აგრეთვე როგორც კომპონენტი მასტიკებისა და ტექნიკური ვაზელინისათვის. ამ ფრაქციაში პარაფინების შემცველობა 70%-ია, რაც ძალიან იშვიათი და მაღალი მონაცემია.

ნარჩენიდან გამოყოფილ და გასუფთავებულ პარაფინებისა და ცერეზინების ნარევის საკმაოდ მაღალი ლღობის ტემპერატურა აქვს, შესაბამისად 64–67°C და 78–82°C, რაც იძლევა მათი საყოფაცხოვრებო, საეკლესიო ან დეკორატიული სანთლებისათვის გამოყენების შესაძლებლობას.

ფრაქცია (>450°C) საუკეთესო ნედლეულია ელექტროდული კოქსის, საიზოლაციო მასალების, ბიტუმების, ლუმინესცენტური კომპონენტების და სხვ. მისაღებად.

ჩვენს მიერ მოწოდებულია ნავთობის მილსადენის დანალექის უნარჩენო უტილიზაციის ეკოლოგიურად უსაფრთხო სქემა, რომელიც საშუალებას იძლევა დანალექი ნარჩენის რექტიფიკაციით და მოლეკულური დისტილაციით მიღებული იქნას მაღალხარისხინი დეფიციტური პროდუქტები მინიმალური ოპერაციებით, კრეკინგისა და ძვირადღირებული სტადიების გვერდის ავლით, ანუ მარტივი ტექნოლოგიით.

ლიტერატურა — REFERENCES— ЛИТЕРАТУРА

1. Школьников В.М. Топливо-смазочные материалы, технические жидкости, ассортимент и применение. Москва «Техинформ», 1999, 596 с.
2. Шарифулин А.В., Байбекова Л.Р., Сулейманов А.Т. Особенности состава и строения нефтяных отложений.-Технология нефти и газа, 2006, №6, с. 19-24.
3. გ.ხიტირი, ლ. თოფურიძე, თ. გაბუნია. ნავთობსადენის ნარჩენის რაციონალური გადამუშავება. სიმპოზიუმი ორგანულ ქიმიაში – 16 ოქტომბერი 2009, სიღნაღი, 143-144.

STUDY OF THE POSSIBILITIES FOR DISPOSING OF OIL PIPELINE RESIDUES

Guram Khitiri, Ioseb Chikvaidze, Tinatin Gabunia

Ivane Javakishvili Tbilisi State University

Petre Meliqishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

The expediency of rational utilization of oil-pipeline residues to obtain low-tonnage commercial products for everyday use and for solving of ecological problems is shown.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ УТИЛИЗАЦИИ НЕФТЕПРОВОДНЫХ ОСТАТКОВ

Г.Ш.Хитири, И.Ш.Чикваидзе, Т.И.Габуня

Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили

Институт физической и органической химии им. П.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Показана целесообразность рационального использования нефтепроводных остатков для получения малотоннажных коммерческих продуктов бытового назначения и для решения экологических проблем.

საქართველოს მეორადი ნედლეულიდან მიღებული საწვავი ბრიკეტების დასასიათება

ნათელა ხეცურიანი, ელზა თოფურია, ზურაბ გონგლიაშვილი, ესმა უშარაული, ქეთევან გოდერძიშვილი, ირინე მჭედლიშვილი, ზაზა მოლოდინაშვილი, მადლენა ჩხაიძე, ვლადიმერ ციციშვილი

*შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდი
თსუ, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

საქართველოს ტერიტორიაზე არსებული წვადი ნედლეულის ნარჩენების გადამუშავებით დამზადებულია ბიო და შერეული კომპოზიციის 50-მდე საწვავი ბრიკეტის ნიმუში. განსაზღვრულია როგორც ნარჩენი მასალის, ისე ბრიკეტების მახასიათებლები, რის საფუძველზე გაკეთებულია დასკვნები მათი ვარგისიანობის და ნორმებთან შესაბამისობის შესახებ. ბრიკეტების დასამზადებლად პირველად არის გამოყენებული სიმინდის ფესვების ნაფქვი, „დსპ“-ს ნაფქვი და შემკვრელ მასალად – პოლიეთილენი. განსაზღვრულია ბრიკეტების წვის შედეგად მიღებული ენერჯის რაოდენობა და გარემოს დაცვის ეკოლოგიური ეფექტი.

თანამედროვე მსოფლიოში ბუნებრივი ენერგორესურსების და ენერჯის დაზოგვის ტექნოლოგიის განვითარებას უდიდესი მნიშვნელობა ენიჭება. გარემოში დაგროვილი მყარი წვადი ნარჩენების უტილიზაციის ტექნოლოგიის შემუშავება ალტერნატიული საწვავის მისაღებად წარმოადგენს მნიშვნელოვან მიმართულებას, რაც თავისთავად გამოიწვევს ტრადიციული ენერგორესურსების დაზოგვას და გარემოს ეკოლოგიური დაბინძურების შემცირებას. ენერჯის ალტერნატიული წყაროების მოძიება და ენერგოტექნოლოგიების შექმნა განვითარებული ქვეყნების ერთ-ერთ მთავარი პრობლემას წარმოადგენს [1].

ბრიკეტული საწვავის დასამზადებლად დიდ გამოყენებას პოულობს ქვანარშირის მოპოვების ნარჩენები (მტვერი, შლამი, ნატეხები), რაც მეორად ენერგეტიკულ ნედლეულს წარმოადგენს. ამ ნედლეულის უტილიზაციის საფუძველზე წვადი ბრიკეტების წარმოება წარმოადგენს ალტერნატიული საწვავის მიღების მაღალეფექტურ და რენტაბელურ საშუალებას და იგი ფართოდ არის გავრცელებული მსოფლიოში. ნახშირის საფუძველზე დამზადებული ბრიკეტების მსოფლიო წარმოება 110 მლნ ტონაზე მეტს შეადგენს [1,2].

მსოფლიოს წამყვან ქვეყნებში დამატებითი თბური ენერჯის მისაღებად ბოლო წლებში უპირატესობა შეიძინა ბიოსაწვავიდან თბური და ელექტროენერჯის მიღების ტექნოლოგიების განვითარებამ. მნიშვნელოვან ბიოსაწვავად ითვლება ხე-ტყის მასალის ნარჩენები (ნახერხი, ბურბუშელა, ნაფოტი, ქერქი სა სხვა) როგორც საუკეთესო ნედლეული სუფთა საწვავზე მზარდი მოთხოვნილების დასაკმაყოფილებლად. მაღალი წნევისა და ტემპერატურის პირობებში ადგილი აქვს ლიგნინის გამოყოფას, რის საფუძველზეც ხდება ბრიკეტების ფორმირება. მიღებული საწვავი ბრიკეტის თბოუნარიანობა 16,5მჯ/კგ (შეშის-10-11მჯ/კგ), გამონაბოლქვი აირების რაოდენობა მინიმალურია. დღეისათვის ევროპა 12მლნ ტონაზე მეტ ბიოსაწვავს მოიხმარს, ნავარუდევია 2020წლისთვის ბიო საწვავის მოხმარების 20მლნ ტონამდე გაიზარდა [1-5].

საქართველოში დღეისათვის არსებული თბური ენერჯის დეფიციტი გამოწვეულია ქვეყანაში ბუნებრივი ენერგორესურსების შეზღუდული რაოდენობით. წვადი ბრიკეტების წარმოებას გააჩნია თბური ენერჯის პრობლემის გადაჭრის პრაქტიკული პერსპექტივა, როგორც ქვეყნის ცენტრალურ, ასევე მთიან რაიონებში [2]. მეორადი ნედლეულის უტილიზაციით წარმოებული ალტერნატიული თბური ენერჯია გამოყენებული იქნება საყოფაცხოვრებო-კომუნალურ სექტორში, მცირე საწარმოებსა და ენერგეტიკაში. ადგილობრივი მეორადი ნედლეულის საფუძველზე ბრიკეტული საწვავის წარმოება წარმოადგენს რაციონალურ, მაღალეფექტურ და რენტაბელურ საშუალებას, ხოლო ნარჩენების უტილიზაცია უზრუნველყოფს გარემოს ეკოლოგიური მდგომარეობის გაუმჯობესებას [6,7].

წარმოდგენილი კვლევის მიზანს შეადგენდა საქართველოს ტერიტორიაზე არსებული სხვადასხვა ნახშირბადშემცველი წვადი ნედლეულის ნარჩენების ბაზაზე ბრიკეტული საწვავის დამზადება, რომელშიც

შემკვრელად, წვის აქტივატორად და მოდიფიკატორად ადგილობრივი მასალებია გამოყენებული. ჩვენს მიერ შესწავლილ იყო საქართველოში არსებული ძირითადი წვადი ნედლეულის ადგილმდებარეობა და მარაგების სავარაუდო რესურსები(ნახაზი2). ნახშირბადშემცველი ნარჩენებიდან ყურადღება შევაჩერეთ ქვანახშირის ნაყარ გროვებზე, ხის ნახერხზე და ხე-ბურბუშელას ფილის ნაფქვზე [2,5]. როგორც ცნობილია ნახშირის მარაგი განაწილებულია როგორც სამრეწველო საბადოებში, ასევე მცირედ გამოკვლეულ და 200-მდე შეუსწავლელი საბადოების ბუდობებსა და გამოვლინებებში. ნახშირის ექსპლოატაცია XIX საუკუნის 50-იანი წლებიდან დაიწყო და დღემდე გრძელდება. ცხრილში 1 წარმოდგენილია საქართველოს ნახშირების მახასიათებლები. საქართველოში ძირითადად მოიპოვება ქვანახშირი (ტყიბული-შაორი, გელათი, მალანი, ტყვარჩელი, ბზიფი) და მურა ნახშირი(ვალე-ახალციხეში,სამხრეთ კახეთი). სულ ნახშირის მარაგი 435,62 მლნ.ტ შეადგენს[9-10]. ქვანახშირის შემცველი შერეული კომპოზიციების დასამზადებლად შერჩეული იყო ტყიბულის ქვანახშირის საწარმოო ნარჩენი, რომელიც წარმოადგენს მქრქალ სპორიან-ფოსფორ დიორენს, რომელშიც შეიმჩნევა ვიტრინიტის მცირე ზომის ლინზები და მინერალური ჩანართები მცირე რაოდენობით, რაც განსაზღვრავს ამ ნედლეულის დაბალ ნაცრიანობას.

ცხრილი 1. საქართველოს ნახშირების მახასიათებლები

ნახშირის დასახელება	ტექნიკური ანალიზი, %				თბო-ტევა-დობა, კკალ/კგ	ელემენტური ანალიზი, %			
	W ^a	A ^c	V ^r	S ^c		C ^r	H ^r	N ^r	(O+S+N) ^r
ტყიბული – შაორის ქვანახშირი									
კლარენული	8.4	24.7	42.0	2.5	5941	78.1	5.28	1.8	14.7
დიურენული	7.7	30.3	45.9	1.8	5538	74.7	6.68	1,6	17,0
როთულზოლიანი	7.9	23.8	44,1	2,5	6056	77,3	5,95	1,7	14,8
კსილოვიტრენული	7.1	28.1	47,5	2,1	4494	74,6	6,69	1,7	18,8
ლიპტობიოლითური	6.7	31.1	52,1	2,7	5179	74,5	6,86	1,8	16,7
ვალე – ახალციხის მურა ნახშირი									
კლარენული	12,6	18,24	44,3	2,6	4955	71,8	6,04	1,6	20,3
ვიტრენული	12,3	17,6	45,8	1,2	4888	70,4	5,98	1,6	22,0
დიურენულ-კლარენული	11,4	16,0	47,0	0,9	5250	69,6	6,80	1,7	21,8
დიურენულ-კლარენულ თიხიანი	12,0	28,4	46,8	2,8	4084	70,3	6,30	1,6	21,5
დიურენულ-თიხიანი	11,3	35,0	50,0	1,7	3635	69,4	6,83	1,8	21,93

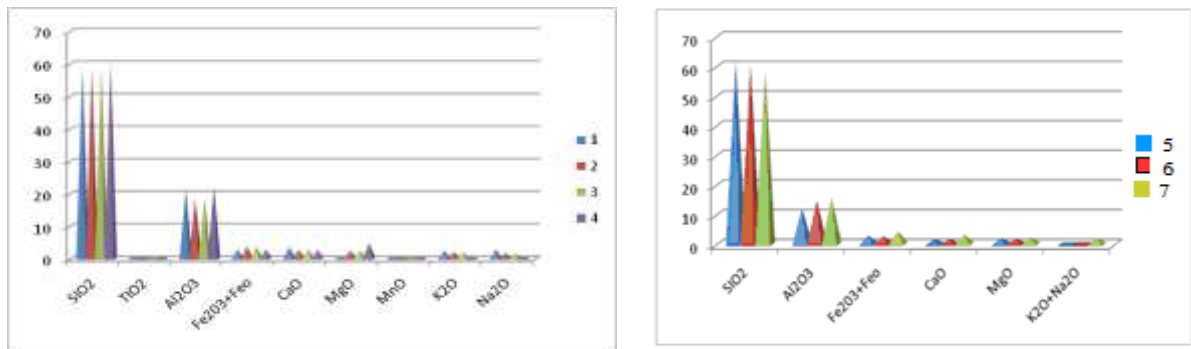
ქვანახშირის დაქუცმაცებისა და გაცრის შემდეგ საბრიკეტე კომპოზიციებისთვის მომზადდა ორი წვრილმარცვლოვანი ფრაქციის ნარევი თანაფარდობით: I 0–1,25 მმ –60%; II 0–2,50მმ–40%. დაქუცმაცებული ხის მასალიდან გამოიყო 3 მმ-ზე ნაკლები მარცვლოვნების ფრაქციები. ბრიკეტების პროცესისთვის შემკვრელ მასალად ორგანული ნაერთებიდან შერჩეულ იქნა ნავთობმლამები, ბიტუმი, პოლიეთილენი და პენოპლასტი, ხოლო არაორგანული ნაერთებიდან – სხვადასხვა თიხები. წვის აქტივატორად გამოყენებული იყო უროტროპინი და სხვა ნაერთები. მოდიფიკატორებად გამოყენებული იყო გუდრონი, პენოპლასტი, მაგნიუმის შემცველი გეოლოგიური მასალა, მანგანუმის ოქსიდი, მაგნეზიტი, კალციუმის კარბონატი და სხვა [5].

ბიო მასალად გამოყენებული იყო მერქნის ნარჩენი ფიჭვისა და ნაძვის ნახერხი. საქართველოში მერქნის მარაგი 951,7 მლნ კუბური მეტრია, მათგან გადამუშავებისთვის ხელმისაწვდომი მხოლოდ 40%-ია. მერქნის აბსოლიტური თბოუნარიანობა სხვადასხვა ჯიშის ხეებისათვის 4753კკალ/კგ. ბრიკეტების წარმოებისთვის იყენებენ სხვადასხვა ხის მერქნის ნარჩენებს: ნახერხი, ბურბუშელა, ნაფოტი, ქერქი. ცხრილში 2 მოცემულია სხვადასხვა ჯიშის მერქნის მახასიათებლები[3, 4, 6].

ცხრილი 2. სვადასხვა ჯიშის მერქნის მასსიათებლები.

ნიმუშის დასახელება	ფართობი, ათასი ჰა	მერქნის მარაგი, ათასი მ ³	მოცულობითი თბო-უნარიანობა, კკალ/კგ	მერქნის სიმკვრივე, კგ/დმ ³
უხა	186	17525,42	3240	0,690 - 1,03
ჭიფელი	1035	2365668,84	3000	0,620 - 0,820
ფიჭვი	200,5	112014,0	2080	0,310 - 0,760
ნაძვი	119,5	34660,85	1800	0,370 - 0,750
ჭადარი	268,0	150000,0	1600	0,390 - 0,590
ჭაბლი	46,6	10529,88	2600	0,600 - 0,720

წვდი მასალის შემავსებლად ზოგიერთ კომპოზიციებში გამოყენებული იყო თიხები, რომლებიც მრავლად არის წაროდგენილი საქართველოში [9]. ასკანის თიხების საბალანსო მარაგი 9,5 მლნ ტონას შეადგენს, გუმბრინის – 5,2 მლნ ტ. ნახაზზე 1 წარმოდგენილია ასკანის, გუმბრინის და გარეჯის თიხების ქიმიური შემადგენლობა, ხოლო ნახაზზე 2 საქართველოს ბუნებრივი რესურსების განაწილება და მარაგები.



ნახაზი 1. ასკანის, გუმბრინის და გარეჯის თიხების ქიმიური ანალიზი: 1-დედაქანი(ტუფვი); 2,3,4-ასკანის თიხა; 5-გუმბრინის თიხა; 6-გუმბრინის თიხა(ქარხნის პროდუქტი); 7-საგარეჯოს თიხა



ნახაზი 2. საქართველოს ბუნებრივი რესურსების განაწილება და მარაგები

დამზადებულია წვადი ნარჩენების კომპოზიციები 50 ნიმუშზე მეტი, გარკვეული ნაწილის ტექნიკურ-მექანიკური მახასიათებლები(დაპრესვის ტემპერატურა, წნევა, სიმკვრივე, მდგრადობა შეკუმშვის მიმართ) წარმოდგენილია ცხრილში 3.

ცხრილი 3. წვადი ნარჩენების კომპოზიციების ძირითადი მახასიათებლები

№	საწვავი ბრიკეტების კომპოზიციები	დაპრესვის		ხვედრითი წონა გ/სმ ³	მდგრადობა შეკუმშვის მიმართ
		ტემპერატურა, °C	წნევა ატმ		
1.	I კომპოზიცია	100	200	1,3561	უძლებს 10 ატმ.
2.	I კომპოზიცია	150	250	1,5250	უძლებს 10 ატმ.
3.	I ^{II} კომპოზიცია	100	250	1,7889	უძლებს 10 ატმ.
4.	I ^{IV} კომპოზიცია	100	250	1,6250	უძლებს 10 ატმ.
5.	I ^V კომპოზიცია	100	250	1,4565	უძლებს 10 ატმ.
6.	I ^{VI} კომპოზიცია	200	250	1,3900	უძლებს 10 ატმ.
7.	I ^{VII} კომპოზიცია	200	250	1,2600	უძლებს 10 ატმ.
8.	I ^{IX} კომპოზიცია	200	250	1,4400	უძლებს 10 ატმ.
9.	ხის ნარჩენი	250	250	1,2200	უძლებს 95 ატმ.
10.	II ხის ნარჩენი	100	150	0,7300	უძლებს 20 ატმ
11.	II კომპოზიცია	100	200	0,7700	უძლებს 20 ატმ
12.	II კომპოზიცია	150	150	0,7800	უძლებს 25 ატმ
13.	II ^I კომპოზიცია	200	200	0,6000	უძლებს 25 ატმ
14.	II ^I კომპოზიცია	250	250	1,1900	უძლებს 10 ატმ.
15.	III ^I კომპოზიცია	150	250	0,900	უძლებს 25 ატმ.
16.	III ^I კომპოზიცია	250	250	1,0300	უძლებს 40 ატმ.
17.	III ^{II} კომპოზიცია	150	250	1,100	უძლებს 35 ატმ.
18.	III ^{III} კომპოზიცია	200	250	1,2700	უძლებს 25 ატმ.
19.	III ^V კომპოზიცია	200	250	1,3300	უძლებს 25 ატმ
20.	III ^V კომპოზიცია	200	250	1,3100	უძლებს 25 ატმ.

ჩვენს მიერ დამზადებული ბრიკეტებიდან შეირჩა სამი ბიო და ოთხი ნახშირის კომპოზიცია, რომლებსაც სტანდარტის შესაბამისი მახასიათებლები აქვს. აირ-თხევადი ქრომატოგრაფიული ანალიზით განისაზღვრა წვის შედეგად გამოყოფილი მავნე აირების CO_x, NO_x, SO_x მაქსიმალური რაოდენობა. ცხრილში 4. მოცემულია წვის დროს გამოყოფილი მავნე აირები

ცხრილი 4. ბრიკეტული საწვავების წვის შედეგად გამოყოფილი მავნე აირები

№	ბრიკეტის დასახელება	თბოტევადობა, კკალ/კგ	გამონაბოლქვი აირები მ ³ /კგ			წვის შედეგად გამოყოფილი ენერჯია	
			SO _x	NO _x	CO _x	მჯ/კგ	კვტსთ
1.	“დსკ” ნაფქვი	3956	0,8454	0,0017	0,0038	16.56	4.60
2.	სიმინდის ნაფქვი	3868	0,8210	0,0065	0,0002	16.19	4.50
3.	ახერხი	3955	0,8379	0,0015	0,0001	16.56	4.60
4.	კომპოზიცია 1	4878	0,9409	0,0084	0,0039	20,42	5.67
5.	კომპოზიცია 2	5570	0,9982	0,0068	0,0041	23,32	6.48
6.	კომპოზიცია 3	5355	0,9769	0,0169	0,0084	22.42	6.23
7.	კომპოზიცია 4	5321	0,9698	0,0170	0,0077	22.28	6.19

განისაზღვრა წვადი ნედლეულის, ბიო და შერეული ბრიკეტების ფიზიკურ-ქიმიური, ტექნიკურ-მექანიკური მახასიათებლები და ჩატარდა მათი შედარებითი დახასიათება, რომლის მონაცემები წარმოდგენილია ცხრილში 5. დადგინდა, რომ სიმინდისა და ნახერხის ბრიკეტები, რომელთა მონაცემები სტანდარტის შესაბამისია, იწვის კვამლის გარეშე და გარემოზე ნაკლებ უარყოფით გავლენას ახდენს, ხოლო წვის შედეგად წარმოქმნილი ნარჩენი კალიუმის შემცველი სასუქია. ბრიკეტების წვის დროს გამოყოფილი მავნე აირების შესწავლით განსაზღვრულია ეკოლოგიური ეფექტი. წვის შედეგად მიღებული ემისიები (CO_x, SO_x, NO_x) 1 კგ პროდუქტიაზე დამოკიდებულია ნედლეულში შესაბამისი ელემენტების (C,S,N) რაოდენობასა და ოქსიდებს შორის შიდა გადანაწილებაზე წვის პროცესში.

ცხრილი 5. წვადი ნედლეულის, ბიო და შერეული ბრიკეტების შედარებითი დახასიათება

წვადი ნედლეული და ბრიკეტები	სიმკვრივე, გ/სმ ³	ტენია-ნობა, %	ნაცრია-ნობა, %	მდგრა-ღობა, კგ/სმ ²	გამონაბოლქვი აირები, მ ³ /კგ			წვის შედეგად გამოყოფილი ენერგია	
					CO _x	NO _x	SO _x	მჯ/კგ	კვტსთ
ნედლეული									
ტყეხულის ქვანახშირის ნარჩენი	1,57	4,7	29,0	–	0,9292	0,0181	0,0072	20.24	5.62
უდრონი	0,95	0	7,78	–	1,4057	0,0063	0,0188	35.44	9.84
პოლიეთილენი	0,91	0	0	-	1,5990	0	0	44.00	12.22
ბრიკეტები									
“დსკ” ნაფქვი	1,26	6,5	1,61	95	0,8454	0,0017	0,0038	16.56	4.60
სიმინდის ნაფქვი	1,41	3,00	5,1	60	0,8210	0,0065	0,0002	16.19	4.50
ნახერხი	1,28	8,10	1,17	95	0,8379	0,0015	0,0001	16.56	4.60
კომპოზიცია 1	1,30	5,88	12,46	30	0,9409	0,0084	0,0039	20,42	5.67
კომპოზიცია 2	1,23	5,05	10,06	25	0,9982	0,0068	0,0041	23,32	6.48
კომპოზიცია 3	1,40	2,47	26,87	18	0,9769	0,0169	0,0084	22.42	6.23
კომპოზიცია 4	1,34	2,46	27,22	15	0,9698	0,0170	0,0077	22.28	6.19

*დაპრესვის პირობები: ტემპერატურა 100-250°C; წნევა - 250 კგ/სმ²

ნახშირის შემცველი კომპოზიციები თვით ნედლეულთან და ბიო ბრიკეტებთან შედარებით გამოირჩევა მეტი თბოტევადობით (4900-5600 კკალ/კგ) და სამრეწველო დანიშნულებით. ამავე დროს წვის შედეგად გამოყოფილი მავნე გამონაბოლქვი აირები სტანდარტებთან შესაბამისობაშია. მდგრადობა დამოკიდებულია დაწნევის პირობებზე: 250°C ტემპერატურისა და 250ატმ წნევის პირობებში მდგრადობა შეკუმშვაზე 30ატმ, ხოლო 300°C ტემპერატურისა და 350ატმ წნევაზე – 45ატმ აღწევს. ეკოლოგიური ეფექტის შესაფასებლად გაანგარიშებულია მავნე გამონაბოლქვი აირები (მ³/კგ, მ³/კკალ, მჯ/კგ, მპ/კვტსთ) მონაცემები წარმოდგენილია ცხრილებში 6.

ქვეყანაში არსებული მეორადი ნედლეულის გამოყენებით შესაძლებელია ალტერნატიული ბრიკეტული საწვავის დამზადება, რომლის წვის შედეგად მიღებული დამატებითი თბური ენერგია მოგვცემს ენერგორესურსების დაზოგვის საშუალებას. ეს ბრიკეტები შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც საყოფაცხოვრებო (თუჯის ღუმელები, ბუხარი), სახლების ავტონომიური საქვებების, სათბურების, ფერმების, საავადმყოფოების, სამგზავრო მატარებლების გათბობისთვის, ისე მცირე სამრეწველო წარმოებებსა და მცირე ენერგეტიკაში. ჩვენს მიერ დამზადებული სიმინდის ბრიკეტის წვის დროს გამოყოფილი ენერგია ექვივალენტური იქნება (თვითღირებულების გათვალისწინებით - 161 ლარი/ტ წარმოების ამოქმედების შემთხვევაში) 1805,3 კვტ-სთ/ტ დაზოგილი ელექტროენერჯის წელიწადში. ამასთანავე შემცირდება გარემოს ეკოლოგიური დატვირთვა.

ცხრილი 6. წვადი ნედლეულის და ბრიკეტების წვის შედეგად მიღებული ეკოლოგიური ეფექტი

წვადი ნედლეულის და ბრიკეტების დასახელება	თბოტევადობა, მჯ/კგ	გამონაბოლქვი აირები, მ ³ /კგ			გამონაბოლქვი აირები, მ ³ /კვტ-სთ.10 ⁻³		
		CO _x	NO _x	SO _x	CO _x	NO _x	SO _x
ნედლეული							
ტყიბულის ქვანახშირის ნარჩენი	20,24	0,9292	0,0181	0,0073	165,34	3,2206	1,2930
უდრონი	35,44	1,4057	0,0063	0,0188	142,85	0,6412	1,9105
პოლიეთილენი	44,0	1,5990	0	0	130,85	0	0
ბრიკეტები							
“დსპ” ნაფქვის	3956	0,845	0,0017	0,0038	183,78	0,3695	0,8260
სიმინდის ნაფქვი	3868	0,821	0,0065	0,0002	182,44	1,4444	0,0444
ნახერხი	3955	0,838	0,0015	0,0001	182,21	0,3260	0,0304
კომპოზიცია 1	4878	0,940	0,0084	0,0039	165,94	1,4814	0,6878
კომპოზიცია 2	5570	0,998	0,0068	0,0041	154,04	1,0493	0,6373
კომპოზიცია 3	5355	0,976	0,0169	0,0084	156,80	2,7126	1,3483
კომპოზიცია 4	5321	0,969	0,0170	0,0077	156,67	2,7512	1,2439

ამრიგად, ჩვენს მიერ საბრიკეტე მასალად პირველად იყო გამოყენებული სიმინდის ფესვების და „დსპ“-ს ნაფქვი, ასევე პოლიეთილენი შემკვრელ მასალად შერეულ ბრიკეტებში. კვლევის დროს გამოყენებული იყო მხოლოდ ადგილობრივი მეორადი ნედლეული, ლაბორატორიულ პირობებში დამზადებული საწვავი ბრიკეტების ნიმუშები სტანდარტული მაღალკალორიული და ეკოლოგიურად სუფთა იაფი პროდუქტია, რომლის წვის შედეგად მიღებული დამატებითი თბური ენერგია საწარმოო მასშტაბის პირობებში ნაწილობრივ დაზოგავს ტრადიციულ ენერგორესურსებს და უზრუნველყოფს გარემოს ეკოლოგიურ ეფექტს.

ლიტერატურა — REFERENCES — ЛИТЕРАТУРА

1. ეთოფურია, ნ.ხეცურიანი, ს.შენგელია. ბრიკეტული საწვავი. თბური ენერჯის ალტერნატიული ნედლეული. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2010,ტ.10, № 6, გვ.186-191.
2. ეთოფურია, ნ.ხეცურიანი, ზ.გონგლიაშვილი, ე.უშარაული, ქ.გოდერძიშვილი, ი.მჭედლიშვილი, ზ.მოლოდინაშვილი, მ.ჩხაიძე. საქართველოს მეორადი ენერგეტიკული ნედლეულიდან წვადი ბრიკეტების მიღების პერსპექტივები. პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის შრომები. თბილისი, 2013, გვ.71-77.
3. საქართველოში ენერგეტიკის არატრადიციული წყაროების გამოყენების განვითარების შესახებ. საქართველოს პრეზიდენტის ბრძანებულება № 120. 1998 წლის 3 მარტი, თბილისი.
4. БИОЭНЕРГЕТИКА: мировой опыт и прогноз развития. Научный обзор. Москва 2007 г.
5. ეთოფურია, ნ.ხეცურიანი, ზ.გონგლიაშვილი, ე.უშარაული, ქ.გოდერძიშვილი, ი.მჭედლიშვილი, ზ.მოლოდინაშვილი, მ.ჩხაიძე. ადგილობრივი ნედლეულის ბაზაზე საბრიკეტე კომპოზიციების შემუშავება, საცდელი ბრიკეტების დამზადება, მათი ზოგიერთი მახასიათებლის შესწავლა. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2014, №2-3, ტ40, გვ.217-221.
6. ადმინისტრაციული ერთეულის ავტონომიური ენერგოუზრუნველყოფა. აღმოსავლეთის პარტნიორობის სამოქალაქო საზოგადოების ფორუმი “საქართველოს ეროვნული პლატფორმა”. 2011, 12გვ.
7. В.Г.Цицишвили, Э.Н.Топурия, Н.Т.Хецуриани. Получение топливных брикетов из углеродсодержащих отходов сырьевых ресурсов Грузии. Восьмая Бакинская международная

Мамедалиевская конференция по нефтехимии «Нефтехимия 21-го века». Баку, 3-6 октября 2012 г., с.329-330.

8. Б.Н.Гуджеджиани, Б.К.Чичуа, Г.Д.Петровский и др. Атлас углей Кавказа. Москва, 1961, 158с.
9. А.Дзидзигури. Энергетические ресурсы Грузии и проблемы их рационального использования. Тбилиси, “Мецниереба”, 1992, 200с.
10. Вопросы геологии и технологии, полезных ископаемых Кавказа, Юбилейный сборник трудов. Тбилиси, “Сабчота Сакартвело”, 1979, 318с.

CHARACTERISTICS OF COMBUSTIBLE BRIQUETTES OBTAINED FROM THE WASTE RAW MATERIALS OF GEORGIA

N.Khetsuriani, E.Topuria, E.Usharauli, Z.Gongliashvili, K.Goderdzishvili, Z Molodinashvili, I.Mchedlishvili, M.Chkhaidze, V.Tsitsishvili

*Shota Rustaveli National Science Foundation
TSU, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

SUMMARY

By processing of the existing in Georgia fuel waste raw materials up to 50 combustible briquettes of bio and compound composition are prepared. The characteristics of both raw materials and briquettes are determined, on the basis of which conclusions about their suitability and compliance with standards are made. During manufacturing of briquettes crushed roots of corn, crushed chipboard, and polyethylene as a binder are used for the first time. Amount of energy obtained during combustion of briquettes and ecological effect of environment protection are determined.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРЮЧИХ БРИКЕТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ ГРУЗИИ

Н.Т.Хецуриани, Э.Н.Топурия, З.Г.Гонглиашвили, Э.А.Ушараули, К.Г.Годердзишвили, З.Ф.Молодинашвили, И.Дж.Мчедлишвили, М.Н.Чхаидзе, В.Г.Цицишвили

*Национальный Научный Фонд им.Шота Руставели
ТГУ, Институт физической и органической химии Петрэ Меликишвили*

РЕЗЮМЕ

Посредством переработки имеющихся на территории Грузии отходов топливного сырья изготовлены до 50 горючих брикетов био- и смешанной композиции. Определены характеристики, как исходных материалов, так и брикетов, на основании чего сделаны выводы об их пригодности и соответствии стандартным нормам. Для изготовления брикетов впервые использованы измельченные корни кукурузы, ДСП, а в качестве связующего вещества – полиэтилен. Определены количество энергии, полученной в результате горения брикетов, и экологический эффект защиты окружающей среды.

PHARMACOCHEMISTRY

FLAVONOID GLYCOSIDES FROM THE LEAVES OF *Tribulus Terrestris*
GROWING IN GEORGIA

Vazha Nebieridze

*Tbilisi State Medical University, Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochimistry
St. Andrew the first-called Georgian University of the patriarchate of Georgia*

Three flavonoid glycosides have been isolated from the leaves of *Tribulus terrestris*, growing in Georgia. One from them new organic substances characterized as quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranosyl 7-O- β -D-glucopyranoside. The structure has been established by using physical-chemical methods including one- (^1H - ^{13}C , 1D-TOCSY) and two-dimensional (COSY, HSQC, HMBC) NMR and mass- spectroscopy (HR-ESI-MS).

1. Introduction

The genus *Tribulus* L. (Zygophyllaceae) consists of 20 species in Georgia and other countries [1,2]. The whole plant is used in the folk medicine against various diseases such as cardiac, urinary troubles and stones in the bladder, as a diuretic, aphrodisiac [3,4].

At the end of the 1960, at the Institute of Pharmacochimistry of the Georgian Academy of Sciences, the presence of steroidal glycosides – diosgenin derivatives in the *Tribulus terrestris* was revealed for the first time [5]. On the basis of steroid glycosides of the *Tribulus terrestris*, there is produced preparation “*Tribusponin*” for treatment and prevention of atherosclerosis and as a nonhormonal anabolic agent. Pharmacological tests and clinical trials showed the following: *Tribusponin* promotes a decrease in the blood cholesterol content and an increase in the lecithin/cholesterol factor, reduces the index of phospholipids and lipoproteids, decreases lipopexia in the aorta, myocardium and liver, controls blood tension, and exhibits vasodilating and anticoagulant properties [6,7]. Commercial production and wide application of *Tribusponin* was permitted by the order of the Ministry of Public Health of the USSR. It was registered at the Ministry of Public Health of the Russian Federation and at the Ministry of Public Health of Georgia. The natural herbal medicine named “*Atherosponin*” has been developed with the action as *Tribusponin* is recommended as a biologically active food additive [8].

The species is reported together with steroidal saponins, to contain flavonoids. By high-performance liquid chromatography analysis in four *Tribulus* species leaf extracts was detected following flavonoids: caffeoyl derivatives, isorhamnetin, quercetin and kaempferol glycosides, mainly are quercetin glycosides. Also, two known flavonoid glycosides were isolated from the fruits of *Tribulus terrestris* [9-10].

Therefore, depth study of *Tribulus* L. medicinal ingredients and flavonoids can provide the basis for further development and utilization. In this study leaf flavonoids of *Tribulus terrestris* L. aqueous-ethanolic extract are reported.

2. Results and Discussion

The leaves of *Tribulus terrestris* (1 kg) were extracted with MeOH 75% twice at room temperature and once at 60°C. After evaporation of alcohol the residue was dissolved in water and was purified with chloroform. Then the water extract was passed through a porous-polymer polystyrene resin (Diaion HP-20) column, and the 35% MeOH-eluted fraction was subjected to silica gel column (CC) and HPLC chromatography giving compounds 1–3. Compounds 1 and 2 were identified as quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranoside and quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-galactopyranoside [11], by comparing their physical and spectroscopic data with the literature ones. Below is given the results of determination of structure of compound 3.

The molecular formula of 3 was determined to be $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{21}$ by analysis of its HR-ESI-MS spectrum (m/z calcd. for $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{O}_{21}\text{Na}$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), 795.1248, found: 795.131); this corresponds to a three glycosidic derivative of quercetin. The ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of 3 (Table 1) were similar to those of quercetin 3-O-rutinobioside. The ^1H NMR spectrum showed three anomeric protons δ 5.17 (1H, d, H-1” Glc I, $J=7.8$

Hz), 5.08 (1H, d, H-1''' Glc II, $J=7.8$ Hz) and 4.50 (1H, d, H-1''' Rha, $J=1.8$ Hz). Substitutions at the 3-O and 7-O positions of quercetin was confirmed by the HMBC correlations between the anomeric proton H-1''' (δ 5.17) of glucose and the carbon (δ 135.1) of C-3, the anomeric proton H-1''' (δ 5.08) of glucose and the carbon (δ 162.8) of C-7 (Fig. 2). This substitution was also confirmed in the ^1H NMR spectrum, a large downfield shift of the quercetin 6 and 8 protons δ 6.50 and 6.77, respectively. In the ^{13}C NMR spectrum, a large downfield shift of the glucose C-6'' carbon ($\Delta\delta$ 6.5) was observed, suggesting an interglycosidic linkage at this position. This was corroborated by the HMBC correlation between the anomeric proton H-1''' (δ 4.50) of the terminal rhamnose residue and a carbon (δ 68.7) assigned to C-6'' of the glucose residue. It was further confirmed by the HMBC correlation between the glucose H-6'' proton (δ 3.81-3.37) and the C'''-1 carbon of the rhamnose (δ 102.6) (Fig. 2). Further, the β - and α -configuration of glucosyl and rhamnosyl residue, respectively, was deduced from the large coupling constants (7.8 and 1.8 Hz) at the anomeric position in the ^1H NMR spectra (Table 1). Thus, compound **3** was identified as quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranosyl 7-O- β -D-glucopyranoside (Fig. 1.), never reported before in literature.

Table 1. ^{13}C - and ^1H -NMR (CD_3OD , 600 MHz) data of compound **3**. δ in ppm, J in Hz.

N	3				
	δ_{C}	δ_{H}	N	δ_{C}	δ_{H}
2	158.2		Rha		
3	135.1		1'''	102.6	4.50 (d, $J=1.8$)
4	179.4		2'''	72.5	3.62 (dd, $J=3.5, 2.0$)
5	161.0		3'''	72.4	3.52 (dd, $J=9.5, 3.5$)
6	99.2	6.50 (d, $J=1.8$)	4'''	74.0	3.26 (m)
7	162.8		5'''	69.9	3.47 (m)
8	95.1	6.77 (d, $J=1.8$)	6'''	18.0	1.11 (d, $J=6.3$)
9	157.4		Glc		
10	105.9		1''''	102.3	5.08 (d, $J=7.8$)
1'	126.0		2''''	74.6	3.58(dd, $J=9.0, 7.5$)
2'	117.4	7.68 (d, $J=2.0$)	3''''	77.4	3.53(dd, $J=9.0, 9.0$)
3'	146.0		4''''	71.1	3.44(dd, $J=9.0, 9.0$)
4'	149.9		5''''	78.3	3.48(ddd, $J=9.0, 4.5, 2.0$)
5'	116.2	6.89 (d, $J=8.0$)	6''''	62.3	3.88(dd, $J=12.0, 2.0$)
6'	123.4	7.64 (dd, $J=8.0, 2.0$)			3.68 (dd, $J=12.0, 2.0$)
Glc I					
1''	104.7	5.17 (d, $J=7.8$)			
2''	75.9	3.30 (m)			
3''	77.4	3.45 (m)			
4''	71.6	3.41 (m)			
5''	78.3	3.30 (m)			
6''	68.7	3.81-3.37 (each m)			

3. Materials and Methods

3.1. Plant material

The leaves of *Tribulus terrestris* were collected in September 2012 in the eastern of Georgia (Marneuli). The samples of *T. terrestris* were identified by Dr. Jemal Aneli, Department of Pharmacobotany, Institute of Pharmacochemistry, Tbilisi, Georgia.

3.2. Extraction and isolation

1 kg of powdered leaves of *Tribulus terrestris* was extracted by shaking with MeOH 75% (5 L) for one hour twice at room temperature and once at 60°C. The collected extracts were dried under reduced pressure (150 g). The dried extract was purified with chloroform (20:1) and once again was dried under vacuum (130 g). Part of the extract (100 g) was passed through *Diaion HP-20* and eluted with a water/methanol gradient system (10:0 to 0:10) yielding 3 fractions – 35% (2.2 g), 80% (18.9 g) and 100% (0.6 g). Part of 35% methanol fraction (2 g) was then separated by CC on silica gel material and eluted with

the solvent system $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (26:14:3). The fractions 40-52 (0.2 g) were then separated by HPLC using solvent gradient system $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ (A/B) as following: 0 min – 10% B, 20 min – 40% B, 30 min – 100% B. This approach resulted in the isolation of 3 individual flavonoid glycosides in the yield - **1** (8 mg), **2** (6 mg), **3** (6 mg).

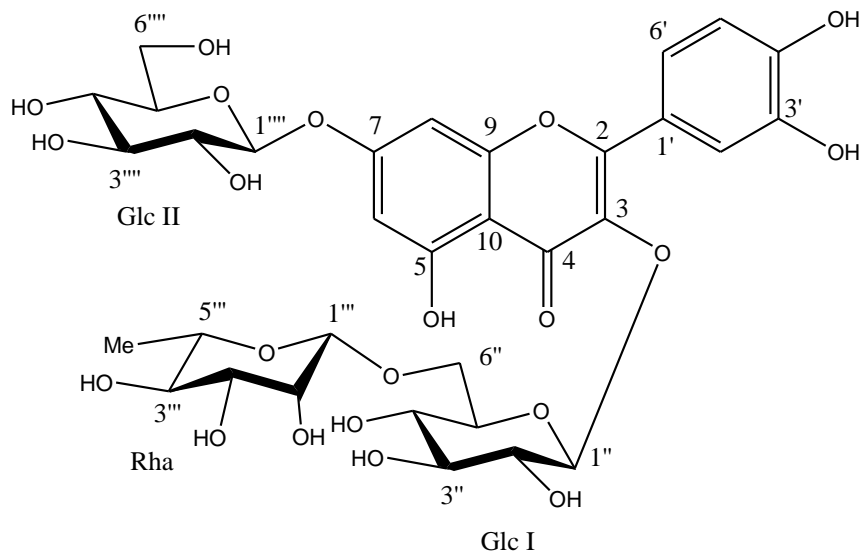


Fig.1. Structure of compounds **3** isolated from *Tribulus terrestris* leaves

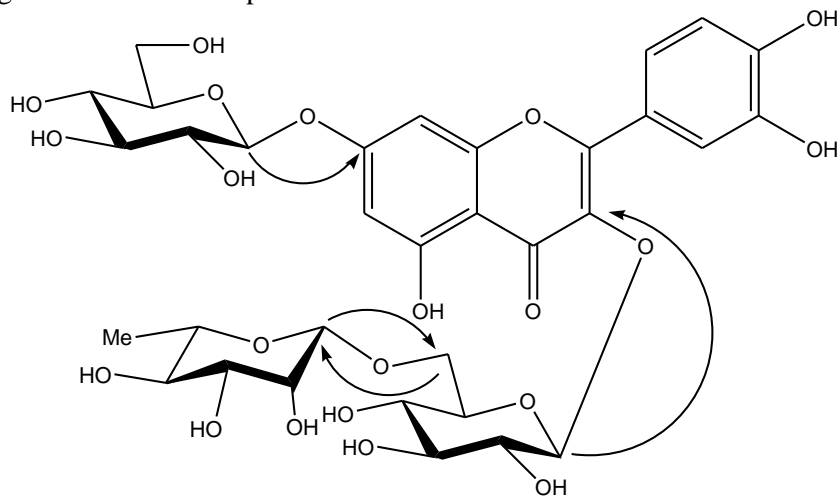


Fig.2. Key HMBC correlations of compound **3**

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. M.N.El-hadidi.Taeckholmia, 1978, 9, 59-66
2. M.Varghese, S.Yadav, J.Thomas. Saudi Journal of Biological Sciences, 2006, 13(1), 7-12
3. Y.X.Xu, H.S.Chen, H.Q.Liang, Z.B.Gu, W.Y.Lui, W.N.Leung, T.J.Li. Planta Medica, 2000, 66 (6), 545-550
4. M.Akram, H.M.Asif, N.Akhtar et al. J. Medical Plants Research, 2011, 5, 16, 3601-3605
5. T.N.Kachukhashvili. Meditsinskaya Promyshlenost SSSR, 1965, 3, 46-48
6. E.P.Kemertelidze, T.A.Pkheidze, T.N.Kachukhashvili, R.S.Umikashvili et al, Pharm. Chem. J., 1982, 1, 119-122; USSR Patents No. 56744, 1969
7. E.P.Kemertelidze, T.A.Pkheidze. Steroid Compounds of some Plants Growing in Georgia. Tbilisi, 1999,183 p.

8. E.Kemertelidze, M.Benidze, A.Skhirtladze. Bulletin of the Georgian National Academy of Sciences, 2013, 7(3), 100-104
9. A.Louveau, M.Jay, O.Taleb, M.L.Hadi, G.Roux. Journal of Chemical Ecology, 1998, 24 (9), 1465-1481
10. L.Su, S.G.Feng, L.Qiao, Y.Z.Zhou, R.P.Yang, Y.H.Pei. Journal of Asian Natural Products Research, 2009, 11 (1), 38-43
11. J.B.Harborne. The Flavonoids: Advance in Research, Chapman and Hall, New York. 1994, 676 p.

საქართველოს მოზარდი კუროსთავის ფოთლების ფლავონოიდური გლიკოზიდები
ვაჟა ნებიერიძე

თსუ იოველ ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი
საქართველოს საპატრიარქოს წმიდა ანდრია პირველწოდებულის სახელობის ქართული
უნივერსიტეტი
რეზიუმე

საქართველოში მოზარდი *Tribulus terrestris* - კუროსთავის ფოთლებიდან გამოყოფილია სამი ფლავონოიდური გლიკოზიდი. მათ შორის ერთი ახალი ორგანული ნივთიერებაა, რომელიც დახასიათებულია, როგორც ქვერცეტინ 3-O- α -L-რამნოპირანოზილ-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-გლუკოპირანოზილ-7-O- β -D-გლუკოპირანოზიდი. ნივთიერების სტრუქტურა დადგენილია თანამედროვე ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდების, მათ შორის ერთ - (^1H - ^{13}C , 1D-TOCSY) და ორგანომილებიანი (COSY, HSQC, HMBC) ბირთვულ-მაგნიტურ რეზონანსული და მას-სპექტრების (HR-ESI-MS) გამოყენებით.

FLAVONOID GLYCOSIDES FROM THE LEAVES OF *Tribulus terrestris* GROWING IN
GEORGIA

Vazha Nebieridze

Tbilisi State Medical University, Iovel Kutateladze Institute of Pharmacochemistry
St. Andrew the first-called Georgian University of the patriarchate of Georgia

SUMMARY

Three flavonoid glycosides have been isolated from the leaves of *Tribulus terrestris*, growing in Georgia. One from them new organic substances characterized as quercetin 3-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-glucopyranosyl 7-O- β -D-glucopyranoside. The structure has been established by using physical-chemical methods including one- (^1H - ^{13}C , 1D-TOCSY) and two-dimensional (COSY, HSQC, HMBC) NMR and mass- spectroscopy (HR-ESI-MS).

ФЛАВОНОИДНЫЕ ГЛИКОЗИДЫ ЛИСТЬЕВ ЯКОРЦЕВ СТЕЛЮЩИХСЯ,
ПРОИЗРАСТАЮЩИХ В ГРУЗИИ

Важа Небиеридзе

Институт фармакохимии И. Г. Кутателадзе ТГМУ
Грузинский Университет патриархата Грузии им. Андрея первозванного

РЕЗЮМЕ

Из листьев, произрастающих в Грузии *Tribulus terrestris* L. - якорцев стелющиеся выделены три флавоноидных гликозида. Среди них одно новое органическое соединение охарактеризованное как кверцетин-3-O- α -L-рамнопиранозил-(1 \rightarrow 6)-O- β -D-глюкопиранозил-7-O- β -D-глюкопиранозид. Структура вещества установлено современными физико-химическими методами: одним- (^1H - ^{13}C , 1D-TOCSY) и двухмерным (COSY, HSQC, HMBC) ядерно-магнитным резонансом и масс-спектрометрией (HR-ESI-MS).

**РАСТЕНИЯ СЕМЕЙСТВА *LEGUMINOSAE* L. ФЛОРЫ ГРУЗИИ -
ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ
ФЛАВОНОИДОВ**

М.Д.Алания, К.Г.Шалашвили, Т.Г.Сагарейшвили, М.Г.Сутиашвили, Н.Ш. Кавтарадзе

Институт Фармакохимии им. И. Кутателадзе, Тбилисского Государственного Медицинского Университета

Выявление природных ресурсов и биологически активных веществ с целью дальнейшего их использования в медицине является одним из основных направлений фитохимии.

С 50-ых годов прошлого столетия в Институте фармакохимии ведутся работы по изучению растений флоры Грузии, собранных фармакоботаническими экспедициями [1]. Среди изученных растений особо выделялись представители семейства Leguminosae. Виды этого семейства являются значительными хозяйственными культурами, как ценные кормовые растения. В народной медицине они употребляются при разных заболеваниях. Настоящая статья посвящается химическому изучению представителей 8 родов - *Cercis*, *Galega*, *Hedysarum*, *Melilotus*, *Phaseolus*, *Trifolium*, *Oxytropis* и *Robinia*.

Воздушно-сухие измельченные надземные части растений экстрагировали 80%-ным этиловым спиртом. Водную часть, оставшуюся после удаления спирта, очищали хлороформом от липофильных веществ. Из очищенной водной жидкости некоторых объектов выкристаллизовались индивидуальные флавоноиды. Так были выделены мирицитрин, мангиферин и изомангиферин (табл.1). После отделения кристаллов оставшуюся водную жидкость извлекали этилацетатом; экстрагент отгоняли, остаток высушивали и получали суммы фенольных соединений. Выделение индивидуальных компонентов из этилацетатной и водной части осуществляли колоночным хроматографированием на силикагеле марки *Kieselgel-60*, полиамиде и сефадексе LH-20. В результате из 12 растений были изолированы 28 соединений с 19 разными структурами, которые отнесены к флавонам, флавонолам, ксантонам и изофлавонам.

Идентификацию выделенных соединений осуществляли изучением физико-химических свойств, как самих веществ, так продуктов их химического превращения, ВЖХ анализом, а также методами ИК-, УФ-, ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии.

Химическое строение выделенных флавоноидов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, среди изученных растений род *Hedysarum* выделяется содержанием ксантонов, которые обладают капиляроукрепляющим действием [2].

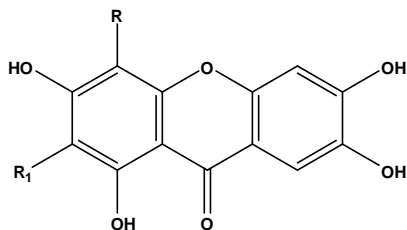
Роды *Oxytropis*, *Melilotus*, *Galega* и *Phaseolus* синтезируют в основном производные кемпферола [3,4]; а *Oxytropis pallassii* Pers. и *Melilotus officinalis* L. -триозид кемпферола - робинин (до 0.5 %) - активный ингредиент гипозотемического и диуретического препарата «Фларонин». Эти растения рекомендованы в качестве дополнительного сырья для получения данного гликозида.

В последнее время исследованиями ботаников *Oxytropis pallassii* Pers. (остролодочник палласа) на основе внешних примет отнесен к роду *Astragalus* под названием *Astragalus lanatus* Pall. Такое отнесение кажется справедливым, так как оно подкреплено содержанием в нем производных кемпферола, особенно робинина, как характерного признака для астрагалов [5, 6].

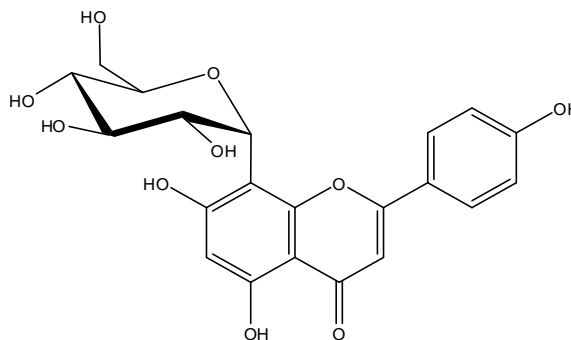
Сумма фенольных соединений надземных органов *Galega orientalis* L. имеет гипогликемическую активность; растение входит в состав антидиабетических сборов [4]; аналогичным действием обладает сумма фенольных соединений *Phaseolus vulgaris* L. [7]. *Galega orientalis* L. и *Phaseolus vulgaris* L. могут быть сырьем препарата с гипогликемическим действием в виде пищевой добавки. Общими в этих видах являются полифенолы, сапонины, аминокислоты, микроэлементы. Возможно, гипогликемическая активность обусловлено присутствием этих соединений, или же комплексным эффектом веществ в сумме по направленным механизмом действия.

Таблица 1. Флавоноиды некоторых растений сем. Leguminosae флоры Грузии

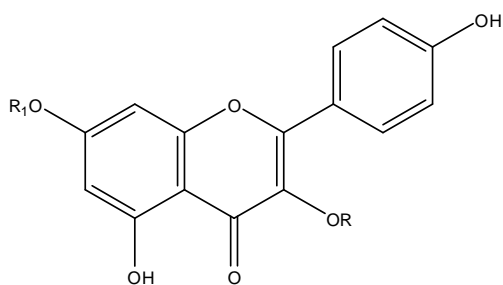
№	Растение	Выделенные вещества	Агликоны
1	<i>Cercis Canadensis</i> L.	Мирицитрин (мирицетин-3-О-рамнозид)	Мирицетин
2	<i>Cercis siliquastrum</i> L.	Мирицитрин	Мирицетин
3	<i>Galega orientalis</i> L.	Цианидин Кемпферол Афзелин (кемпферол-3-О-рамнозид)	Цианидин Кемпферол
4	<i>Hedysarum caucasicum</i> M.B.	Мангиферин Изомангиферин	1,3,6,7-тетрагидроксиксантон
5	<i>Hedysarum sericeum</i> M.B.	Мангиферин, Изомангиферин	1,3,6,7-тетрагидроксиксантон
6	<i>Melilotus officinalis</i> L.	Робинин (кемпферол-3-О-робинобиозил, 7-О- α -L-рамнопиранозид) Кемпферол-3-О-галакто-глюко-арабо-рамнозид	Кемпферол
7	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.	Кверцетин Рутин (кверцетин-3-О- β -D-рутинозид)	Кверцетин
8	<i>Oxytropis pallassii</i> Pers.	Робинин	Кемпферол
9	<i>Trifolium hybridum</i> L.	Биоханин А Кверцетин Изокверцитрин (кверцетин-3-О- β -D-глюкопиранозид) Популнин (кемпферол-7-О-глюкозид) Биоханин А-7-О- β -D-глюкопиранозид Формонетин	Биоханин А Кверцетин Кемпферол Формонетин
10	<i>Trifolium arvense</i> L.	Кверцетин Гиперин (кверцетин-3-О-галактозид) Изокверцитрин	Кверцетин
11	<i>Trifolium trichocephalum</i> Vieb.	Лютеолин Дракоцефалозид (лютеолин-3'-О- β -D-глюкопиранозид) Цинарозид (лютеолин-7-О- β -D-глюкопиранозид) Биоханин А-7-О- β -D-глюкопиранозид	Лютеолин Биоханин А
12	<i>Robinia pseudacacia</i> L.	Робинин	Кемпферол



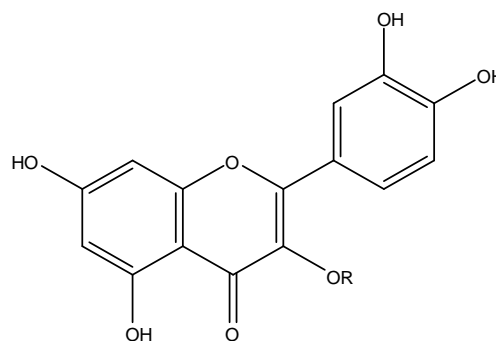
Мангиферин R = H; R₁ = Glcp
Изомангиферин R = Glcp; R₁ = H



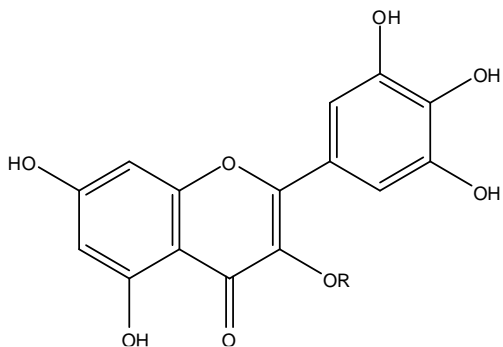
Витексин



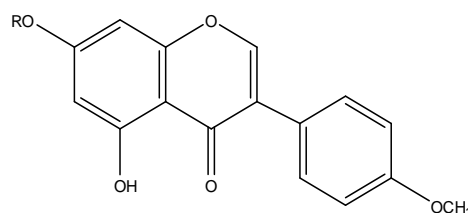
Кемпферол R = R₁ = H
Афзелин R = Rhap; R₁ = H
Робинин R = Robinobiose; R₁ = Rhap
Астрагалин R = Glcp; R₁ = H
Никотифлорин R = Rutinose; R₁ = H



Кверцетин R = H
Кверцитрин R = Glcp
Рутин R = Rutinose



Мирицитрин R = Rhap



Биоханин А R = H
Биоханин А-7-О-глюкозид R = Glcp

Cercis siliquastrum L. оказался богатым источником мирицитрина (2%) [8], который обладает холеретическим эффектом. Следует продолжить работу по созданию на его основе лечебного препарата аналогичного действия.

Гиперин из *Trifolium arvense* L. обладает антиазотемическим и диуретическим активностями; для суммы флавоноидов содержащий кверцетин, изокверцитрин, популин, биоханин-А-7-глюкозид и формонетин из *Trifolium hybridum* L. установлено гонадотропинстимулирующая активность. Суммарный препарат флавоноидов из *Trifolium trichocephalum* Bieb., состоящий из лутеолина, цинарозида и дракоцефалозида в эксперименте на животных проявляет спазмолитический эффект [9, 10].

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. К.Г.Шалашвили, М.Г.Сутиашвили, Т.Г.Сагареишвили, Н.Ш.Кавтарадзе, Дж.Н.Анели, М.В.Чурадзе, М.Д.Алания. Предварительное исследование некоторых растений произрастающих в Грузии на содержание биологически активных соединений. Известия национальной научной академии Грузии, серия химическая, 2014, т. 40, №2-3, 202-207.
2. М.Д. Алания, М.Д. Флавоноиды *Hedysarum sericeum* и *Hedysarum caucasicum*. Химия природ. соедин., 1983, № 5, p.646.
3. М.Г. Сутиашвили, М.Г., М.Д. Алания. Флавоноиды *Melilotus officinalis*. Химия природ. соедин., 1999, № 5, p.673-674.
4. Т.Г. Сагареишвили, М.Д. Алания. Компоненты *Galega orientalis*, Изв. АН ГССР, сер. Химическая, 1992, 18, 1, 78-79.
5. <http://www.plantarium.ru/page/view/item/26458.html>
6. М.Д.Алания, Э.П.Кемертелидзе, Н.Ф.Комиссаренко. Флавоноиды некоторых видов *Astragalus L.* флоры Грузии. «Мецниереба», Тбилиси, 2002, 152 с.
7. М.А.Альтшуль, М.Д.Алания. β-ситостерин и флавоноиды из стручков *Phaseolus vulgaris*. Химия природ. соедин., 1983, 2, 238.
8. Т.Г. Сагареишвили, М.Д. Алания. Фенольные соединения *Cercis siliquastrum*, *C. canadensis* и *Fraxinus ornus*. Изв. АН ГССР, сер. химическая, 1990, 16, 2, 155-156.
9. K.G. Shalashvili. Biological active flavonoids from *Trifolium* of the Georgian flora. Polyphenols, Sournes international conference, Plovdiv – Bulgaria, 1984, A-26.
10. К.Г. Шалашвили, Э.П. Кемертелидзе. Флавоноиды клеверов – *Trifolium* флоры Грузии. Известия АН ГССР, сер. биологическая, 1985, т.11, №6, с. 388-392.

საქართველოს ფლორის პარკოსანთა (*LEGUMINOSAE L.*) ოჯახის მცენარეები -
ბიოლოგიურად აქტიური ფლავონოიდების წყარო

მერი ალანია, ქეთევან შალაშვილი, თამარ სალარეიშვილი, მარინა სუთიაშვილი, ნანა ქავთარაძე
თბილისის სახელმწიფო სამედიცინო უნივერსიტეტის ი. ქუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესწავლილია საქართველოს ფლორის პარკოსანთა ოჯახის *Cercis*, *Galega*, *Hedysarum*, *Melilotus*, *Phaseolus*, *Trifolium*, *Oxytropis* და *Robinia* გვარების ზოგიერთი სახეობის მიწისზედა ნაწილების პოლიფენოლური ნაერთები. გამოყოფილია და იდენტიფიცირებულია 28 ინდივიდუალური ნივთიერება 19 განსხვავებული სტრუქტურით. მიღებული ნაერთები მიეკუთვნება ანთოციანებს, ფლავონოლებს, ფლავონებს, იზოფლავონებს და ქსანთონებს. დადგენილია ზოგიერთი სახეობიდან გამოყოფილი ინდივიდუალური ნივთიერებების და ჯამური პრეპარატების ბიოლოგიური აქტიობა.

PLANTS OF THE FAMILY *LEGUMINOSAE L.* OF GEORGIAN FLORA AS POTENTIAL
SOURCES OF BIOLOGICALLY ACTIVE FLAVONOIDS

M Alania, K.Shalashvili, T.Sagareishvili, M.Sutiashvili, N.Kavtaradze

I. Kutateladze Institute of Pharmacochimistry of Tbilisi State Medical University

SUMMARY

The polyphenolic compounds of some species of genus *Cercis*, *Galega*, *Hedysarum*, *Melilotus*, *Phaseolus*, *Trifolium*, *Oxytropis* and *Robinia* were studied from the Georgian flora. 28 individual compounds with 19 various structures were isolated and identified. The isolated substances are represented by anthocyanes, flavonols, flavones, isoflavones and by xanthenes. The biological activities of some individual compounds and crude extracts were established.

ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებები

მანდარინის (Citrus Unshiu) კანიდან ეთერზეთების, კაროტინოიდების და ბიოფლავანოიდების სუპერკრიტიკული ფლუიდებით თანმიმდევრული ექსტრაქცია

მზია ციციავი, მარიამ ჩხაიძე, მირანდა ხაჩიძე, მანანა ბუზარიაშვილი, ქეთევან ებრალიძე, ციური რამიშვილი, ვლადიმერ ციციშვილი

*ივ. ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

მანდარინი (Citrus Unshiu) საქართველოში ყველაზე მეტად გავრცელებული ციტრუსია. უკანასკნელი წლების მონაცემებით მოსავალი დაახლოებით 100 ათას ტონას შეადგენს. აქედან მნიშვნელოვანი წილი არასტანდარტულია, რომლისგანაც ამზადებენ წვენს, მურაბას და ჯემს. გადამუშავების შედეგად რჩება კანი, რომელიც მდიდარია ეთერზეთებით, კაროტინოიდებით, ფლავანოიდებით და პექტინოვანი ნივთიერებებით. ამდენად, მნიშვნელოვანია უტილიზაციის ისეთი მეთოდის შემუშავება, რომელიც უზრუნველყოფს მიზნობრივი პროდუქტების რაოდენობრივ და სელექტიურ მიღებას. არსებული მეთოდებიდან სუპერკრიტიკული ფლუიდებით ექსტრაქციის მეთოდი ყველაზე მეტად იძლევა ამის საშუალებას. ცალკეული კომპონენტის გამოყოფის მეთოდები მრავალი ავტორის მიერ არის შესწავლილი სხვადასხვა ციტრუსის კანიდან. შედარებით ნაკლებია სამეცნიერო სტატიები მანდარინის კანის უტილიზაციის შესახებ. განსაკუთრებით არ მოიპოვება ლიტერატურა მიზნობრივი ნივთიერებების თანმიმდევრული საფეხურებრივი ექსტრაქციების შესახებ.

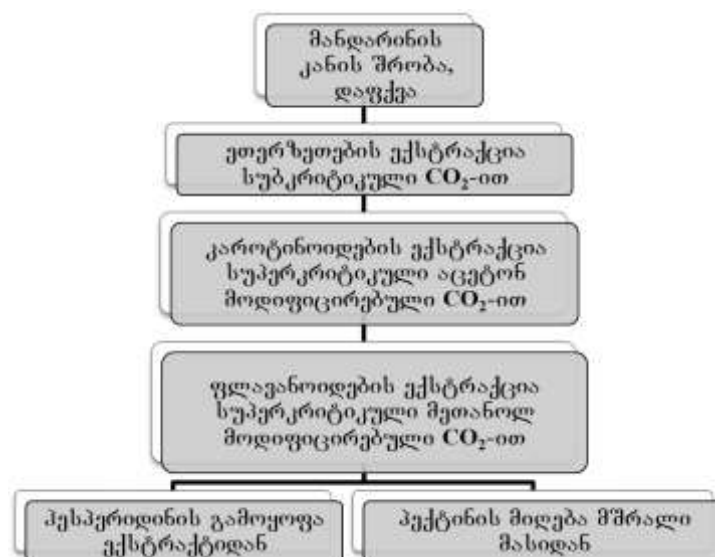
სამუშაო ეხება მანდარინის კანიდან ეთერზეთების, კაროტინოიდების, ბიოფლავანოიდების საფეხურებრივ თანმიმდევრულ ექსტრაქციებს, სუპერკრიტიკული ფლუიდებით ექსტრაქციის მეთოდის გამოყენებით.

მანდარინის კანში ეთერზეთების ძირითადი შემადგენელი კომპონენტია უჯერი ტერპენული ნახშირწყალბადი - d-ლიმონენი, რომელიც გამოიყენება საკვებში, სასმელებში და სალექ რეზინებში, როგორც არომატიზატორი. ლიმონენი ემატება მალამოებს და კრემებს, რათა ადვილად მოხდეს მათი შეწოვა. ასევე, ის გამოიყენება როგორც არომატიზატორი და გამხსნელი უწყლო გამწმენდ საშუალებებში. არის შრომები, სადაც ნაჩვენებია, რომ ლიმონენი ხელს უწყობს წონის დაკლებას და აქვს ანტიკანცეროგენული მოქმედება.

კაროტინოიდებიდან მანდარინის კანში ძირითადად არის β-კაროტინი. ის არის A ვიტამინის პრეკურსორი და შესანიშნავი ფერის მიმცემი თვისებების გამო გამოიყენება, როგორც ბუნებრივი საკვები საღებავი.

ჰესპერიდინი 3',5,7-ტრიჰიდროქსი-4'-მეთოქსი-ფლავანონ-7-0-β-რუტინოზიდი არის ბიოფლავანოიდი – მანდარინის კანის ძირითადი აქტიური შემადგენელი. ის შეიძლება გამოყენებული იქნას ისეთი დაავადების პრევენციისთვის, როგორცაა კაპილარების განვლადობის შემცირება. ჰესპერიდინი არეგულირებს ღვიძლის ქოლესტერინის სინთეზს 3-ჰიდროქსი-3-მეთილგლუტარულ კოენზიმ A რედუქტაზის აქტივობის ინჰიბირებით.

ჩვენს მიერ შემუშავებულია მანდარინის კანის უტილიზაციის შემდეგი სქემა:



პირველ ეტაპზე სუპერკრიტიკული ექსტრაქციები ჩატარდა 25, 40, 50, 60°C-ზე, წნევა 90, 100, 150 ატმ ფარგლებში. როგორც CO₂-ის ფაზათა დიაგრამიდან ჩანს 25°C-ზე 100ატმ-ზე თხევად მდგომარეობაშია. ჩვენს მიერ შერჩეულ სხვა პირობებში იგი სუპერკრიტიკულ მდგომარეობაშია. ტემპერატურის 50°C-მდე გაზრდამ მუდმივ (100ატმ) წნევაზე გამოიწვია ეთერზეთის საერთო რაოდენობის გაზრდა. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ეთერზეთის საერთო გამოსავალი შემცირდა და შემცირდა ასევე ჩვენი მიზნობრივი პროდუქტის დ-ლიმონენის პროცენტული შემცველობა ეთერზეთში. წნევის გაზრდამ, გაზარდა ეთერზეთის საერთო გამოსავალი, მაგრამ შემცირდა სელექტურობა. წნევის მატების შესაბამისად ეთერზეთმა მიიღო ინტენსიური ყვითელი შეფერილობა, რაც კაროტინოიდების ექსტრაქციის მაჩვენებელია. ამდენად ექსტრაქციის პირველ ეტაპზე ოპტიმალურად მივიჩნიეთ 50°C ტემპერატურა და 100ატმ წნევა, ექსტრაქციის წონასწორული დრო 30წთ, ექსტრაქტის გადმოღების დრო 1სთ.

ცხრილი 1. მანდარინის კანის ზეთის გამოსავლის დამოკიდებულება სფე-ს ტემპერატურაზე მუდმივი (100ატმ) წნევის პირობებში

ტემპერატურა °C	ზეთის გამოსავალი %
35	0.62±0.02
40	0.68±0.02
45	0.92±0.02
50	1.2±0.02
60	0.98±0.02

ექსტრაქციის მეორე ეტაპზე მოხდა კაროტინოიდების გამოყოფა. თანაგამხსნელად შეირჩა აცეტონი. მასში β-კაროტინის ხსნადობა მაღალია, ამასთან ჰესპერიდინი არ იხსნება, რაც მნიშვნელოვნად ზრდის ექსტრაქციის სელექტურობას. ოპტიმალურად მივიჩნიეთ 60°C ტემპერატურა, 200 ატმ. წნევა. ამ პირობებში ექსტრაქციის შედეგად დარჩენილი მშრალი მასა აღარ არის ყვითელი, რაც მიუთითებს β-კაროტინის სრულ ექსტრაქციაზე.

ექსტრაქციის მესამე ეტაპზე თანაგამხსნელად გამოვიყენეთ მეთანოლი. ოპტიმალური ტემპერატურა 60°C, წნევა 250 ატმ. შვევისწავლეთ ჰესპერიდინის გამოსავლის წნევაზე დამოკიდებულება. წნევის გაზრდამ 150-დან 250-მდე მნიშვნელოვნად გაზარდა მიზნობრივი პროდუქტის გამოსავალი. ჰესპერიდინის სუპერკრიტიკული ექსტრაქციის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება არ შეგვისწავლია, რადგან როგორც საკონტროლო ცდებით, ასევე ლიტერატურული მონაცემებით ოპტიმალური 60°C-ია.

ავტოკლავში დარჩენილი ნაექსტრაგირევი მანდარინის ქერქიდან შესაძლებელია ასევე ჰექტინის გამოყოფა.

ამრიგად, ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდი საშუალებას იძლევა მანდარინის ქერქიდან საფეხურებრივი ექსტრაქციით მიღებული იქნას სამი სხვადასხვა პროდუქტი ერთ დანადგარში, ნელლულის გადმოტვირთვის გარეშე. მეთოდი არ მოითხოვს დიდ დროს, სამივე ეტაპის ხანგრძლივობა ჯამში არ აღემატება 6-სთ. კომპონენტების დაყოფა მაღალსელექტიურია. მეთოდის გამოყენება შეიძლება ნებისმიერი ციტრუსის კანის უტილიზაციისათვის.

ექსპერიმენტი

ნედლეული: მანდარინი უნშიუ შექმნილი იქნა აჭარის რეგიონში, გაიფცქენა ხელით და გამრა აირლუმელში 50°C-ზე და დაიფქვა ელექტრო საფქვავეში.

ექსტრაქციის პირველი ეტაპი: 46გ დაფქვილი მანდარინის კანი თავსდება უჟანგავი ფოლადის ავტოკლავში, მკვდარი მოცულობის შესამცირებლად ემატება ნეიტრალური შემავსებელი. ავტოკლავი იხურება და ირთება მაცივარი ნახევარი საათით, რის შემდეგაც იხსნება CO₂-ის ბალონი და გაზი შედის სისტემაში, რასაც ადასტურებს მარცხენა მანომეტრის ჩვენება (70 ატმ). შემდეგ ირთება ჰაერის კომპრესორი 2ატმ-მდე ჩვენებით. იხსნება მარჯვენა ვენტილი და გაზი იწყებს შეკუმშვას, რაც დასტურდება ტუმბოს დარტყმების რიცხვის შემცირებით (2 დარტყმა წუთში), ხმით (დაბალი

ტონალობის) და მარჯვენა ვენტილის მანომეტრზე ფიქსირდება წნევა. როდესაც წნევა მიაღწევს 140-150 ატმ-ს, ვენტილი იკეტება 30წთ სრული ექსტრაქციისთვის. ტემპერატურა 20-25°C-ია. შემდეგ იხსნება ვენტილი ისე, რომ ნაკადის სიჩქარეა 2მლ/წთ-ში. ექსტრაქტის გადმოღების დრო დაახლოებით 60წთ-ა. ამის შემდეგ გამოირთვება მაცივარი, იკეტება ბალონი, შემდეგ კომპრესორი, სასურველია არ მოხდეს მარჯვენა ვენტილის სრულად გახსნა. ექსტრაქტი გადადის სეპარატორში და წნევა თანდათანობით მცირდება. მიღებული ზეთის მასა 0.54გ. (1.2%)

ექსტრაქციის მეორე ეტაპი: ნედლეულის გადმოტვირთვის გარეშე, მეორე ეტაპზე ხდება თანაგამხსნელის აცეტონის დამატება, მოცულობითი წილით 6-7%. პირველ ეტაპზე აღწერილი პროცედურა მეორდება. ოპერატიული წნევა ავტოკლავში 200ატმ. ტემპერატურა 60°C-ია. მიღებულია 4.7 გ (10.4%) კაროტინოიდების ნარევი.

ექსტრაქციის მესამე ეტაპი: ნედლეულის გადმოტვირთვის გარეშე, მესამე ეტაპზე ხდება თანაგამხსნელის მეთანოლის დამატება, მოცულობითი წილით 6-7%. ოპერატიული წნევა ავტოკლავში 250ატმ. ტემპერატურა 60°C-ია. მიღებულია 1.05 გ (2.25%) ნედლი ჰესპერიდინი (სურ. 1, ა).

ჰესპერიდინის გასუფთავება: მიღებული ნედლი ჰესპერიდინი იხსნება 11მლ დიმეთილსულფოქსიდში მაგნიტურ სარეველაზე 20 წუთის განმავლობაში მუდმივი მორევის პირობებში თბება 60°C-ზე. ემატება 11მლ წყალი და მცირე ხნით მორევის შემდეგ ყოვდება 4სთ 4°C-ზე. მიღებული ნალექი იფილტრება ბიუხნერის ძაბრზე. მიღებული მასა 0.86გ-ია (სურ. 1, ბ).



ა



ბ

სურ. 1. ჰესპერიდინი: ა) ნედლი, ბ) გასუფთავებული

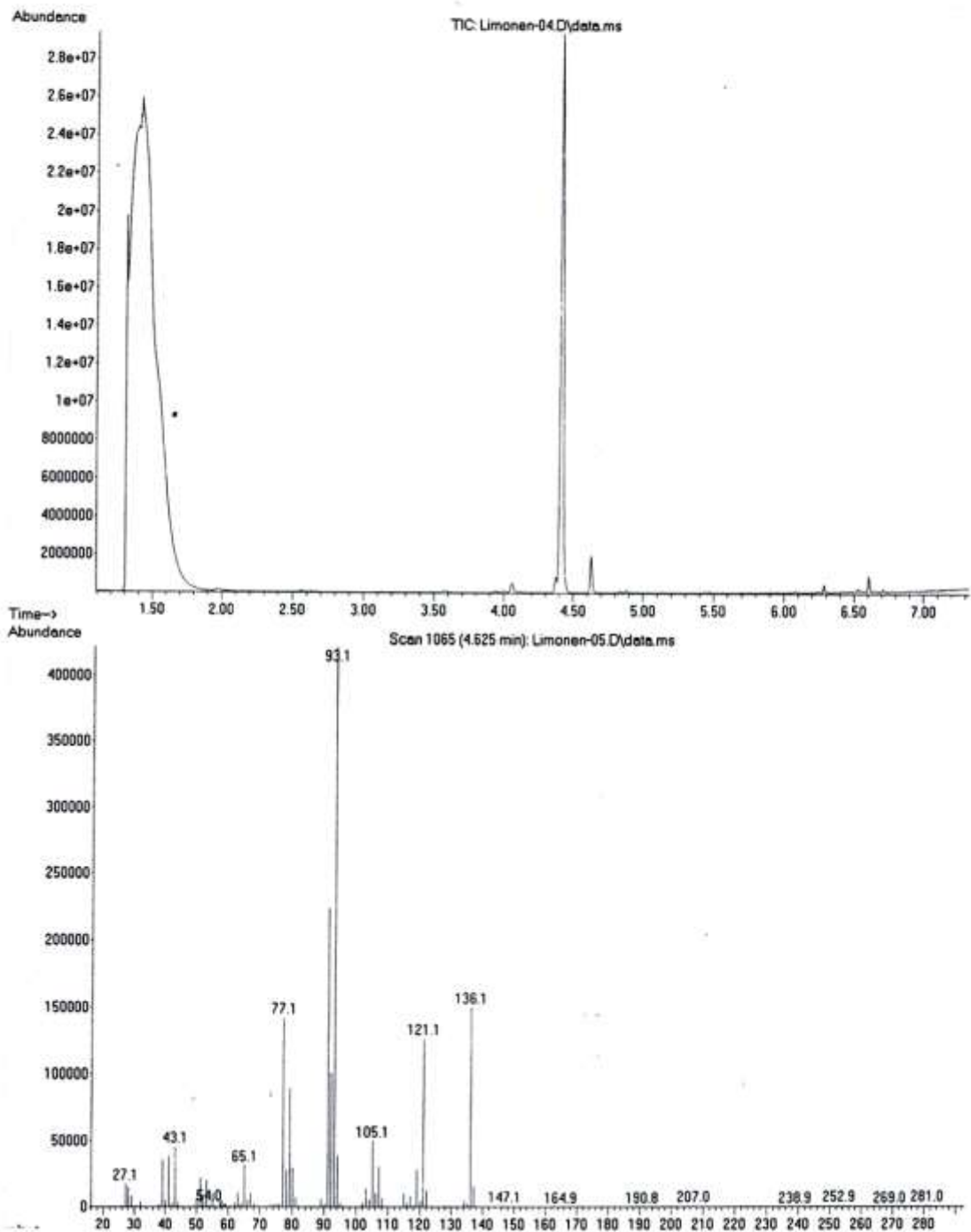
ჰესპერიდინის ანალიზი: თხელფენოვანი ქრომატოგრაფია: ელუენტი ბუტანოლი/მმარმაჟავა/წყალი (4:1:5) $R_f = 0.6$.

ი.წ სპექტრი (KBr) OH 3541 და 3470 cm^{-1} , CH (ალიფატური) 3077, 2973, 2935 და 2913 cm^{-1} , C=C (არომატული) 1601, 1514, 1465 და 1443 cm^{-1} C=O 1651 cm^{-1} , C-O 1280, 1203 cm^{-1} . სპექტრი შესაბამისობაშია ჰესპერიდინის სტანდარტის სპექტრთან.

ეთერზეთის ქრომატოგრაფიული ანალიზი: ეთერზეთების ანალიზი ჩატარდა (GC-MS Agilent technologies 790B15977A) კაპილარული სვეტი (HP5ms 30m×0.32mm×0.25 μm) სვეტის T- 80°C 3წთ. ტემპერატურული პროგრამა 45°C/წთ-275°C-მდე. ანალიზის მსვლელობა 7.33წთ. აირმატარებელი He. დეტექტორის ტემპერატურა 250°C. ნიმუში 1 μL

სტატიაში შესრულებული ეთერზეთის GC-MS ანალიზი შესრულებულია შოთა რუსთაველის ეროვნული სამეცნიერო ფონდის გრანტით (41/10) შებენილ ხელსაწყოზე.

File :D:\MassHunter\Data\6 april 2015\Limonen-04.D
Operator :
Acquired : 06 Apr 2015 15:05 using AcqMethod Method Ms.M
Instrument : GCMS
Sample Name: Limonen 20mg/1/1.0 ul
Misc Info :
Vial Number: 10



ნახ. 1. მანდარინის ზეთის GC-MS ანალიზი. სვე პირობები: 50°C, 100 ატმ.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Roy B. C., Hoshino M., Ueno H., Sasaki M. & Goto M. Supercritical carbon dioxide extraction of the volatiles from the peel of Japanese citrus fruits. J. Essent. Oil . 2007 Res.19, 78-84.
2. Ana Cristina Atti-Santos ; Marcelo Rossato; Luciana Atti Serafini; Eduardo Cassel; Patrick Moyna Extraction of essential oils from lime (*Citrus latifolia* Tanaka) by hydrodistillation and supercritical carbon dioxide. Braz. arch. biol. technol. vol.48 no.1 Curitiba Jan. 2005
3. N. Lahmer N. Belboukharil, A. Cheriti and K. Sekkoum. Hesperidin and hesperitin preparation and purification from Citrus sinensis peels. Der Pharma Chemica, 2015, 7(2):1-4
4. Omprakash H. Nautiyal , Krishan Kant Tiwari. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Indian Orange Peel Oil and Hydro Distillation Comparison on Their Compositions Science and Technology 2012; 2(3): 27-31

Sequential supercritical fluid extraction of essential oil, carotinoids and bioflavanoids from tangerine (Citrus Unshiu) peel

Mzia Tsitsagi, Mariam Ckhaidze, Miranda Khachidze, Manana Buzariashvili,
Ketevan Ebralidze, Tsiuri Ramishvili, Vladimer Tsitsishvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry at Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Work describes the method of sequential supercritical fluid extraction of essential oil, carotinoids and bioflavanoids from tangerine (Citrus Unshiu) peel, which is agroindustrial waste material. First step of this process is supercritical CO₂ extraction of oil. Major constituent of tangerine oven dried peel oil is d-limonene (> 90%). Second step is 7% V/V acetone modified supercritical CO₂ extraction of β-carotene. Third step is 5% methanol modified supercritical CO₂ extraction of hesperidin. Studied and determined optimal parameters provides efficient, fast and selective extraction of target products. Method can be used for utilization of any other citrus peel.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ СУПЕРКРИТИЧЕСКИМИ ФЛЮИДАМИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ, КАРОТИНОИДОВ И БИОФЛАВАНОИДОВ ИЗ КОЖУРЫ МАНДАРИНА (Citrus Unshiu)

М.Цицаги, М.Чхаидзе, М.Хачидзе, М.Бузариашвили, К.Эбралидзе, Ц.Рамишвили, В.Цицишвили

*Тбилисский государственный университет им. Ив.Джавахишвили
Институт физической и органической химии им.П.Г.Меликишвили*

Р Е З Ю М Е

В данной работе описан метод последовательной, ступенчатой экстракции суперкритическими флюидами из агропромышленных отходов (агропромышленного отхода) – кожуры мандарина. На первом этапе этого процесса происходит экстракция масла суперкритическим CO₂. В кожуре мандарина главным компонентом эфирного масла является d-лимонен (>90%). На втором этапе экстрагируется β -каротин суперкритическим CO₂, модифицированного 7%-ным ацетоном. На третьем этапе происходит экстракция Гесперидина суперкритическим CO₂, модифицированного 5%-ным метанолом. Изучение и определение оптимальных параметров обеспечивает быструю и селективную экстракцию целевых продуктов. Метод может быть использован для утилизации кожуры любого цитруса.

ანტიმიკრობული ნივთიერებების ძიება საქართველოს ზოგიერთ ინდივიდუალურ მცენარეში

ავთანდილ დოლიძე, ნანა გაბრიაძე*, ზურაბ მანველიძე**, ირმა მიქაძე, ნინო ქავთარაძე,

ლიპარიტ დოლიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

*დაავადებათა კონტროლისა და საზოგადოებრივი ჯანმრთელობის ეროვნული ცენტრი

**ბათუმის შოთა რუსთაველის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ბუნებრივი მცენარეული ნედლეულიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების გამოყოფის ტექნოლოგიების შემუშავებასთან ერთად წინა პლანზე გამოვიდა ახალი ენდემური მცენარეების ქიმიური შემადგენლობის შესწავლა და შერჩეული ბიოლოგიური აქტივობის მქონე ნაერთების გამოყოფა. მოსალოდნელია, რომ ენდემურ მცენარეებში ცნობილი ნივთიერებების შემცველობის განსხვავებულ ქიმიურ პროფილთან ერთად დადგინდეს ახალი ტიპის ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების არსებობაც. განსაკუთრებით საინტერესოა ანტიმიკრობული, ანტივირუსული და სხვა ტიპის აქტივობის მქონე ნაერთების გამოყოფა, რათა შეივსოს არსებული პრეპარატების მცირე ნომენკლატურა და მოხდეს ახალი საშუალებების შემუშავება. აჭარის ტერიტორიაზე სპეციფიური ჰავა (მთისა და სუბტროპიკული ჰავის შეხვევა) და ნიადაგურ-კლიმატური პირობები განაპირობებს ენდემური მცენარეების მრავალფეროვნებას, საიდანაც გამოყოფილი სხვადასხვა აქტივობის ბიოლოგიურად აქტიური თვისებების მქონე ნივთიერებები კვლევისა და გამოყენების ფართო შესაძლებლობას იძლევა.

სინთეზური სამკურნალო საშუალებების ფართო გამოყენებამ ეფექტურობასთან ერთად გამოამყვანა მთელი რიგი უკუჩვენებები. ამიტომ სულ უფრო მეტად იზრდება სამედიცინო სამკურნალო საშუალებების ნომენკლატურაში ბუნებრივი მცენარეული ნედლეულიდან მიღებული პრეპარატების წილი. ბუნებრივი მცენარეული ნედლეულიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების გამოყოფის ტექნოლოგიების შემუშავებასთან ერთად, წინა პლანზე გამოვიდა ახალი ენდემური მცენარეების ქიმიური შემადგენლობის შესწავლა და შერჩეული ბიოლოგიური აქტივობის მქონე ნაერთების გამოყოფა. მოსალოდნელია, რომ ენდემურ მცენარეებში ცნობილი ნივთიერებების შემცველობის განსხვავებულ ქიმიურ პროფილთან ერთად, დადგინდეს ახალი ტიპის ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების არსებობაც. განსაკუთრებით საინტერესოა ანტიმიკრობული, ანტივირუსული და სხვა ტიპის აქტივობის მქონე ნაერთების გამოყოფა, რათა შეივსოს არსებული პრეპარატების მცირე ნომენკლატურა და მოხდეს ახალი საშუალებების შემუშავება. ამას ემსახურება ენდემური მცენარეების შერჩევა, რომელთაც წინასწარი მონაცემებით გააჩნიათ საკვლევი ტიპის ბიოლოგიური აქტივობაც. აჭარის ტერიტორიაზე სპეციფიური ჰავა (მთისა და სუბტროპიკული ჰავის შეხვევა) და ნიადაგურ-კლიმატური პირობები განაპირობებს ენდემური მცენარეების მრავალფეროვნებას, საიდანაც გამოყოფილი სხვადასხვა აქტივობის ბიოლოგიურად აქტიური თვისებების მქონე ნივთიერებები კვლევისა და გამოყენების ფართო შესაძლებლობას იძლევა.

კვლევებისათვის შერჩეულია 4 ენდემური მცენარე: 1) *Scutellaria pontica*, 2) *Angelica adzharica*, 3) *Erysimum contractum*, 4) *Hypericum nordmanni*. არსებობს ფართო ლიტერატურული მონაცემები ამ სახეობის მცენარეების სამკურნალო თვისებების შესახებ, თუმცა ენდემური გვარები თითქმის არ არის შესწავლილი. მოსალოდნელ შედეგებზე მსჯელობა შესაძლებელია მთლიანად სახეობის შესახებ არსებული მონაცემებით. ძირითადად ეს მცენარეები შეიძლება გამოყენებულ იქნას როგორც წყარო სამედიცინო საშუალებების მისაღებად შემდეგი პათოლოგიების სამკურნალოდ: მიკრობული და ვირუსული დაავადებები, საყოფაცხოვრებო სტრესი, გულ-სისხლძარღვთა ნევროზები. ამ სახეობის მცენარეთა ექსტრაქტები ემპირიულ მედიცინაში გამოყენებულია როგორც ნევროზების, ჰიპერტენზიის, ინსომნიის და სხვ. ტრანკვილიზატორები. მათი გამოყენება ასევე შესაძლებელია მალარიის სამკურნალოდ, ეს დაავადება კვლავ აქტუალურია რეგიონში, ასევე შეიძლება გამოყენებულ იქნას ფილტვის პათოლოგიების სამკურნალოდ. ენდემური მცენარიდან გამოყოფილ ექსტრაქტებში მოსალოდნელია სხვა დაავადებათა სამკურნალო საშუალების პრეკურსორების შემცველობაც. აღსანიშნავია, რომ სამხრეთ კავკასიაში, კერძოდ საქართველოში, პერმანენტული სამხედრო კონფლიქტების ზეგავლენით განსაკუთრებით გასწირდა ზემოაღნიშნული დაავადებების წილი და აუცილებელი ხდება შემარბილებელი ღონისძიებების შემუშავება, მათ შორის მედიკამენტოზური მკურნალობით. ამდენად, ენდემური მცენარეებიდან ანტიმიკრობული და სხვა აქტივობის ნაერთების გამოყოფა და გამოყენება ძალზე პერსპექტიულია.

ინფექციური დაავადებების ეფექტური სამკურნალო-პროფილაქტიკური საშუალებების შემუშავება თანამედროვე მედიცინის უმნიშვნელოვანეს პრობლემას წარმოადგენს. ცნობილია, რომ პათოლოგიური პროცესები რთულად მიმდინარეობს და მკურნალობაში კომპლექსურ მიდგომას საჭიროებს. არსებულ სინთეზურ სამკურნალო საშუალებებს ახასიათებთ გვერდითი მოვლენები, უკუჩვენებები და გააჩნიათ ტოქსიკური ეფექტები, რადგანაც მცირეა განსხვავება თერაპიულსა და ტოქსიკურ დოზებს შორის. ამასთან, მიკროორგანიზმებს სამკურნალო პრეპარატების მიმართ ხშირად გააჩნიათ რეზისტენტობა, რის შედეგადაც მკურნალობა არაეფექტური ხდება.

ადრე შესრულებული სამუშაოების საფუძველზე დადგენილია, რომ შერჩეულ მცენარეებს აქვთ მნიშვნელოვანი ანტიმიკრობული თვისებები და შეიცავენ სხვა აქტიურ ქიმიურ ნივთიერებებს.

Scutellaria pontica – აჭარა-ლაზეთის ენდემია. ამ სახეობის მცენარეების ექსტრაქტები ემპირიულ მედიცინაში გამოიყენება დამამშვიდებელ საშუალებად ნერვული სისტემის ავზნებადობის, ჰიპერტონიის, უძილობის და სხვ. სამკურნალოდ. აღსანიშნავია მისი გამოყენება ასევე მალარიის დროს. იგი შეიცავს გლიკოზიდ სკუტელარონს. მისი ნაყენი ინტეგრირებული ფსიქოთერაპიული მოქმედებისაა. პერსპექტიულია ამ ოჯახის ენდემური მცენარისაგან აქტიური საწყისების გამოყოფა და მათი მოდიფიცირებით ახალი პრეპარატული ფორმების მიღება. დადასტურებულია, რომ *Scutellaria baicalensis* გააჩნია გამოხატული ანტივირუსული და ანტიმიკრობული აქტივობა, სავარაუდოდ, ფლავონოიდების მაღალი შემცველობის გამო.

Angelica adzharica – აჭარის ენდემია. ამ სახეობის მცენარეების ექსტრაქტები ხალხურ მედიცინაში გამოიყენებოდა ძირითადად საჭმლის მონელების ხელშესაწყობად, ასევე მნიშვნელოვანია მისი ბაქტერიოსტატიური აქტივობაც. ეთერზეთების (0,8-1,5%) შემცველობა (ფელანდრინი, პინენი, ლიმონენი, კუმარინი, ფლავოკუმარინები და სხვ.) იძლევა შესაძლებლობას ამ ენდემური მცენარის ექსტრაქტებიდან გამოიყოს სხვა ზემოაღნიშნული დაავადებების სამკურნალო ნაერთებიც, რომლის მაღალი მოსავალი (ჰექტარზე 100/120 ტონა ნედლი ფესვი) რეალურს ხდის მის გამოყენებას ნედლეულად.

Erysimum contractum – აჭარის ენდემია, განიხილავენ ტროპიკული ლიანის შემცველად, მისი სამკურნალო თვისებები ცნობილია უხსოვარი დროიდან და გააჩნია ბაქტერიოციდური აქტივობაც (პნემონია, ტუბერკულოზი და სხვ.). ზოგიერთი სახეობა განსაკუთრებით მდიდარია საგულე გლიკოზიდებით: ერიზიმინი და ერიზიმოზიდი, რომლის აგლიკონი არის სტროფანტიდინი. გამოიყენება გულის, რევმატიული დაავადებების, კარდიოსკლეროზის, სტენოკარდიისა და ვეგეტატიური ნევროზების დროს.

Hypericum nordmanni – საქართველოს ენდემია. ამ სახეობის მცენარეების ექსტრაქტებს იყენებდნენ როგორც სამკურნალო საშუალებად, ასევე საღებავებადაც. ხალხურ მედიცინაში ცნობილია როგორც შემკვრელი, ანტისეპტიკური და ანთების საწინააღმდეგო საშუალება. იგი შეიცავს ფლავონოიდებს, ანტრაცენის ნაწარმებს, პიპერიცინსა და ფსევდო-თირიმლავ ნივთიერებებს, ეთერზეთებს, კუმარინებს, კაროტინოიდებს, ტრიტერპენულ საპონინებს და სხვ. ამდენად, ამ ენდემური მცენარიდან შესაძლებელია მრავალფეროვანი მოქმედების, მათ შორის ანტივირუსული და ანტიმიკრობული აქტიური საწყისების გამოყოფა და გამოყენება.

აღნიშნულის გათვალისწინებით გასაგები ხდება მზარდი ინტერესი მცენარეული სამკურნალო საშუალებებისადმი. ცნობილია, რომ მცენარეული ანტიოქსიდანტები მნიშვნელოვან როლს თამაშობენ ორგანიზმის დაცვაში მრავალი დაავადების მიმართ (ნევროლოგიური, გულ- სისხლძარღვთა, ინფექციური, რადიაციული დაზიანება და სხვ.) [1]. ცნობილია აგრეთვე, რომ მრავალი დაავადების გამომწვევი ძირითადი მიზეზია ჟანგითი სტრესის განვითარება ორგანიზმში, რომელიც იწვევს მასში მიმდინარე მეტაბოლური პროცესების დისფუნქციას [2]. ამ მიმართებით გამოვლენილია მცენარეები, რომელთა კომპონენტები წარმატებით გამოიყენება პათოლოგიური პროცესების პროფილაქტიკის და მკურნალობისათვის. ისინი შეიცავენ სხვადასხვა ტიპის ანტიოქსიდანტებს, ძირითადად მონოტერპენების, პოლიფენოლების და ფლავონოიდების სახით. ეს საშუალებები გამოირჩევიან მოქმედების ფართო სპექტრით, არ ხასიათდებიან გვერდითი მოვლენებით და პრაქტიკულად არ გააჩნიათ უკუჩვენებები, რადგანაც ძალზე ფართოა ინტერვალი თერაპიულ და ტოქსიკურ დოზებს შორის. მათი მიღებისას საგრძნობლად მცირდება მკურნალობის ვადები და შესაბამისად, მკურნალობის ფასებიც.

დღეისათვის დადასტურებულია თავისუფალი რადიკალების მონაწილეობა მრავალი ისეთი დაავადებების განვითარებაში, როგორცაა ინფექციები, სიმსივნე, ალცჰაიმერის დაავადება, შექნილი იმუნოდეფიციტის სინდრომი (შიდსი) და სხვ. [3]. ფლავონოიდები მნიშვნელოვან გავლენას ახდენენ ანთებით პროცესებზე [4-7]. ეს პროცესი წარმოადგენს ორგანიზმის მრავალი დაცვითი სისტემის გაერთიანებულ პასუხს რაიმე სახის უცხო აგენტის მიმართ. მაგ: ხის ნაწილაკის, ბაქტერიული უჯრედების ან ვირუსების მიმართ. ფლავონოიდები აინჰიბირებენ უშუალოდ იმ პროცესებს, რომლებიც იწვევენ ანთებით და ალერგიულ რეაქციებს. ისინი თრგუნავენ ჰისტამინის, ლეიკოტრინების და ანთების გამომწვევი სხვა ნაერთების გამოთავისუფლებას. ფლავონოიდების ანტიმიკრობული თვისებები დიდი ხანია ცნობილია ბაქტერიული, სოკოვანი და სხვა

მიკრობული ინფექციების საწინააღმდეგოდ. ფლავონოიდების გამოყენებას გააჩნია 2 მიმართულება: უშუალოდ ბაქტერიული ან/და სოკოს უჯრედის წინააღმდეგ და ბაქტერიული ინტოქსიკაციის წინააღმდეგ [8].

დადგენილია ფლავონოიდების სტრუქტურასა და მათ ანტიმიკრობულ აქტივობას შორის დამოკიდებულება. მაგ: ნაკლებად პოლარული ფლავონოიდები, რომლებსაც B-ჯაჭვზე არ გააჩნიათ ჰიდროქსილის ჯგუფები, უფრო მეტად მოქმედებენ ბაქტერიების წინააღმდეგ, ვიდრე იმავე B-ჯაჭვზე ჰიდროქსილის ჯგუფების მქონე ფლავონოიდები [9]. დადგენილია, რომ ფლავონოიდების ბირთვის მეთილირება ზრდის ამ ნაერთის ანტიბაქტერიულ აქტივობას *Staphylococcus aureus*-ის წინააღმდეგ [10]. რამდენიმე კარიოგენულ ბაქტერიაზე (კარიესის გამომწვევი) (*Actinomyces viscosus*, *A. naeslundii* და *Streptococci*) გამოკვლევით დადგენილია, რომ ფლავონების ანტიბაქტერიული აქტივობის დეტერმინანტებს წარმოადგენენ ამ ნაერთების A და B-ჯაჭვების პოლიჰიდროქსილის ჯგუფები (ამასთან, მე-5 ნახშირბადის ჰიდროქსილირება აუცილებელია) [11]. ასევე დადგენილია, რომ ლიპოფილური მეტოქსილირებული ფლავონოიდები არ წარმოადგენენ კარგ დამცავ საშუალებას მიკროორგანიზმების წინააღმდეგ [12]. კვერცხებისა და კვერცხაგეტინის გლიკოზიდებმა აჩვენა შესაძლებელი ანტიმიკრობული აქტივობა სხვადასხვა პათოგენური მიკროორგანიზმების წინააღმდეგ [13]. ფლავონოიდების მოლეკულაში 3',4',5'-ტრიჰიდროქსილისა და 3-OH ჯგუფების არსებობა აუცილებელია იმისათვის, რომ ნაერთმა გამოამჟღავნოს ანტიმიკრობული აქტივობა მაგ: *Staphylococcus aureus*-ისა და *Proteus vulgaris*-ის მიმართ [14]. ფლავონოიდების სამკურნალო ეფექტიდან მნიშვნელოვანია მათი დამთრგუნველი მოქმედება პათოგენურ სოკოებზე და კერძოდ, აფლატოქსინის პროდუცენტზე [15]. აღმოჩნდა, რომ *Polimnia sonchifolia*-დან გამოყოფილი ფლავონოიდები თრგუნავენ აფლატოქსინების პროდუცენტებს [16]. ამრიგად, ინფექციური პათოლოგიის პროფილაქტიკისა და მკურნალობის მიზნით მცენარეული საშუალებების გამოყენება უდავოდ პერსპექტიულია.

შესწავლილი იქნება 4 ენდემური მცენარის ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების გამოყოფის ოპტიმალური პირობები, გამოყოფილი ექსტრაქტების ქიმიური, ჯგუფური და ინდივიდუალური შედგენილობა. სკრინინგის საფუძველზე მოხდება პერსპექტიული ექსტრაქტების და მცენარეების შერჩევა. შემდგომ ჩატარდება მცენარეებიდან აქტიური სუბსტანციების მიღება და პოზიტიური შედეგების შემთხვევაში დადგინდება ტექნოლოგიური განხორციელების შესაძლებლობები. ფაქტიურად, 4 ენდემური მცენარის ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების შესწავლის საფუძველზე შეირჩევა ახალი პერსპექტიული სამკურნალო საშუალებები მიკრობული, ვირუსული და სხვა დაავადებების საწინააღმდეგოდ. ამასთან ერთად, შესაძლებელია ახალი ტიპის ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების დადგენაც, რაც ხელს შეუწყობს მცენარეული ნედლეულის კომპლექსურ გამოყენებას. შერჩეული მცენარეების გავრცელების ტექნოლოგიის სიმარტივე, კარგი მოსავლიანობა, მრავალწლიანობა შექმნის მყარ საფუძველს მიღებული შედეგების შემდგომი საწარმოო გამოყენებისათვის.

ენდემური მცენარეების სამკურნალო ღირებულებების შეფასება აუცილებელია მათი საწარმოო გავრცელებისათვის, რათა გაფართოვდეს ადგილობრივი ბუნებრივი სამკურნალო საშუალებების საწარმოო ბაზა. მიღებული შედეგების საფუძველზე მოხდება შერჩეული პერსპექტიული სამკურნალო საშუალებების დამზადება და ფართო კლინიკური გამოცდა.

საქართველოში ადგილობრივი მცენარეული სამედიცინო პრეპარატების ნომენკლატურა ძალზე მცირეა, შესაბამისად შეზღუდულია მცენარეული პრეპარატების დამზადების ნედლეულის ბაზა. ახალი ენდემური მცენარეული ნედლეულის ჩართვა უდაოდ გააფართოებს ასეთი პრეპარატების საწარმოო ბაზის შესაძლებლობებს. ახალი შესაძლებლობებია ასევე პრეპარატების ფორმულაციის დარგში, რომელზეც დიდი მოთხოვნობაა როგორც საქართველოში, ასევე სამხრეთ კავკასიაში. ადამიანის ჯანმრთელობის დაცვა მეტად ხელმისაწვდომი გახდება თანამედროვე, ეკოლოგიურად და ბიოლოგიურად უსაფრთხო მცენარეული სამკურნალო საშუალებებით, რომელთა დამზადებაც მოხდება ადგილობრივი ბუნებრივი ნედლეულის მაქსიმალური გამოყენებით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Calzada F., Meckes M., Cedillo-Rivera R. Antiamoebic and anti-giardial activity of plant flavonoids. *Planta Med.* 1999, 65, 78–80;
2. Nijveldt R., Nood E., Hoorn D., Boelens P. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. // *Am. J. Clin. Nutr.* 2001, 74, 418-25;
3. Chen C., Wei T., Gao Z., Zhao B., Hou J., Xu H., Xin W., & Packer L. Different effects of the constituents of EGb761 on apoptosis in rat cerebellar granule cells induced by hydroxyl radicals. *Biochem Mol Biol Int.* 1999, 47, 397–405;
4. Brandao M.G., Kretzli A.U., Soares L.S., Nery C.G., Marinuzzi H.C. Antimalarial activity of extracts and fractions from *Bidens pilosa* and other *Bidens* species (Asteraceae) correlated with the presence of acetylene and flavonoid compounds. *J Ethnopharmacol.* 1997, 57, 131–138;
5. Yochum L., Kushi L.H., Meyer K., & Folsom A.R. Dietary flavonoid intake and risk of cardiovascular disease in postmenopausal women. *Am J. Epidemiol.* 1999, 149, 943–949;

6. Van Acker S.A., Boven E., Kuiper K., van den Berg D.J., Grimbergen J.A., Kramer K., Bast A., & van der Vijgh W.J. Monohydroxyethylrutoside, a dose-dependent cardioprotective agent, does not affect the antitumor activity of doxorubicin. *Clin Cancer Res*, 1997, 3, 1747–1754;
7. Middleton E., Kandaswami C., Theoharides T. The effects of plant flavonoids on mammalian cells. *Pharmacol Rev.* 2000, 52: 673-751;
8. Lopes N.P., Chicaro P., Kato M.J., Albuquerque S., & Yoshida M. Flavonoids and lignans from *Virola surinamensis* twigs and their *in vitro* activity against *Trypanosoma cruzi*. *Planta Med.* 1998, 64, 667–668;
9. Chabot S., Bel-rhild R, Chenevert R, and Piche Y. Hyphal growth promotion *in vitro* of the VA mycorrhizal fungus, *Gigaspora margarita* Becker & Hall, by the activity of structurally specific flavonoid compounds under CO₂-enriched conditions. *New Phytol.* 1992, 122(3): 461-467;
10. Ibewuik J.C., Ogungbamila F.O., Ogundaini A.O., Okeke I.N. and Bohlin L. Antiinflammatory and antibacterial activities of *C*-methylflavonoids from *Piliostigma thonningii*. *Phytother. Res.* 1997, 11(4): 281-284];
11. Sato M, Fujiwara S., Tsuchiya H, Fujii T., Iinuma M., Tosa H. and Ohkawa Y. Flavones with antibacterial activity against cariogenic bacteria. *J. Ethnopharmacol.* 1996, 54(2.3): 171-176;
12. Mendoza L., Wilkens M. and Urzua A. Antimicrobial study of the resinous exudates and of diterpenoids and flavonoids isolated from some Chilean *Pseudognaphalium* (Asteraceae). *J. Ethnopharmacol.* 1997, 58(2): 85-88;
13. Tereschuk M.L., Riera M.V.Q., Castro G.R., Abdala L.R. Antimicrobial activity of flavonoids from leaves of *Tagetes minuta*. *J. Ethnopharmacol.* 1997, 56(3): 227-232;
14. Mori A., Nishino C., Enoki N, and Tawata S. Antibacterial activity and mode of action of plant flavonoids against *Proteus vulgaris* and *Staphylococcus aureus*. *Phytochemistry.* 1987, 26(8): 2231-2234;
15. Steinhart C.E., Doyle M.E., Cochraine B.A., Micotoxins, In: C.E Steinhart., M.E Doyle., B.A Cochraine (eds), Food Safety, Marcel Dekker, New York, 1996, 376-394;
16. Pak A., Gonsales E., Felicio J., Pinto M.M., Rossi M.H., Simoni I.C., Lopes M.N., Inhibitory activity of compounds isolated from *Polimnia sonchifolia* on aflatoxin production by *Aspergillus flavus*., *Braz. J. Microbiol.*, 2006, 37, 199-203.

SEARCH OF ANTIBACTERIAL SUBSTANCES IN SOME ENDEMIC PLANTS OF GEORGIA

A.Dolidze, N.Gabriadze*, Z.Manvelidze**, I.Mikadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry at Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

*National Center for Disease Control and Public Health

**Batumi Shota Rustaveli State University

SUMMARY

Elaboration of technologies for obtaining biologically active compounds from natural plant raw materials as well as research of chemical composition of endemic plants and extraction of chosen biologically active substances is actual. It is expected that in the endemic plants together with different chemical profiles of known components existence of biologically active compounds of a new type can be ascertained. Isolation of compounds with antimicrobial, antiviral and other activities to fill the small nomenclature of medical preparations and to develop the new medical means is especially interesting. Particular soil-climate conditions (mixing of mountain and subtropical climate) determines the diversity of endemic plants in Adjara, isolated from them substances, with various biological activity give wider opportunities for research and application.

ПОИСК АНТИМИКРОБНЫХ ВЕЩЕСТВ В НЕКОТОРЫХ ЭНДЕМИЧНЫХ РАСТЕНИЯХ ГРУЗИИ

А.В.Долидзе, Н.Р.Габриадзе*, З.К.Манвелидзе**, И.И.Микадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили/Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

* Национальный центр контроля заболеваний и здравоохранения

** Батумский Государственный университет им. Шота Руставели

РЕЗЮМЕ

Вместе с разработкой технологий выделения биологически активных соединений из природного растительного сырья, на передний план вышло изучение химического состава новых эндемичных растений и выделение соединений с выбранной биологической активностью. В эндемичных растениях вместе с содержанием известных веществ различного химического профиля возможно установление существования веществ с биологической активностью нового типа. Особенно интересно выделение веществ имеющих антимикробную, противовирусную и другую активность, чтобы восполнить небольшую номенклатуру имеющихся препаратов и разработать новые средства. Специфические почвенно-климатические (смешанный горный и субтропический климат) условия обуславливают разнообразие эндемичных растений. Выделенные вещества разной биологической активности дают широкую возможность исследования и применения.

სპილენძის შიმცველი ნარჩენებით დაბინძურებული წყლის გაწმენდის ტექნოლოგიები

ნელი ყალბეგაშვილი, დალი იოსელიანი, გულნარა ბალარჯიშვილი, ლია სამხარაძე, ირმა მიქაძე, ავთანდილ დოლიძე

*ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

საწარმოო სიმძლავრეების მუდმივი ზრდა და სასარგებლო წიაღისეულის ამოღების ინტენსიფიკაცია მკვეთრად აუარესებს გარემოს. ბუნებრივი რესურსიდან ამოღებული მადნის უზარმაზარი რაოდენობიდან საბოლოო პროდუქტად მხოლოდ 2% გარდაიქმნება [1]. ზოგ შემთხვევაში ხდება მადნის ნარჩენების მეორადი გადაშენება, რაც ნარჩენების 8-10%-ს შეადგენს.

წიაღისეულის ამოღებისა და გადაშენებისას წარმოიქმნება დიდი რაოდენობით მძიმე მეტალებით დაბინძურებული წყლები. მძიმე მეტალების შემცველი წყლით გარემოს დაბინძურება ეკოლოგიური თვალსაზრისით ვლინდება ატმოსფეროს ჰაერის, ზედაპირული და მიწისქვეშა წყლების, ნიადაგის, ადგილობრივი წარმოების კვებითი პროდუქტების დაბინძურებაში, სოფლის მეურნეობისათვის გამოსაყენებელი მიწის სავარგულების შემცირებაში, ლანდშაფტის დარღვევაში, რაიონის ჰიდროლოგიური და ჰიდროგეოლოგიური რეჟიმების გაუარესებაში. მომწამლავი ქიმიური ელემენტების გამოტანა წყლებით კვლავაც გრძელდება მიწის მონაკვეთის ექსპლუატაციის დამთავრების შემდეგაც და შედეგების გავლენა გრუნტის და ზედაპირულ წყლებში ათეულობით წლები მიმდინარეობს [2].

ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარე, აუცილებელია წყლის გაწმენდის ისეთი ახალი ტექნოლოგიების შემუშავება, რომლებიც განაპირობებენ დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების საიმედო გასუფთავებას.

ჩამდინარე წყლების გაწმენდის მრავალი მეთოდებია ცნობილი: მემბრანული, იონიზური, გალვანოქიმიური, ელექტროქიმიური, სორბციული, ექსტრაქციული და სხვ. აღსანიშნავია ხსნარებიდან სპილენძის ექსტრაქციული ამოღების მეთოდი, რომლის დროს ორგანული ექსტრაგენტების დამატებით ადგილი აქვს თხევადი ფაზიდან მეტალების ორგანულ ნაერთებში გადაყვანის პროცესს. ამის შედეგად წარმოქმნილი ჰიდროფობური ნაერთი იხსნება მხოლოდ ორგანულ გარემოში. ჩამდინარე წყლების გალვანოქიმიური გასუფთავება დაფუძნებულია განსხვავებული ელექტროქიმიური პოტენციალის მქონე ნივთიერებების ნარევიტ მათ დამუშავებაზე [3], ხოლო იონმიმოცვლითი მეთოდით ჩამდინარე წყლებს ასუფთავებენ სპილენძის (II) იონებისაგან კათიონიტ KY-23-ის საშუალებით [4]. კარიერული მუხვე წყლებიდან სპილენძის სელექტიურ ამოღებას ავტორები აწარმოებენ ელექტროლიზური გზით, რისთვისაც შემუშავებული იქნა კონსტრუქცია განსხვავებული სპილენძშემცველი ხსნარებიდან სპილენძის ამოსაღებად [5]. ჩამდინარე წყლებიდან სპილენძის ამოსაღებად იყენებენ აგრეთვე სორბციულ ტექნოლოგიებს, სადაც სორბენტებად იყენებენ სინთეზურ ფისებს, გააქტივირებულ ნახშირს, ტორფს, თიხას, ცეოლითებს [6-9]. დაბინძურებული წყლების გაწმენდა არატრადიციული ერთ-ერთი მეთოდის მიხედვით ხდება ბამბუკის მეშვეობით, რომელზედაც ადსორბირდებიან მძიმე მეტალები (Cu, Zn, Pb, Hg) [9]. შემუშავებულია მძიმე მეტალებით დაბინძურებული ნიადაგის და წყლის გაწმენდის მეთოდი ფიტორემედიაციით და ფიტოსტაბილიზაციით. ამ მიზნით გამოყენებული იქნა მცენარე ლუცერია [10].

ბუნებრივი წყალსატევების და ჩამდინარე წყლების დაცვისა და გასუფთავებისათვის ერთ-ერთ პერსპექტიულ მეთოდად განიხილავენ ხელოვნური გეოქიმიური ბარიერების გამოყენებას.

გეოქიმიური ბარიერი ისეთი ნაკვეთია, რომელზედაც მოკლე მანძილზე ხდება ქიმიური ელემენტების მიგრაციის და, შესაბამისად, მათი კონცენტრაციის მკვეთრი შემცირება [11]. მეთოდის არსი მდგომარეობს დამაბინძურებელი კომპონენტების გადაყვანაში ნაკლებად მოძრავ ფორმაში. გეოქიმიური ბარიერები თავისებური „ფილტრის“ ფუნქციას ასრულებენ. ამასთან, შესაძლებელია როგორც არსებული ბუნებრივი, ისე ხელოვნურად შექმნილი გეოქიმიური ბარიერების გამოყენება.

პირველად პერელმანის და სხვ. მიერ იქნა შემოთავაზებული გეოქიმიური ბარიერების გამოყენება ეკოლოგიური ამოცანების გადასაწყვეტად [12]. გეოქიმიური ბარიერის სახით ბუნებრივი მინერალებიდან

ყველაზე უფრო დიდი გამოყენება ჰპოვეს კარბონატებმა. კალციტის, დოლომიტის და მაგნეზიტის წარმატებულად გამოყენება განხილულია მრავალი მკვლევარის მიერ [13-15]. ნაჩვენებია აგრეთვე, რომ წყლის ეფექტური გაწმენდა შესაძლებელია კარბონატის შემცველი ქვაცარციით. კარბონატული ქვაცარცი (>20-30% კალციტის შემცველი) მაღალეფექტური სორბენტია მძიმე და ფერადი მეტალებისათვის [16].

შეისწავლეს რა სპილენძის შემცველი ხსნარების მოქმედების პრინციპი ბუნებრივ კალციუმის კარბონატზე, ავტორებმა აჩვენეს, რომ სულფატური ხსნარებიდან მეტალის გამოლექვა ხდება ფუძესულფატების ფორმით [13]. გეოქიმიური ბარიერების მასალად ფართო გამოყენება ჰპოვეს ფენოვანმა ჰიდროსილიკატებმა. შემოთავაზებულია თიხოვანი ირლიტის გამოყენება სორბციული პროცესებისათვის [14].

მაღალ სორბციულ თვისებებს მძიმე მეტალების მიმართ ამჟღავნებენ ჰიდროქსიდის კლასის მინერალები. ასე მაგალითად, შემოთავაზებულია $Mg(OH)_2$ - ბრუსიტი მძიმე მეტალებისაგან ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად [18]. ერთი და იგივე პირობებში ბრუსიტის სორბციული უნარი მძიმე მეტალების მიმართ ათჯერ და ასჯერ აღემატება ცნობილი ბუნებრივი სორბენტების: ცეოლითების, ბენტონიტური თიხების, ტორფის და ა.შ. სორბციულ უნარს. დინამიურ რეჟიმში ბრუსიტი უზრუნველყოფს წყალხსნარების გაწმენდას ზღვრულად დასაშვებ კონცენტრაციამდე.

სორბციული გეოქიმიური ბარიერებისათვის ფართოდ გამოყენებადი მასალა, რომელიც ათჯერ უფრო იაფია, ვიდრე ხელოვნური, არის ცეოლითები, დიატომიტი, ტრეპელი, გააქტიურებული თიხები, ტორფი, აზბესტი, ვერმიკულიტი და პერლიტი [19]. მიუხედავად ამ მასალების ნაკლოვანებებისა - სტრუქტურის დეფექტი, ქიმიური შემადგენლობის ცვალებადობა, ხელოვნურ სორბენტებთან შედარებით დაბალი სორბციული ტევადობა, მათი გამოყენება ეკონომიურად ხშირად უფრო გამართლებულია მისაღები ღირებულების გამო.

პრობლემის გლობალური ხასიათიდან გამომდინარე მსოფლიოს განვითარებულ ქვეყნებში ტოქსიკური ნივთიერებებით დაბინძურებული წყლების გაწმენდას უდიდესი ყურადღება ექცევა და ხდება ადგილზე, ლოკალურად, ინდივიდუალური ტექნოლოგიების შემუშავება. ასე მაგალითად, ირანში შეისწავლეს მძიმე მეტალების, კერძოდ ტყვიის აღსორბცია ჩამდინარე წყლებიდან ადგილობრივ Firouzkoh ცეოლითზე-აღსორბციის ეფექტი შეადგენდა 80%-ს [20], ხოლო Semnan-ის პროვინციის ბუნებრივ კლინოპტილოლიტზე შეისწავლეს Pb, Cd და Zn-ის აღსორბციის იზოთერმები ცალკეული მეტალის, ბინარული და სამივე ელემენტის ნარევის შემთხვევაში. საწყისი კონცენტრაცია შეადგენდა $0,15 \div 3$ მილიმოლს. ექსპერიმენტის შედეგად დასკვნეს, რომ აღნიშნული ცეოლიტი შეიძლება გამოყენებული იქნას მძიმე მეტალების, განსაკუთრებით ბ-ის გამოსატანად დაბინძურებული ობიექტიდან [21].

ასევე შესწავლილი იქნა ადგილობრივ Jabal Al Aritayn ცეოლითით მძიმე მეტალის, Ni-ის გამოტანა Ni-ის სულფატის ხსნარიდან. ცდები ტარდებოდა $24^{\circ}C$ -ზე ნაკადურ სისტემაში; დროის ხანგრძლივობა შეადგენდა 12 სთ-ს, ნიკელის კონცენტრაცია - $20 \div 100$ მგ/ლ-ს, შესწავლილი იქნა პროცესის იზოთერმული მრუდები [22].

ავტორების [23] მიერ დადგენილია მორდენიტის აღსორბციის ეფექტის ოპტიმალური ტემპერატურა $50^{\circ}C$, აღსორბციის დრო 85-90 წთ, საწყისი კონცენტრაცია 10 მგ/ლ, მაქსიმალური აღსორბცია შეადგენდა 97%-ს.

შესწავლილია Zn და Cd-ის სამი ზღვრული კონცენტრაციის გავლენა ტყის და მდელის ნიადაგების მიკრობულ აქტივობაზე [24].

თურქმა მეცნიერებმა შეისწავლეს მძიმე მეტალების იონების მიმოცვლა ბუნებრივ ცეოლით კლინოპტილოლიტთან. მოამზადეს Cu, Mn და Co ნიტრატის და $ZnCl_2$ ხსნარები. კლინოპტილოლიტის ფორების ზომები შეადგენდა 63-106 მკმ-ს. ცდები ტარდებოდა აბაზანის (Batch) მეთოდით. ცდის შედეგის მაქსიმუმი იყო შემდეგი: Cu^{2+} - 66,1%, Co^{2+} - 77,96 %, Zn^{2+} - 45,96%, Mn-19,84 % [25].

კარგი შედეგები იქნა მიღებული მდინარე მტკვრის მღვრიე წყლიდან კლინოპტილოლიტით სპილენძის ამოღებისას 1,2 მ/სთ სიჩქარით ფილტრაციისას. წყალი გასუფთავდა 75-80%-ით [26].

კლინოპტილოლიტით (მეგვი, საქართველო) სპილენძისაგან გასუფთავებული იქნა შავი ზღვის წყალი. დაადგინეს, რომ სორბცია მიდის პირველი 2-4სთ განმავლობაში, შემდეგ მყარდება ფსევდოწონასწორობა. უკეთესი შედეგი აჩვენა კლინოპტილოლიტის წყალბადურმა ფორმამ პირველი 50 სთ-ის განმავლობაში [27].

საყურადღებო შედეგები იქნა მიღწეული ბიოქიმიური მეთოდების გამოყენებით „ფუჭი“ ქანებიდან მძიმე ლითონების ამოღების საკითხში. კერძოდ, ჩატარდა ექსპერიმენტი ბაქტერიების ისეთი ნარევის

მისაღებად, რომლებიც მაქსიმალური ეფექტურობით მოახდენდნენ კონცენტრაციების შემცირებას და ეკოლოგიურად მისაღები პირობების აღდგენას [28].

ურალის ცეოლითური და ცეოლით-მონტმორილონიტური ქანებით სპილენძის და თუთიის სორბციის შესწავლის მიზნით ჩატარდა ცდები Na ფორმის კლინოპტილოლიტზე. 0,3-0,6 მმ ფრაქციის კლინოპტილოლიტის და მონტმორილონიტის თანაფარდობა შეადგენდა 1:1-ს. დადგენილი იქნა, რომ პირველ სტადიაზე სორბირდება ყველა მეტალი, შემდეგ კი მძიმე მეტალი გამოდგენის დანარჩენებს. სორბირება ხდებოდა 3 სვეტში. შემდეგ ცეოლითი შეიძლება გამოყენებული იქნას როგორც სამშენებლო მასალის, კერძოდ ცემენტის წარმოებაში, ასევე როგორც ფლუსი [29].

ურალის ბუნებრივი ცეოლიტები და კომპლექსონები გამოიყენება ჩამდინარე წყლების გასაწმენდად. აღნიშნული ცეოლიტების ეფექტიანობა აღმოჩნდა დაბალი [30].

მრავალი სამუშაოა ჩატარებული ბუნებრივ ცეოლიტებზე მძიმე მეტალების აღსორბციის სელექტიურობის დასადგენად. შესწავლილია Fe, Cu, Mn და Zn-ის შემცველი (შესაბამისად, 400, 20, 20 და 120 მგ/ლ) ნამუშევარი შახტის მჟავე დრენაჟის აღსორბცია ბუნებრივ ცეოლით კლინოპტილოლიტზე. დროის ხანგრძლივობა შეადგენდა 40 წთ-ს, მაქსიმალური შედეგი - 80%. სელექტიურობის მიმართ კი ცეოლიტმა აჩვენა შემდეგი რიგი: $Fe^{3+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{2+}$ [31].

მონოეთანოლამინით, თიოკარბამიდით და ტრიეთანოლამინით მოდიფიცირებული ბუნებრივი ცეოლიტებით (სიბაისკი, ხოლინსკი) შესწავლილია მეტალების სორბციის სელექტიურობა და დადგენილია, რომ მოდიფიცირებული ცეოლიტით სორბცია მიმდინარეობს მეტალების იონებთან მოდიფიკატორების ზედაპირული კომპლექსების წარმოქმნის შედეგად. დესორცია კი მიმდინარეობს ამ კომპლექსების დაშლის ხარჯზე. შემოთავაზებულია ფერადი მეტალების (Ag(I) და რკინის (III)) ამოღების განზოგადოებული ტექნოლოგიური სქემა სელექტიური აღსორბციით კომპლექსწარმომქმნელი მოდიფიცირებული ცეოლიტების საშუალებით [32].

ბისმუტოლ 1-ით (1,3,4-თიადაზოლინ 2,5-დითიონი) იმობილიზებულ ბუნებრივ ცეოლიტზე სპილენძის (II) იონების სორბცია შეისწავლეს და დადგინეს სორბციის ოპტიმალური პირობები სტატიკურ და დინამიურ პირობებში ($pH = 5,0$, $\tau = 140$ წთ) [29].

ავტორების მიერ შესწავლილი იქნა Cr(III), Ni(II), Cu(II) და Cd(II) სორბცია ნატურალურ კლინოპტილოლიტზე და სინთეზურ NaP1 ცეოლიტზე. მეტალების კონცენტრაცია მერყეობდა $10 \div 200$ მგ/ლ ფარგლებში, მყარი და თხევადი ფაზის თანაფარდობა შეადგენდა $2,5 \div 10$ გ/ლ-ს. ცდები ტარდებოდა აბაზანის batch მეთოდით. დადგინდა, რომ სინთეზურ ცეოლიტს ~ 10 -ჯერ უფრო მეტი სორბციული შესაძლებლობა აქვს, ვიდრე ბუნებრივს [34].

შესწავლილია წყალხსნარებიდან მეტალის იონების Pb, Cd, Cu, Ag და Pb სორბცია ZnS-ით მოდიფიცირებულ ცეოლიტზე ЦБМ-53 [35].

ოქროს გამამდიდრებელ საწარმოს მჟავა ნაჟურ წყალში As, Fe და S-ის შესაბოჭად გამოყენებული იქნა ინდუქციური გეოქიმიური ბარიერები [36].

ხელოვნური გეოქიმიური ბარიერების შესაქმნელად მასალად გამოიყენეს ქიმიურად აქტიური მინერალები: სერპოფიტი, პილგუიარვის მასივის ტალკი და კურუვარას ბიოტი. აღნიშნული მინერალები გამოცდილი იქნა NiSO₄-ის ხელოვნურ ხსნარში. შეისწავლეს pH-ის ცვლილება და Ni და Mg-ის განაწილების კოეფიციენტი მყარ ფაზაში და ხსნარში. ამ კოეფიციენტების მაჩვენებლები თანხვედრილი იყო pH-ის მაჩვენებელთან სერპოფიტში და ბიოტიტში არ იყო თანხვედრილი ტალკის შემთხვევაში. ვარაუდობენ, რომ ეს იყო გამოწვეული იმით, რომ ამ დროს ხსნარში იყო K და ნაწილობრივ Fe. პროცესი შეისწავლეს PFA მეთოდით. გადაიღეს დიფრაქტოგრამები. მინერალის ხარჯის გაზრდის შესაბამისად იზრდებოდა Ni-ის ამოღება ხსნარიდან [37].

განხილულია წყალსატევებში დამაბინძურებელი ნივთიერებების გაწმენდის 3 ვარიანტი: 1. ბიოგეოქიმიური ბარიერი, რომელიც ამცირებს წყალმცენარეების ზრდას წყალსატევებში; 2. ტუტე და სორბციული გეოქიმიური ბარიერების საშუალებით იქმნება ჰიდროდინამიკური ბარიერი, რომელიც ყოფს გაუმარილებულ და მარილიან წყალს ერთმანეთისაგან; 3. თერმალური წყლების გაწმენდი ბარიერი, რომელშიც ჩალაგებულია გამტარი და გაუმტარი ბლოკები. ბოლოს გაკეთებულია ლუკი ავარიული გადასხმისათვის. გამტარი ბლოკები ასრულებენ გამოფილტრავის როლს, რომლებიც დაბინძურების შემდეგ ან იწმინდება, ან იცვლება [38].

პრაქტიკამ აჩვენა, რომ დაბინძურებული ჩამდინარე წყლების გაწმენდა ძვირადღირებულია. 1ლ გასუფთავებული წყლის ღირებულება უტოლდება 1ლ ძვირადღირებული ბენზინის ფასს და, შესაბამისად,

არარენტაბელურია. არსებობს ტექნოლოგიები და აპარატები, რომლებიც უზრუნველყოფენ მინიმალური კაპიტალდაბანდებით სასურველი ეფექტის მიღწევას.

ამდენად, ჩამდინარე წყლების გაწმენდისას ყოველი კონკრეტული შემთხვევისათვის შერჩეული უნდა იქნას წყლის გაწმენდის ისეთი ტექნოლოგია, რომელიც არ მოითხოვს დიდ კაპიტალდაბანდებებს, იქნება რენტაბელური და უფრო მეტად პრობლემურს არ გახდის გარემოს დაბინძურების საკითხს.

ამ თვალსაზრისით მიგვაჩნია, რომ ჩამდინარე წყლების გაწმენდის ერთ-ერთ პერსპექტიულ მეთოდს ხელოვნური გეოქიმიური ბარიერები წარმოადგენს.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Chanturiya V., Masloboev V., Makarov D., Mazukhina S., Nesterov D., Menshikov Yu. Artificial geochemical barriers for additional recovery of non-ferrous metals and reduction of ecological hazard from the mining industry waste. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, 2011, v. 46, №13, p. 1579-1587.
2. Исаева О.Ю. Исследование перспективных методов очистки сточных вод от тяжелых металлов с целью создания эколого-геохимических барьерных зон. Диссертация, Уфа, 2006.
3. П.М. Соложенкин, В.П. Небера. Гальванохимическая обработка сточных вод. *Экология и промышленность России*, 2000, июль, с. 10-13.
4. მ. მამარდაშვილი, რ. თუშურაშვილი, მ. ფანჩვიძე. სპილენძის (II) იონების შემცველი ჩამდინარე წყლების იონმიმოცვლითი მეთოდით გაწმენდის ოპტიმალური პირობების დადგენა. *საქ. მეცნ. აკად. „მაცნე“*, ქიმიის სერია, 2008, ტ. 34, №3, გვ. 343-346.
5. ჯ. გველესიანი, თ. ლეჟავა, ც. გაგნიძე, მ. მამფორია, თ. როყვა. ელექტროლიზური მადნეულის კარიერული წყლებიდან სპილენძის, სელექტიური ამოღებისათვის. *საქ. მეცნ. ეროვნ. აკად. „მაცნე“*, ქიმიის სერია, 2008, ტ. 34, №4, გვ. 481-484.
6. А.Ф. Никифоров, Н.В. Брызгалова, Е.В. Мигалатий и др. Извлечение тяжелых металлов и природных вод активированными углями. *Экологические проблемы промышленных регионов. Сб. научных трудов Международной научн.-техн. конференции. Екатеринбург*, 2003, с. 273-274.
7. А.Ф. Никифоров, Н.В. Брызгалова, Е.В. Мигалатий и др. Сорбция тяжелых металлов из природных вод синтетическими ионообменными смолами. *Экологические проблемы промышленных регионов. Сб. научных трудов Международной научн.-техн. конференции. Екатеринбург*, 2003, с. 271-273.
8. М.В. Рыльников и др. Совершенствование процесса извлечения меди из медьсодержащих промышленных растворов, Москва, ГИАБ, 2001, №2, с. 75-77.
9. *Current Science*, 2004, vol. 86, №1.
10. Lambert M., Leven B.A., Green R.M. New methods of cleaning up heavy metals in soils and water. *Environmental Science and Technology Briefs for citizens*.
11. Перельман А.И. Геохимия. М., Высшая школа, 1989, 582 с.
12. Перельман А.И., Воробьев А.Е. Ландшафтно-геохимические условия размещения предприятий горной промышленности. *Изв. РАН. Серия географическая*, 1994, №2, с. 50-61.
13. Жижаев А.М., Брагин В.И., Михайлов А.Г. Осаждение меди с использованием природных карбонатов кальция. *Обогащение руд*, 2001, №5, с. 13-17.
14. Изотов А.А., Ковердяев О.Н., Вершинина О.О. Способы снижения воздействия дренажных вод на окружающую среду в горнодобывающих районах. *Горный журнал*, 2006, №10, с. 103-106.
15. Орехова Н.Н. Концептуальные и технологические подходы к ресурсо-воспроизводящей переработке гидроминерального техногенного сырья. *Мат. Межд. совещания «Научные основы и современные процессы комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья»*, Казань, 2010, с. 431-433.
16. Мильвит Н.В., Шашкова И.Л., Ратько А.И., Вегер В.А. Сорбционные свойства карбонатсодержащих трепелов. *ЖПХ*, 2007, т. 80, №11, с. 1819-1825.
17. Рубановская С.Г., Величко Л.Н. Сорбция ионов тяжелых металлов природными материалами. *Известия ВУЗов. Цветная металлургия*, 2006, №4, с. 37-39.

18. Бочкарев Г.Р., Пушкарева Г.И., Ростовцев В.И. Интенсификация процессов рудоподготовки и сорбционного извлечения металлов из техногенного сырья. ФТПРПИ, 2007, №3, с. 129-139.
19. Изотов А.А., Ковердяев О.Н., Вершинина О.О. Способы снижения воздействия дренажных вод на окружающую среду в горнодобывающих районах. Горный журнал, 2006, №10, с. 103-106.
20. Tabatabae S.H., Liaghat A. Using of natural zeolites as a heavy metals absorber for waste water reuse in irrigation. Ninth International Water Technology Conference, IWTC9, Sharm-El-Sheikh, Egypt, 1165, 2005.
21. Ghasemi-Fasaee, M. Gafari-Haghighi, S.M. Mousavi and M. Dehghan. Sorption characteristics of heavy metals onto natural zeolite of clinoptilolite type. International Research Journal of Applied and Basic Sciences, vol. 3(10), 2012. pp. 2079-2084.
22. Yazan Taamne H., R. Al Duairi, The efficiency of Jordanian natural zeolite for heavy metals removal. Appl. water Sci., (2013), 3:77-84.
23. H. Turkyilmaz, T. Karral, S.Y. Yibdz. Optimization of lead adsorption of mordenite by response surface methodology: characterization and modification, Journal of Environmental Health Science and Engineering, 2014, 12:5.
24. I.L. Moreno, F. Bastida, M. Ros, T. Hernandez and C. Garcia. Soil organic carbon buffers heavy metal, contamination on semiarid soils. Effects of different metal threshold levels on soil microbial activity, 2009.
25. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science 280 (2004), 309-314.
26. Раджабли С.Б., Ахмедов Р.Г. Вопросы комплексного использования и охраны водных ресурсов. Тр. Азерб. НИИ водных проблем. Баку, 1979, вып. VIII. с. 91-96.
27. Миронова Л.И., Никашина В.А. Применение клиноптилолита для извлечения меди из морской воды. Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Мецниереба, Тбилиси, 1985, 231-234.
28. ლ. ცერცვაძე, დ. ჩეტკერაშვილი. მიკროორგანიზმთა ცხოველმყოფელების პროდუქტების როლი ლითონების ბიოქიმიური გამოტუტვისას. ჟურნ. „მეცნიერება და ტექნოლოგიები“, 2001, №4-6.
29. Валиева И.Р. Нефедов В.А. Сорбция меди и цинка из сбросовых и поверхностных вод цеолитовыми и цеолит-монтмориллонитовыми породами Урала, «Фан-Наука», вып. 6, 2012.
30. Климов Е.С., Бузаева М.В. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод. Ул. ГТУ, 2011.
31. T. Motsi, N.A. Rowson, M.I.H. Simmons. Adsorption of heavy metals from acid main drainage by natural zeolite. International Journal of Mineral Processing, v. 92, is. 1-2, 2009, pp. 42-48.
32. Кунилова И.В. Разработка метода извлечения ионов цветных металлов и серебра из медьсодержащего техногенного сырья на основе использования химически модифицированных природных цеолитов. Диссертация, 2007.
33. Иванов В.Н., Полянский Р.А., Седова А.А. Сорбция ионов меди (II) Висмутолом 1, иммобилизованным на природном цеолите, Вестник Моск. Ун-та, сер. 2, Химия 2005, т. 46, №1, с. 61-65.
34. Alvaze Z.-Ayoso, Garcia-Sanchez. Querol Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, Water Research, 2003, vol. 37, is. 20, pp. 4855-4862.
35. Мовчан Н.И., Наймушина А.В., Петрова Е.В., Умарова Н.Н. Сорбция ионов металлов из водных растворов с помощью модифицированных цеолитов. Тезисы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока-2004».
36. Induction of geochemical barrier for As, Fe and S immobilization in a sulfide substrate. Rev. Bras. Scienc. solo, 2012, vol. 36, no. 2, Vicosa Mar/Apr.
37. Баюрова Ю.Л., Нестеров Д.П., Корнева Е.А., Светлов А.В., Макаров Д.В., Маслобоев В.А. Искусственные геохимические барьеры для решения экологических и технологических задач. Вестник МГТУ, 2013, том 16, №3, 536-541.
38. Гаев А.Я., Алферов И.Н., Алферова Н.С. Комплексные барьеры для защиты водохозяйственных объектов. Вест. Пермского Ун-та, Геология, 2007, вып. 4.

**TECHNOLOGY OF PURIFICATION OF WATER CONTAMINATED
BY COPPER-BEARING WASTE**

Neli Kalabegashvili, Dali Ioseliani, Gulnara Balarjishvili, Lia Samkharadze,
Irma Mikadze, Avtandil Dolidze

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry at Iv. Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Intensification of production capacities for extraction of minerals drastically worsens environment when contaminating atmosphere, soil, surface and ground water by heavy metals. After completion of extraction the toxic chemical elements even for decades are removed by ground waters. One of the prospective methods of water purification is an application of artificial geochemical barriers made from local accessible raw materials. Examples of study of different sorptive geochemical barriers, especially on the basis of natural and synthetic zeolites, as well as other aluminosilicates are considered. Respective technology of contaminated water purification should be selected, which will be cost-effective and will not create additional problems for the environment.

**ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ВОДЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ МЕДЬСОДЕРЖАЩИМИ
ОТХОДАМИ**

Н.Калабегашвили, Д.Иоселиани, Г.Баларджишвили,
Л.Самхарадзе, И.Микадзе, А.Долидзе

Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили . Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Интенсификация производственных мощностей по добыче полезных ископаемых резко ухудшает окружающую среду загрязняя тяжелыми металлами атмосферу, почву, поверхностные и грунтовые воды. После окончания добычи токсичные химические элементы еще десятки лет выводятся грунтовыми водами. Одним из перспективных методов очистки вод является применение искусственных геохимических барьеров из местного доступного сырья. Рассмотрены примеры исследования различных сорбционных геохимических барьеров, особенно на основе природных и синтетических цеолитов, а также других алюмосиликатов. Для каждого конкретного случая следует подобрать соответствующую технологию очистки загрязненной воды которая будет рентабельной и не создаст дополнительные проблемы для окружающей среды.

ბუნებრივი ნედლეულიდან კატეხინებისა და ფლავონოიდების გამოყოფის ტექნოლოგია

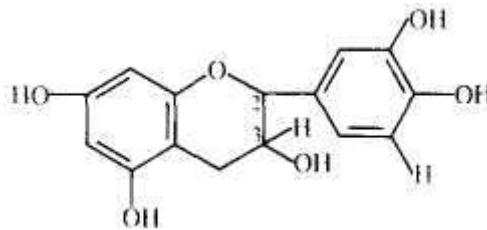
ლეილა ტატიაშვილი, ირმა მიქაძე, ნანა წეროძე, მაია ჯაფარიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი/პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ჩატარებულია სამუშაო ყურძნის წიპწიდან კატეხინებისა და ფლავონოიდების გამოსაყოფად სხვადასხვა გამხსნელების საშუალებით. დამუშავებულია ექსტრაგირების მეთოდის კლოროფორმითა და სპირტის წყალხსნარით. გამოკვლეულია კატეხინების შემცველობა ყურძნის წიპწის შემადგენლობაში.

კატეხინები წარმოადგენენ უნიკალურ ბუნებრივ ანტიოქსიდანტებს, რომელთაც ახასიათებთ ანტიბაქტერიული თვისებები. ისინი იცავენ ორგანიზმს თავისუფალი რადიკალების შეტევისაგან და წინააღმდეგობას უწევენ უჯრედების დაზიანებასა და დაშლას. სწორედ ამ თვისების მეშვეობით ანელებენ დაბერების პროცესს და ხელს უწყობენ ონკოლოგიურ დაავადებათა პროფილაქტიკას.

ისინი მიეკუთვნებიან განსაკუთრებით აღდგენისუნარიან ფლავონოიდურ ნაერთებს, რომელთა სტრუქტურასაც საფუძვლად უდევს სისტემა 2-ფენილქრომანა (ფლავანა).



ეპიკატეხინი

კატეხინის მოლეკულა შეიცავს ნახშირბადის ორ ასიმეტრიულ ატომს (C2 –C3) და შესაბამისად, ყოველი მოლეკულისათვის შესაძლებელია 4 იზომერის არსებობა. სხვა ფლავონოიდებისაგან განსხვავებით, როგორც წესი, ისინი არ წარმოქმნიან გლიკოზიდებს (გლიკოზიდური ფორმები აღმოჩენილია მხოლოდ ერთეულ შემთხვევებში), მცენარეებში არსებობენ მონომერების ან უფრო რთული კონდენსირებული ნაერთების სახით. კატეხინი წარმოადგენს უფერო, კრისტალურ ნივთიერებას, რომელიც ადვილად იჟანგება მზის სინათლეზე ან გაცხელებისას და შედეგად ღებულობს მუქ შეფერილობას.

იგი ფართოდაა გავრცელებული მცენარეულ სამყაროში. განვიხილოთ ბუნებრივ ნედლეულში შემავალი კატეხინები და მათი თვისებები. აღნიშნულ ნაერთთა კლასს ყველაზე დიდი რაოდენობით შეიცავს თეთრი ჩაი, ოდნავ ნაკლებს მწვანე ჩაი, ასევე მნიშვნელოვანი რაოდენობით არიან ისინი აღმოჩენილი მრავალ ნაყოფსა და კენკრაში (ვაშლი, კომში, გარგარი, ატამი, ქლიავი, ალუბალი, მარწყვი, მოცხარი, ყოლო და სხვ.). კატეხინები ასევე აღმოჩენილია კაკოსა და შავ ყურძენში. სწორედ ტანინის შემცველობა განსაზღვრავს მასში კატეხინების არსებობას. ტანინი არის კატეხინების ერთ-ერთი იზომერის ზოგადი დასახელება. მრავალი მცენარეული პროდუქტის ანტიოქსიდანტური თვისება მნიშვნელოვანწილად განპირობებულია სწორედ კატეხინების შემცველობით. მათი სასარგებლო, ორგანიზმის დამცველი თვისებები შეიძლება წარმოადგენილი იქნას ყურძნის მაგალითზე. მის გამო ანტიოქსიდანტური ეფექტით ხასიათდებიან ბროკოლი, მიწის თხილი, სტაფილო და მარწყვი.

განსაკუთრებულ ინტერესს იწვევს შავ ღვინოში შემავალი პოლიფენოლები, რომლებსაც ახასიათებთ მაღალი ბიოლოგიური აქტიურობა და იყოფიან ძირითად ჯგუფებად:

1. ფენოლმჟავები;
2. ფლავონოიდები;
3. კატეხინები;
4. ანტოციანები.

ფლავონოიდები ხასიათდებიან არა მარტო ანტიოქსიდანტური, ბაქტერიოციდული და მზისგან დამცავი [1,2], არამედ სხვა მრავალი სასარგებლო მონაცემებით. კერძოდ, ადამიანის ორგანიზმში კაპილაროპროტექტორული (დამცავი) თვისებითაც. გარდა ამისა, ბოლო პერიოდში შეისწავლება მათი ანტიისმისინური [3,4] და ანტიანთებითი მოქმედება. ცნობილია ყურძნის შემცველობაში შემავალი ფლავონოიდების უნარი - გაამაგრონ ბოჭკოვანი [4,5] ქსოვილები. ისინი ორგანიზმს იცავენ ულტრაიისფერი [1,5,6] დასხივებისაგან. ასევე მათ უკავიათ დიდი ადგილი კოსმეტიკური საშუალებების წარმოებაში.

ჩვენთვის ძირითად ამოცანას წარმოადგენდა განსაკუთრებით აქტიური თვისებების მქონე ინდივიდუალური ფლავონოიდებისა და მათი ნარეგების გამოყოფა. ფლავონოიდის შემცველი კონცენტრატების სამრეწველო წარმოება მოითხოვს მათი მიღების იაფი ტექნოლოგიური მეთოდების შემუშავებას.

მნიშვნელოვანია ყურძენში შემავალი პოლიფენოლების შემცველობა, რომელიც შეადგენს დაახლოებით 95%-ს [7]. შავი ყურძენი შეიცავს ფენოლური მჟავების ორ ტიპს: ერთ-ერთია უმნიშვნელო რაოდენობით სალიცილის მჟავა, ხოლო შედარებით მეტი შემცველობა აქვს პროტოკატეხინურ და პ-ჰიდროქსიბენზონურ მჟავებს, ასევე ყურძენში აღმოჩენილია ვანილინის და ო-პიროკატეხინის მჟავები [8]. მასში პოლიფენოლური ნაერთის შემცველობა და რაოდენობა დამოკიდებულია ჯიშზე, ნიადაგის ტიპზე და ამინდზე.

ყურძნის შემადგენლობაში ფენოლური ნაერთების რაოდენობა მესამე ადგილზეა ნახშირწყლებისა და ორგანული მჟავების შემდეგ. ნაყოფის გარდა ფლავონოიდებს ასევე მნიშვნელოვანი რაოდენობით შეიცავს ვაზის ქერქი, წიპწა და ყლორტები.

ვაზის კომპონენტებში შემავალი ფენოლური ნივთიერება, რომელიც ექვემდებარება ექსტრაქციას, წარმოადგენილია შემდეგი თანაფარდობით: 10% რბილობში, 60-70% წიპწაში, 28-35% ქერქში [9]. ფენოლური ნაერთების შემცველობა შავსა და თეთრი ყურძნის ჯიშებში განსხვავებულია. ამერიკელმა მეცნიერებმა დაადგინეს, რომ თეთრი ყურძნის ჯიშებში ისინი უპირატესად წარმოადგენილია კუმარული მჟავების ეთერებით, კატეხინებითა და პროანტოციანიდებით [10], ხოლო შავი ყურძნის ჯიშები მეტ-ნაკლებად შეიცავს: ჰიდროქსიბენზონურ და ჰიდროქსიდარიჩინის მჟავებს, პროანტოციანიდინებს, ანტოციანებს და ფლავონოლების გლიკოზიდებს.

მნიშვნელოვანია, რომ წიპწა შეიცავს 83% ტანინს ანუ პროანტოციანიდინებს (კატეხინის ოლიგომერებს). კატეხინების შემცველობა მერქანში მერყეობს 0.7-დან 3.5-მდე, ქერქში 0.3-დან 4.3%-მდე, წიპწაში კი 2-დან 3%-მდე [11]. მათი შემცველობით ყურძნის ჯიშებიდან განსაკუთრებით გამოირჩევა შავი პინო და საფერავი [12]. ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ წიპწიდან და მერქნიდან გამოწველილვის შედეგად მიღებულ ექსტრაქტებში ტანინების რაოდენობა იდენტურია, თუმცა შემცველობა განსხვავდება. წიპწის ტანინში უპირატესობა ენიჭება (+)-კატეხინს და (-)-ეპიკატეხინს, ხოლო მერქნისაში კი (-)-ეპიპალოკატეხინსა და (+)-კატეხინს [13].

ლეიკოანტოციანიდები ყველაზე დიდი რაოდენობით შედის წიპწაში, შემდეგ ქერქში და ყველაზე ნაკლები რბილობში. პოლიმერიზაციისკენ მიდრეკილების გამო ლეიკოანტოციანიდები ყურძენში ძირითადად პოლიმერული ფორმით არიან წარმოდგენილნი. შავ ყურძენში ლეიკოანტოციანიდების კონდენსირებულმა რაოდენობამ შეიძლება მიაღწიოს 1500-2000მგ/კგ [13]. ანტოციანების შემცველობა ყურძენში მაქსიმალურ რაოდენობას აღწევს სექტემბრის ბოლოს, ყურძნის კრეფის პერიოდში, ხოლო ნაყოფის გვიან მოკრეფისას შეინიშნება ანტოციანების შემცველობის შემცირება პიგმენტების დაშლის გამო [13]. მცენარეთა ბიოლოგიურ სისტემებში წარმოადგენილია ანტიოქსიდანტები – ნივთიერებები, რომელთაც გააჩნიათ არასასურველი პროცესების შეწყვეტის უნარი.

პოლიფენოლები წარმოადგენენ მცენარეული წარმოშობის ნივთიერებათა ფართო სპექტრს, რომლებიც შეიცავენ არომატულ რგოლსა და ჰიდროქსილურ ჩამნაცვლებელს. ისინი თავიანთი ქიმიური სტრუქტურით წარმოადგენენ მძლავრ ანტიოქსიდანტებს - პროტონებისა და ელექტრონების დონორებს, რომელიც აუცილებელია მცენარეების უჯრედული მეტაბოლიზმისათვის [14-16]. დამტკიცებულია, რომ ყურძნის ფლავონოიდები ამცირებენ ჟანგვის პროცესს. ამასთან, ყურძნის პოლიფენოლები აღმოჩნდნენ ატოკოფეროლზე 2-ჯერ უფრო ეფექტურები [17]. ქვემოთ მოცემული ცხრილი №1 გვიჩვენებს ჟანგბადის სუპეროქსიდის ინჰიბირებისას ამა თუ იმ ანტიოქსიდანტის ეფექტურობას [17].

შედეგები გვიჩვენებს, რომ პროანტოციანიდინი (კატეხინის დიმერი) ჟანგბადის სუპეროქსიდის რადიკალის შეკავებისას C ვიტამინთან შედარებით თითქმის 20-ჯერ უფრო ეფექტურია. ასევე ნათელია, რომ მალვიდინის გლუკოზიდი მონომერებს შორის ეფექტურობით გამოირჩევა [18].

სხვადასხვა ნარეების – ღვინის სახეობების, ყურძნის ნაყოფის და ბიოლოგიური ხსნარების ანტიოქსიდანტური შესაძლებლობების განსაზღვრისათვის გამოიყენება განსხვავებული მეთოდები.

ცხრილი 1. ანტიოქსიდანტური ეფექტურობა ჟანგბადის სუპეროქსიდის ინჰიბირებისას

№	ნივთიერება	%
1	დიმერი კატეხინ-კატეხინი	78
2	დიმერი კატეხინ-ეპიკატეხინი	72
3	დიმერი ეპიკატეხინ-ეპიკატეხინი	63
4	ეპიკატეხინი	30
5	კატეხინი	25
6	მალვიდინის კლუკოზიდი	32
7	ქლოროგენის მჟავა	25
8	რუტინის გლუკოზიდი	24
9	კოფეინმჟავა	20
10	ასკორბინის მჟავა (ვიტამინი C)	4

საზგასმით აღვნიშნავთ, რომ ანტიოქსიდანტური თვისებების ანალიზი იძლევა მხოლოდ ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების ზემოქმედების მიახლოებით სურათს ცოცხალ უჯრედზე. გარდა ამისა, პრეპარატის ანტიოქსიდანტური უნარი წარმოადგენს არა მარტო სხვადასხვა ანტიოქსიდანტების ზემოქმედების ჯამის შედეგს, არამედ ასევე დამოკიდებულია მიკროგარემოსა და სინერგეტიკულ და პრეპარატის შემადგენელი ნაწილაკების ანტაგონისტურ ზემოქმედებაზე. ფლავონოიდების ანტიოქსიდანტურ აქტიურობას გამოხატავენ E ვიტამინის ექვივალენტებში, სადაც სტანდარტად გამოყენებულია ტროლოქსი, რომელიც თავის მხრივ წარმოადგენს სპირტში ხსნადი ვიტამინი E-ს ანალოგს. აქტიურობის ინდექსს ან ანტიოქსიდანტის სრული რეაქციის უნარიანობას განსაზღვრავენ თავისუფალი რადიკალების კონცენტრაციის გაზომვით.

ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ არსებობს დამოკიდებულება სხვადასხვა ფლავონოიდის სტრუქტურასა და მათ ანტიოქსიდანტურ აქტიურობას შორის [19]. ანტიოქსიდანტურ აქტიურობაზე ზემოქმედების ძირითად ფაქტორს წარმოადგენს რგოლში ჰიდროქსილირების ხარისხი. გამოკვლევების თანახმად, ფლავონოიდების ანტიოქსიდანტური აქტიურობა დამოკიდებულია არა მხოლოდ ჰიდროქსილირებული ჯგუფების რაოდენობასა და მდებარეობაზე, არამედ აგრეთვე ოქსო-ჯგუფის არსებობაზე 4-მდგომარეობაში და ნახშირბადის 2- და 3- ატომებს შორის უჯერ ბმაზე. შესწავლილია სხვადასხვა ჯგუფის ფლავონოიდების ანტიოქსიდანტური აქტივობა, კერძოდ: ფლავონოლების, ფლავონოვების ფლავონონებისა და დიჰიდროფლავონოლების [20,21]. ქვემოთ მოცემულია რამოდენიმე ნაერთის სტრუქტურა და P-კაროტინისა და ლანოლენის მჟავის ჟანგვასთან დამოკიდებულებაში მყოფი ანტიოქსიდანტური აქტივობა.

გამოკვლეულია, რომ ანტოციანიდური ნარევი გამოიყენება ანთების სამკურნალოდ. იგი რუტინზე და კვერცეტინზე ეფექტური აღმოჩნდა. გარდა ამისა, მკურნალობის ეფექტი დამოკიდებულია ანტოციანიდის დოზაზე [22].

ჩვენი ინტერესის სფეროს წარმოადგენს ყურძნის წიპწიდან პოლიფენოლების გამოყოფა და გასუფთავება. ბიომასის წინასწარი დამუშავება პეტროლეუმის ეთერით ან ჰექსანით, საშუალებას იძლევა მასალა სტეროლების, კაროტენოიდებისა და ქლოროფილებისაგან გაგათავისუფლოთ.

მცენარეული ნედლეული ექსტრაქციამდე გაშრობას საჭიროებს. კატეხინების გამოსაყოფად აუცილებელია ექსტრაგენტის შერჩევა. ოპტიმალური შედეგის მისაღებად სხვადასხვა გამხსნელებიდან შერჩეული იქნა ქლოროფორმი. ექსტრაგირება ხდება სოქსლეტის აპარატის მეშვეობით. შემდეგ დამუშავებული წიპწა მოვათავსეთ სპირტის წყალხსნარში, რის შედეგადაც ბუნებრივი მცენარეული

ნედლეულიდან გამოწვლილული იქნა კატეხინები. მიზნობრივი პროდუქტი შესწავლილია ქრომატოგრაფიული მეთოდით.

ცხრილი 2. P-კაროტინისა და ლანოლენის მჟავის ჟანგვასთან დამოკიდებულებაში მყოფი ანტიოქსიდანტური აქტიულობა

№	ნივთიერება	%
1	ემპფეროლი	65.3
2	ალანგინი	64.9
3	ვერცეტინი	63.6
4	ორინი	63.5
5	ლობინეტინი	61.7
6	იტეზინი	61.6
7	ემფირიდი	60.0
8	3-ჰიდროქსი-ფლავონი	59.4
9	არიციტრინი	28.5
10	ლარიციტრინ-3-O-გლიკოზიდი	26.2
11	ირიცეტინი	18.4
12	3,5,7,3,4 ჰექსამეტოქსი-ფლავონი	2.6
13	3,5,7,3,4- პენტამეტოქსი ფლავონი	1.1
14	რუტინ O-რუტიოზიდ	10.2
15	ლავონი	1.5
16	5-ჰიდროქსი-ფლავონი	4.0
17	7-ჰიდროქსი-ფლავონი	2.1
18	Xრიზინი	20.8
19	ლავონი	1.5
20	არენგენინი	6.3
21	პიგენინი	0.7

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Бранд-Гарнис Э., Вандансик П. Флавоноиды в косметике // Косметика и медицина. 2001, N. 5. С. 22-45.
2. Сизова Н.В. Биофлавоноиды антиоксиданты и иммуномодуляторы в косметологии: антиоксидантное, бактерицидное и солнцезащитное действие. Тезисы на IX международной научно-практической конференции // Сырье и упаковка. Москва, 2001, N. 22. P. 17-18.
3. Hou D.X., Ose T., Lin S., Harazoro K., Imamura I., Kubo M., Uto T., Terahara N., Yoshimoto M., Fujii M. Anthocyanidins induce apoptosis in human promyelocytic leukemia cells: structureactivity relationship and mechanisms involved // Int. J. Oncol. 2003, V. 23. P. 705712.
4. Gu M, Singh RP, Dhanalakshmi S, Agarwal C, Agarwal R. Silibinin inhibits inflammatory and angiogenic attributes in photocarcinogenesis in SKH-1 hairless mice // Cancer Res. 2007, V. 67. N.7. P. 3483-3491.
5. Pycnogenols to Elastin Affects its Rate of Degradation by Elastases // Biochem. Pharmacol. 1984, V. 33, N. 24, P. 3933-3939.
6. Mazza G. Anthocyanins in grapes and grape products // Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 1998, V.35. N.4. P. 341-371.

8. Кондакова Н.В., Заичкина С.И., Розанова О.М. Сахарова В.В. Противолучевые свойства лекарственного средства "диквертин" по микроядерному тесту *in vivo* при умеренных малых дозах ионизирующей радиации // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии., 2002, N. 4. С. 46-49.
9. Prieur C., Rigaud J., Cheynier V., Moutounet M. Oligomeric and polymeric procyanidins from grape seeds // *Phytochemistry*, 1994, V. 26. P. 781-784.
10. Ribereau-Gayon P. Les flavonoids de la baie dans le genre *Vitis* // *Compt. Rend. Acad. Sci. France*, 1964, N. 258. P. 1335-1337.
11. Singleton L.T. Localization of procyanidins in grape seeds // *Am. J. Enol. Vitic.* 1994, V. 45. P. 259-262.
12. Lee C.Y., Jaworski A.W. Fractionation and HPLC determination of grape wine // *J. Agric. Food Chem.* 1987, V. 35, N.2, P. 257-259.
13. Edelman A., Diewok J., Schuster K.C., Lendl. B., Rapid method for the discrimination of red wine cultivars based on mid-infrared spectroscopy of phenolic wine extracts // *J. Agric. Food Chem.* 2001, V. 49. N. 3. P. 1139-1145.
14. Владимирив Ю.А. Свободнорадикальное окисление липидов и физические свойства липидного слоя биологических мембран // *Биофизика*. 1987, Т. 32. N. 5. С. 830-844.
15. Kinsella J.E., Frankel E.N., German B., Kanner J. Possible mechanisms for the protective role of antioxidants in wine and plant foods // *Food Technology*. 1993, V.47. P. 85-89.
16. Conner E.M., Grisham M.B. Inflammation, free radicals, and antioxidants // *Nutrition*. 1996, V. 12. N. 4. P. 274-277.
17. Frankel E.N., Waterhouse A.L., Teissedre P.L. Principal phenolic phytochemicals in selected Californian wines and their antioxidant activity in inhibiting oxidation of human low-density lipoproteins // *J. Agric. Food Chem.* 1995, V. 43. P. 890-894.
18. Masquelier J. Procyanidolic oligomers (Leucocyanidins) translated from French. // *Parfums Cosmetiques Aromes*. 1990, V. 95. N. 4. P. 89-97.
19. Heim K. E., Tagliaferro A. R., Bobilya D. J. Flavonoid antioxidants: chemistry, metabolism and structure-activity relationships//*J. Nutr. Biochem.* 2002,13. P. 572-584.
20. Farkas O., Jakus J., Héberger K., Quantitative Structure Antioxidant Activity Relationships of Flavonoid Compounds // *Molecules*. 2004, N. 9, P. 1079-1088.
21. Miller NJ, Rice-Evans CA. Cinnamates and hydroxybenzoates in the diet: antioxidant activity assessed using the ABTS radical cation // *British Food Journal*. 1997, V. 99. P. 5761.
22. Costantini A, De Bernardi T, Gotti A. Clinical and capillaroscopic evaluation of chronic uncomplicated venous insufficiency with procyanidins extracted from *Vitis Vinifera* II *Minerva Cardioangiol.* 1999, Vol. 47. N. 1-2. P. 39-46

THE TECHNOLOGY OF SEPARATION CATECHINES AND FLAVONOIDES FROM NATURAL RAW MATERIALS

Leila Tatiashvili, Irma Mikadze, Nana Tserodze, Maia Djaparidze
TSU / Petre Melikishvili Physical and Organic Chemistry/

SUMMARY

We have carried out work to separate catechines and flavonoides from grape seeds using various solvents. Extraction method has been developed with chloroform and alcohol-water solution. The research was done about catechine content in the grape seed consistency.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ КАТЕХИНОВ И ФЛАВОНОИДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

Л.Т.Татиашвили, И.И.Микадзе, Н.П.Церодзе, М.З.Джапаридзе
ТГУ / Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Проведена работа для выделения катехинов и флавоноидов из виноградной косточки с помощью различных растворителей. Разработана методика экстрагирования хлороформом и водным раствором спирта. Изучено содержание катехинов в составе виноградной косточки.

**ენდოფიტური სოკოებიდან ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების
მიღების შესაძლებლობები**

ნათია ბარბაქაძე, თამარ ღვებუაძე, ნინო ქავთარაძე, ლიპარიტ დოლიძე, ირმა მიქაძე,
ავთანდილ დოლიძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

ენდოფიტურ სოკოებს უნარი აქვთ, დააგროვონ ბიოლოგიურად აქტიური იგივე ნაერთები, როგორც - მის მასპინძელ-მცენარეს. გამოკვლეულია ენდოფიტური სოკოები, რომლებიდანაც შესაძლებელია მთელი რიგი მცენარეული ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიღება. ისინი ანტიმიკრობული, ინსექტიციდური, ციტოტოქსიკური და ანტიისმისივური აქტივობით ხასიათდება. საქართველოში შესაძლებელია ბაწარას სახელმწიფო ნაკრძალში არსებული რელიქტური უთხოვარის (*Taxus baccata*) და სხვა ადგილობრივი შერჩეული მცენარეების კორომებში არსებული ენდოფიტური სოკოს გამოყენება ანტიმიკრობული ნაერთების მისაღებად, რაც, უდავოდ პერსპექტიულია ბუნებრივ საშუალებებზე მზარდი მოთხოვნილებიდან გამომდინარე.

მცენარეთა ენდოფიტური სოკოები მნიშვნელოვანი და ახალი რესურსია ბუნებრივი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების მისაღებად შემდგომში მათი გამოყენების მიზნით სოფლის მეურნეობაში, მედიცინასა და კვების მრეწველობაში. ბოლო ორი ათეული წელია ენდოფიტურ სოკოებში აღმოჩენილია ანტიმიკრობული, ინსექტიციდური, ციტოტოქსიკური და ანტიკანცეროგენული ბევრი ახალი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერება. ენდოფიტურ სოკოსა და მის მასპინძელ-მცენარეს შორის ხანგრძლივი თანაცხოვრების შედეგად ჩამოყალიბდა სასარგებლო ურთიერთობები. ენდოფიტურ სოკოებს შეუძლიათ იმავე ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების დაგროვება, რომლებიც მათ მასპინძელ-მცენარეებს აქვთ. გამოკვლეულია ენდოფიტური სოკოები, რომლებიდანაც შესაძლებელია მთელი რიგი მცენარეული ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მიღება.

ენდოფიტური სოკოები მიკროეკოსისტემის მნიშვნელოვანი კომპონენტია [1-3]. ბუნებაში მილიონამდე ენდოფიტური სოკოა აღმოჩენილი, რომელთაგან მიღებული ბიოლოგიურად აქტიური პროდუქტები გამოიყენება სოფლის მეურნეობაში, მედიცინასა და კვების პროდუქტების წარმოებაში [4-6]. ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთი (ტაქსოლი) აღმოაჩინეს ენდოფიტურ სოკო *Taxomyces andreanae*-ში [7]. ენდოფიტური სოკოებიდან მიღებულ ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთებს აქვთ ანტიმიკრობული, ინსექტიციდური, ციტოტოქსიკური და სიმსივნის საწინააღმდეგო თვისებები. ისინი კლასიფიცირდებიან ალკალოიდებად, ტერპენოიდებად, სტეროიდებად, ქინონებად, ფენოლებად და ლაქტონებად [2-8]. მასპინძელ-მცენარეს ენდოფიტის გადასარჩენად შეუძლია მრავალფეროვანი საკვების მიწოდება და, მეორე მხრივ, მასპინძელი-მცენარეები, ენდოფიტებისაგან წარმოქმნილი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მეშვეობით, ეწინააღმდეგებიან ბიოტურ და აბიოტურ სტრესებს [3-9]. ზოგიერთმა ენდოფიტურმა სოკომ გამოიმუშავა ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების წარმოქმნის იგივე უნარი, როგორც მასპინძელ-მცენარეს აქვს. ეს კი სასარგებლოა, რათა დამუშავდეს ახალი მიდგომა იშვიათი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მისაღებად [6-10].

პაკლიტაქსელი (ტაქსოლი) ტეტრაციკლური დიტერპენოიდი პირველად გამოყოფილია *Taxus brevifolia*-ს ქერქიდან [11]. იგი ცნობილია, როგორც პროსტატის, ფილტვების, საკვერცხეების და სარძევე ჯირკვლების კიბოს საწინააღმდეგო საშუალება. აქამდე პაკლიტაქსელის ძირითად საკვებად მიჩნეული იყო ველური მცენარე *Taxus*. ის ძალიან მცირე რაოდენობითაა თავმოყრილი ამ მცენარის წიწვებში, ფესვებსა და ქერქში. ბაზარზე მზარდი მოთხოვნილების დასაკმაყოფილებლად საჭიროა ალტერნატიული რესურსისა და პოტენციური სტრატეგიის დამუშავება. გამოყენებულია სხვადასხვა მიდგომები, როგორცაა სავლეთ კულტივაცია და ა.შ. თუმცა ეს მიდგომა არარაციონალურია რიგი ნაკლოვანებების (დაბალი მოსავლიანობა და არაეკონომიურობა) გამო. [7]. ამ აღმოჩენამ პირველად ცხადყო, რომ მცენარის ენდოფიტურ სოკოს შეუძლია წარმოქმნას პერსპექტიული და ღირებული პროდუქტი-პაკლიტაქსენი. ჯერჯერობით დამტკიცებულია ენდოფიტური სოკოს 19 სახეობა, რომელთაც პაკლიტაქსელის და მისი ანალოგების წარმოქმნის უნარი შესწევთ.

პოდოფილოტოქსინი (PDT) და არილტეტრადინლიგნანი ცნობილია, როგორც კიბოს საწინააღმდეგო, ანტიოქსიდანტური, ანტიბაქტერიული, ანტირევმატიული აქტივობის მქონე საშუალება და იმუნოსტიმულატორი. ის ძირითადად გვხვდება *Diphylleia*, *Dysosma*, *Sabina* და *Sinopodophyllum* სახეობებში [12-19]. PDT პრეკურსორად გამოიყენეს სიმსივნის საწინააღმდეგო ისეთი პრეპარატების ქიმიურ სინთეზში, როგორცაა ეტოპოსიდი, ტენიპოსიდი და ეტოპოფოზ ფოსფატი [15-18]. დღეისათვის PDT-ს მთავარი წყაროა ბუნებრივი მცენარე - *Sinopodophyllum*. ამ მცენარეს ჭარბად იყენებდნენ, რის გამოც იგი გადაშენების პირასაა. იმისათვის, რომ დაკმაყოფილდეს პოდოფილოტოქსინზე არსებული მზარდი მოთხოვნილება, აუცილებელი ხდება სხვა ალტერნატიული წყაროების მოძიება [12]. პირველად გვაცნობეს 6 ენდოფიტური სოკოს შესახებ *Sinopodophyllum hexandrum*, *Diphylleia sinensis* და *Dysosma veitchii* მცენარეებზე, რომლებსაც პოდოფილოტოქსინის წარმოქმნის უნარი შესწევთ. მოგვიანებით დაადასტურდა, რომ ენდოფიტურ *Alternaria* sp. სახეობებს, გამოყოფილს *Sabina vulgaris* – დან, ასევე, *შუქლიათ* PDT-ს წარმოქმნა [13]. მიიღებულია 2 ენდოფიტური *Phialocephala fortinii*-ს შტაბი PPE5 და PPE7 *Sinopodophyllum*-ის ფესურადან, რომელთაც *შუქლიათ* PDT-ს წარმოქმნა 0,5-189 მკგ/ლ გამოსავლით სუსპენზიის სახით. ეს შედეგი პერსპექტივას იძლევა, ენდოფიტური სოკოები გამოყენებული იქნას ალტერნატიულ წყაროდ ფოდოფილოტოქსინისა და მისი ანალოგების წარმოებისას.

კამპტოტეცინი (CPT) პენტაციკლური ქინოლინ ალკალიდი პირველად გამოყოფილი იქნა *Camptotheca acuminata* (Nyssaceae)-ს მერქნიდან 1966 წელს (CPT) და მისი ანალოგი 10-ჰიდროქსიკამპტოტეცინი განიხილება 2 ყველაზე ეფექტურ ანტისიმსივნურ აგენტად. (CPT)-ს პირველადი მოქმედების მექანიზმი გულისხმობს შიდაბირთვული ენზიმის-ტოპოიზომერაზ-7-ის ინჰიბირებას, რომელიც საჭიროა მოლეკულური მოქმედებისას დნმ-ის რეპლიკაციის და ტრანსკლიპციის პროცესში. ჰიკამპტინი (ტოპოტეკანი) და კამპტოსტარი (ირინოტეკანი) ცნობილია, როგორც ნახევრადსინთეზური ნარკოტიკი. ამ უკანასკნელთ უკვე იყენებენ მსოფლიოს სხვადასხვა კლინიკაში საკვრცხისა და ფილტვის კიბოს საწინააღმდეგო ეფექტურ საშუალებად. ამჟამად კი, ჩინეთსა და ინდოეთში ბიოლოგიურად აქტიურ ნაერთ-(CPT)-ს ძირითადად იღებენ *Camptotheca acuminata* *Nothapodytes nimmoniana* –დან. მათზე მზარდმა მოთხოვნილებამ გამოიწვია ხეების მასობრივი გაჩეხვა, რის გამოც ამ ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთებისა და მათი ანალოგების მისაღებად საჭირო გახდა ალტერნატიული წყაროების მოძიება [20-21]. 2005 წელს პირველად ახსენეს ენდოფიტური სოკო *Entrophospora infrequens*, გამოყოფილი *Nothapodytes foetida*-დან, რომელსაც შესწევდა (CPT)-ს წარმოქმნის უნარი [22]. მოგვიანებით ენდოფიტ *E. infrequens* –ში (CPT)-ს ზრდისა და დაგროვების გამოსაკვლევად კინეტიკური კვლევები ჩაატარეს სუსპენზიურ კულტურაში და აჩვენეს, რომ ეს ენდოფიტი, შესაძლებელია იყოს პოტენციური ალტერნატიული წყარო (CPT)-ს საწარმოებლად [20]. შემდგომ აღმოაჩინეს (CPT)-ს მწარმოებელი ენდოფიტური სოკო *Neurospora* sp.–ს *Nothapodytes foetida*-ს თესლიდან [23].

ვინდოლინის და კატარანტინის მონომერების დაწყვილებით მიღებული ინდოლური ალკალიდების ტერაპეიოდები – ვინბლასტინი და ვინკრისტინი ცნობილია, როგორც ანტისიმსივნური აგენტები [24-25]. დადგენილია, რომ ენდოფიტური სოკო *Alternaria* sp. გამოყოფილია *Catharanthus roseus*-დან, რომელსაც ლაფანიდან ვინბლასტინის წარმოქმნის უნარი აქვს [26]. უფრო მოგვიანებით დადგინდა, რომ *Catharanthus roseus*-ის ლაფანიდან გამოყოფილ ენდოფიტურ სოკოს *Fusarium oxysporum* ვინკრისტინის წარმოქმნა შეეძლო [27]. ასევე, *C. roseus* ფოთლებში აღმოაჩინეს უცნობი ვინკრისტინის წარმოქმნელი ენდოფიტური სოკო [28]. ეს შედეგები აჩვენებს, რომ ზოგიერთი ენდოფიტური სოკო შეიძლება იყოს პოტენციური წყარო ვინბლასტინის და ვინკრისტინის საწარმოებლად. საქართველოში შესაძლებელია რელიქტური უთხოვარის (*Taxus baccata*) კორომებში არსებული ენდოფიტური სოკოს გამოყენება ანტიმიკრობული ნაერთების მისაღებად. ყველაზე მეტად ეს მცენარე გავრცელებულია ბაწარას სახელმწიფო ნაკრძალში. ანტიმიკრობული მეტაბოლიტების გამოყოფა შეიძლება ენდოფიტური სოკოს *Pichia guilliermondii*-დან, რომელიც იზრდება *Paris polyphyllavar. yunnanensis*-ზე, ასევე, ანტიმიკრობული ნაერთები გამოყოფილია *Clusia spp. (Clusiaceae)* ენდოფიტური სოკოდან [29]. ეს მცენარეებიც გავრცელებულია საქართველოში.

მასპინძელ – მცენარეთაგან წარმოქმნილი სხვა ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთები ასევე შეიძლება ბიოსინთეზირდეს მათი ენდოფიტური სოკოებითაც: ძირითადად, ჰიპერზინ A, α-არონი, β-ირონი, დიოზენინი, ჰიპერიცინი და ტოსენდანი. მეცნიერებმა ასევე აღმოაჩინეს ენდოფიტური სოკო *Acremonium* (2F09P03B), რომელიც მიღებულია *Huperzia serrata*-დან და შესწევს უნარი, წარმოქმნას ჰიპერზინ-A. შემდგომ მეცნიერებმა მოახდინეს ფერმენტაციის პირობების ოპტიმიზაცია. მოგვიანებით კი, აღმოაჩინეს *lycopodium serratum*-დან მიღებული ენდოფიტური სოკო *Penicillium chrysogenum*,

რომელსაც შეუძლია წარმოქმნას იმდენივე ჰიპერზინი (4,761 მგ/ლ), რამდენიც თხევად კულტურებშია [30]. ამ მონაცემებმა და შედეგებმა ნათლად აჩვენა, რომ ენდოფიტური სოკო შესაძლოა იყოს ალტერნატიული რესურსი ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთების მისაღებად.

ამდენად, მცენარეულ ენდოფიტურ სოკოებს გააჩნიათ სპეციფიკური უნარი, წარმოქმნან მათი მასპინძელ-მცენარის მსგავსი ან იდენტური ნაერთები. ბოლო 2 ათწლეულის განმავლობაში მეცნიერები განსაკუთრებულ ყურადღებას აქცევენ ენდოფიტური სოკოების მრავალფეროვნებას, ენდოფიტურ სოკოებსა და მათ მასპინძელ-მცენარეთა ურთიერთობას, ენდოფიტური სოკოებიდან გამოყოფილი ბუნებრივი ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების ძიებას და, გენური ინჟინერიის გამოყენებით, ზოგიერთი პოტენციური წყაროს პროდუქტულობის ზრდას, ასევე, მიკრობული ფერმენტაციის პროცესებს და სხვა ღონისძიებებს [4].

დღეისათვის გამოკვლეულია ასობით მცენარის ენდოფიტური სოკო, მათგან კი წარმატებით მიიღეს მრავალი ახალი და ღირებული ბიოლოგიურად აქტიური ნაერთი ანტიმიკრობული, ინსექტიციდური, ციტოტოქსიკური და ანტიისმისენური აქტივობით [31].

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Tan RX, Zhou WX. Endophytes: a rich source of functional metabolites. *Natural Product Reports*. 2001; 18: 448-459.
2. Zhang HW, Song YC, Tan RX. Biology and chemistry of endophytes. *Natural Product Reports*. 2006; 23: 753-771.
3. Rodriguez RJ, White JF, Arnold AE, Redman RS. Fungal endophytes: diversity and functional roles. *New Phytologist*. 2009; 182: 314-330.
4. Strobel G, Daisy B, Castillo U, Harper J. Natural products from endophytic microorganisms. *Journal of Natural Products*. 2004; 67: 257-268.
5. Gunatilaka AAL. Natural products from plant-associated microorganisms: distribution, structural diversity, bioactivity, and implications of their occurrence. *Journal of Natural Products*. 2006; 69: 505-526.
6. Verma VC, Kharmar RN, Strobel GA. Chemical and functional diversity of natural products from plant associated endophytic fungi. *Natural Product Communications*. 2009; 4: 1511-1532.
7. Stierle A, Strobel G, Stierle D. Taxol and taxane production by *Taxomyces andreanae*, an endophytic fungus of Pacific yew. *Science*. 1993; 260: 214-216.
8. Xu L, Zhou L, Zhao J, Jiang W. Recent studies on the antimicrobial compounds produced by plant endophytic fungi. *Natural Product Research and Development*. 2008; 20: 731-740.
9. Silvia F, Sturdikova M, Muckova M. Bioactive secondary metabolites produced by microorganisms associated with plants. *Biologia*. 2007; 62: 251-257.
10. Zhou L, Zhao J, Xu L, Huang Y, Ma Z, Wang J, Jiang W. Antimicrobial compounds produced by plant endophytic fungi. In: De Costa P, Bezerra P, eds. *Fungicides: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. New York: Nova Science Publishers; 2009: 91-119.
11. Wani MC, Taylor HL, Wall ME, Coggon P, McPhail AT. Plant antitumor agents VI: the isolation and structure of taxol, a novel antileukemic and antitumor agent from *Taxus brevifolia*. *Journal of the American Chemical Society*. 1971; 93: 2325-2327.
12. Yang X, Guo S, Zhang L, Shao H. Selection of producing podophyllotoxin endophytic fungi from podophyllin plant. *Natural Product Research and Development*. 2003; 15: 419-422.
13. Lu L, He J, Yu X, Li G, Zhang X. Studies on isolation and identification of endophytic fungi strain SC13 from harmaceutical plant *Sabina vulgaris* Ant. and metabolites. *Acta Agriculturae Boreali-occidentalis Sinica*. 2006; 15: 85-89.
14. Cao L, Huang J, Li J. Fermentation conditions of *Sinopodophyllum hexandrum* endophytic fungus on production of podophyllotoxin. *Food and Fermentation Industries*. 2007; 33: 28-32.
15. Kour A, Shawl AS, Rehman S, Sultan P, Qazi PH, Suden P, Khajuria RK, Verma V. Isolation and identification of an endophytic strain of *Fusarium oxysporum* producing podophyllotoxin from *Juniperus recurva*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2008; 24: 1115-1121.
16. Zeng S, Shao H, Zhang L. An endophytic fungus producing a substance analogous to podophyllotoxin isolated from *Diphylleia sinensis*. *Journal of Microbiology*. 2004; 24: 1-2.
17. Guo S, Jiang B, Su Y, Liu S, Zhang L. Podophyllotoxin and its analogues from the endophytic fungi drrivativd from *Dysosma veitchii*. *Biotechnology*. 2004; 14: 55-57.
18. Eyberger AL, Dondapati R, Porter JR. Endophyte fungal isolates from *Podophyllum peltatum* produce podophyllotoxin. *Journal of Natural Products*. 2006; 69: 1121-1124.
19. Puri SC, Nazir A, Chawla R, Arora R, Riyaz-ul-Hasan S, Amna T, Ahmed B, Verma V, Singh S, Sagar R, Sharma A, Kumar R, Sharma RK, Qazi GN. The endophytic fungus *Trametes hirsuta* as a novel alternative source of podophyllotoxin and related aryl tetralin ligans. *Journal of Biotechnology*. 2006; 122: 494-510.

20. Amna T, Puri SC, Verma V, Sharma JP, Khajuria RK, Musarrat J, Spitteller M, Qazi GN. Bioreactor studies on the endophytic fungus *Entrophospora infrequens* for the production of an anticancer alkaloid camptothecin. *Canadian Journal of Microbiology*. 2006; 52: 189-196.
21. Shweta S, Zühlke S, Ramesha BT, Priti V, Mohana Kurnar P, Ravikanth G, Spitteller M, Vasudeva R, Shaanker RU. Endophytic fungal strains of *Fusarium solani*, from *Apodytes dimidiata* E. Mey. ex Arn (Icacinaceae) produce camptothecin, 10-hydroxycamptothecin and 9-methoxycamptothecin. *Phytochemistry*. 2010; 71: 117-122.
22. Puri SC, Verma V, Amna T, Qazi GN, Spitteller M. An endophytic fungus from *Nothapodytes foetida* that produces camptothecin. *Journal of Natural Products*. 2005; 68: 1717-1719.
23. Rehman S, Shawl AS, Kour A, Andrabi R, Sudan P, Sultan P, Verma V, Qazi GN. An endophytic *Neurospora* sp. from *Nothapodytes foetida* producing camptothecin. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2008; 44: 203-209.
24. Perez J, Pardo J, Gomez C. Vincristine: an effective treatment of corticoid-resistant life-threatening infantile hemangiomas. *Acta Oncologica*. 2002; 41: 197-199.
25. Wang Q, Yuan F, Pan Q, Li M, Wang G, Zhao J, Tang K. Isolation and functional analysis of the *Catharanthus roseus* deacetylvindoline-4-O-acetyltransferase gene promoter. *Plant Cell Report*. 2010; 29: 185-192.
26. Guo B, Li H, Zhang L. Isolation of the fungus producing vinblastine. *Journal of Yunnan University (Natural Science Edition)*. 1998; 20: 214-215.
27. Zhang L, Guo B, Li H, Zeng S, Shao H, Gu S, Wei R. Preliminary study on the isolation of endophytic fungus of *Catharanthus roseus* and its fermentation to produce products of therapeutic value. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*. 2000; 31: 805-807.
28. Yang X, Zhang L, Guo B, Guo S. Preliminary study of a vincristine-producing endophytic fungus isolated from leaves of *Catharanthus roseus*. *Chinese Traditional and Herbal Drugs*. 2004; 35: 79-81.
29. N.Kavtaradze, I.Mikadze, A.Dolidze, L.Dolidze, N.Nonikashvili, R.Uridia. Obtaining and researching of plant biologically active agents by using of endophytic fungi. 3-rd International Conference of Organic Chemistry (ICOC-2014) "Organic Synthesis – Driving Force of Life Development", Abstract Book, 25- 28 September, 2014, p. 138-140.
30. Zhou S, Yang F, Lan S, Xu N, Hong Y. Huperzine A producing conditions from endophytic fungus in SHB *Huperzia serrata*. *Journal of Microbiology*. 2009; 29: 32-36.
31. Schneider P, Misiek M, Hoffmeister D. In vivo and in vitro production options for fungal secondary metabolites. *Molecular Pharmaceutics*. 2008; 5: 234-242.

POSSIBILITIES OF OBTAINING BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM ENDOPHYTIC FUNGI

N.Barbakadze, T.Dgebuadze, N.Kavtaradze, L.Dolidze, I.Mikadze, A.Dolidze

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Endophytic fungi have the ability to accumulate the same biologically active substances as the host-plant. There are studied endophytic fungi from which it is possible to obtain a number of plant biologically active compounds, which have shown antimicrobial, insecticidal, cytotoxic and anticancer activity. In Georgia, it is possible to receive antimicrobial compounds from endophytic fungi of relict Yew (*Taxus baccata*) in Batsara State reserve and other selected plants, which is certainly promising due to increasing demand for natural means.

ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЭНДОФИТНЫХ ГРИБОВ

Н.Г.Барбакадзе, Т.А.Дгебуадзе, Н.А.Кавтарадзе, Л.А.Долидзе, И.И.Микадзе, А.В.Долидзе

Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Эндофитные грибы имеют способность накапливать те же биологически активные вещества, что и хозяин-растение. Изучены эндофитные грибы, из которых можно получить целый ряд растительных биологически активных соединений, характеризующихся антимикробной, инсектицидной, цитотоксичной и антиопухоловой активностью. В Грузии из эндофитных грибов, присутствующих на реликтовом Тисе (*Taxus baccata*) в Батарском государственном заповеднике и других отобранных растениях, возможно получение антимикробных соединений, что безусловно перспективно из-за возрастающей потребности на природные средства.

მცენარეული ნივთიერებები მავნებელთა საწინააღმდეგოდ

ავთანდილ დოლიძე, ნინო ნონიკაშვილი, ქეთევან ებრალიძე, ირმა მიქაძე, ომარ ლომთაძე

ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი/პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

მიუხედავად მთელი რიგი ნაკლოვანებისა, სასოფლო-სამეურნეო პრაქტიკაში გამოიყენება ფართო სპექტრის მოქმედების პესტიციდები. ეფექტური ბიოდაშლადი, სელექტიურად მოქმედი პესტიციდების შემუშავება სულ უფრო აქტუალური ხდება. სადღეისოდ ამაღლდა ინტერესი ბუნებრივი წარმოშობის პესტიციდებისადმი, მათ შორის მცენარეებში არსებული ინსექტიციდური ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებისადმი. საქართველოს მდიდარი მცენარეული საფარველი ამ მხრივ შეუსწავლელია და პერსპექტიულია ენდემური და რელიქტური მცენარეების ბიომასის ქიმიური კვლევა, ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების გამოყოფა და შესაბამისი ინსექტიციდური პრეპარატების კომერციული დამზადება.

ადამიანის საყოფაცხოვრებო გარემოსა და სოფლის მეურნეობის განვითარება გამოიყენებს ქიმიური ნივთიერებების სულ უფრო მზარდ რაოდენობას და შესაძლებელია მათი გავრცელება საკვებში, წყალსა და ჰაერში. მცენარეთა მავნებლების, დაავადებათა გამომწვევების და სარეველების რიცხოვნების რეგულირებისათვის საჭიროა ეკოლოგიურად ნაკლებად საშიფათო საშუალებების შემუშავება. საზოგადოებისათვის ყველაზე მეტად მისაღებია ბუნებრივი ბიოლოგიური პროცესების გამოყენება, რაც არ აზიანებს გარემოს.

მცენარეების მნიშვნელოვანი რაოდენობა შეიცავს მავნებელთა რიცხოვნობის შემზღულავ ბიოლოგიურად აქტიურ ნივთიერებებს. გასული საუკუნის 70-იან წლებში ჩატარდა მცენარეთა ფართო სკრინინგი ინსექტიციდური ნივთიერებების გამოსავლენად (დაახლოებით 6000 სახეობის მცენარიდან 2000-სახეობას აღმოაჩნდა ინსექტიციდური აქტივობა) [1-3]. უპირატესი ყურადღება დაეთმო იმ მცენარეებს, რომელთაც მომავალში პრაქტიკული გამოყენების პერსპექტივა გააჩნია.

თამბაქოს ნიკოტინი რამოდენიმე საუკუნეა გამოიყენება მავნე მწერების საწინააღმდეგოდ. იგი წარმოადგენს სწრაფად მოქმედ კონტაქტურ ინსექტიციდს, რომელიც შეიძლება გამოყენებულ იქნას თხევადი პრეპარატების ან ბოლის სახით. ნიკოტინის სხვადასხვა რაოდენობით შეიცავს 20-მდე სახეობის მცენარე. კომერციული მნიშვნელობა აქვს *N.tabacum* და *N.nistica*-ს, სადაც ნიკოტინი 6 და 18%-ია, შესაბამისად. მიუხედავად იმისა, რომ ნიკოტინს აქვს ძლიერი ტოქსიკური გავლენა მწერებზე, იგი არ გახდა პრაქტიკულად ფართოდ გამოყენებადი. სხვადასხვა მცენარეში არსებობს ამ ალკალოიდის ნაწარმები, რომლებიც უფრო აქტიურები არიან, მაგრამ მათაც ვერ ჰპოვეს ფართო გამოყენება.

პირეტრუმში გამოიყო *Chrysanthemum cinerariaefolium*-დან და გამოიყენება ეფექტური ბუნებრივი ინსექტიციდის სახით. დღეს-ს აღმოჩენის ბუმმა გასულ საუკუნეში დაჩრდილა პირეტრუმში, მაგრამ შემდგომში მავნებლების დღეს-სადმი მდგრადობის დადასტურებასთან ერთად კვლავ აქტუალური გახდა. პირეტრუმს იყენებენ ზეთოვანი ან წყლიანი ხსნარების სახით, სადაც მისი შემცველობა არ აღემატება 0,1%, მაგრამ 10-ჯერ მეტია სინერგისტების შემცველობა [4] ამასთან თიხები ან ცალკე ემატება სარჩულის სახით. ამჟამად ბუნებრივი პირეტრინების სინთეზური ანალოგები პირეტროიდული პრეპარატების სახით გაბატონებულია მსოფლიოს სოფლის მეურნეობის პრაქტიკაში. თუმცა აქაც ვითარდება მავნებლების მდგრადობა პრეპარატებისადმი და წარმოება ამზადებს სულ ახალ მოდიფიკაციებს. ქიმიური შემადგენლობის შესწავლამ, ასევე სტრუქტურისა და აქტიურობის დამოკიდებულების თავისებურებების დადგენამ შესაძლებელი გახდა მისი სინთეზი და კომერციული რაოდენობებით მიღება. ნაერთებს, რომლებიც პირეტრინის სტრუქტურის მსგავსია ეძახიან პირეტროიდებს [5]. ასეთი პრეპარატები ხასიათდებიან გაცილებით გაუმჯობესებული თვისებებით, ვიდრე ბუნებრივი ნაერთები. ამგვარად, პირეტროიდული პრეპარატების მრავალფეროვნება შეესაბამება სასოფლო-სამეურნეო წარმოების თანამედროვე მოთხოვნებს. ფაქტიურად მოხდა პირეტროიდული პრეპარატების დამზადებაში მსოფლიო შესაძლებლობების გადანაწილება და პრეპარატის მჭავური საწყისის – ქრიზანტემის მჭავის ნაწარმები მზადდება სულ რამოდენიმე წარმოებაში, ხოლო შემდეგ ხდება მრავალ ფირმაში სხვადასხვა

სპირტულ კომპონენტებთან კონდენსაცია და მიიღება მაღალი ტექნიკური თვისებების, ადგილობრივ პირობებზე მორგებული პრეპარატები.

ჩვენი სამუშაო ჯგუფის მიერ [6-8] აღნიშნული პრინციპით გამოყენებულია იმპორტირებული აქტიური საწყისი სტანდარტული პირეტროიდი, ხოლო სინერგისტად შერჩეულია ბუნებრივი ტერპენტიდების ზეთის ფრაქცია და სხვა დანამატები. შედეგად მიღებულია ინსექტო-აკარაციდული პრეპარატი – “ანტიპესტი”. ახალ ფორმულაციას რეპელენტური თვისებების შექმნასთან ერთად გაუხანგრძლივდა მავნებლებზე ზემოქმედების პერიოდი, რაც ხელს უწყობს დაბალი შემცველობის მცირე ეკოლოგიური დატვირთვის პრეპარატის ეფექტურობას. პრეპარატი გამოცდილია სამი წლის განმავლობაში პოზიტიური შედეგებით. იგი მორგებულია საქართველოს პირობებზე და ხელმისაწვდომია ღირებულებითაც.

როტენონები და როტენოიდები გამოიყენება მავნებელთა საწინააღმდეგოდ საუკუნეზე მეტი დროის განმავლობაში. თავის დროზე ამ მცენარეების ფესვებიდან გამოყოფილ საწამლავს იყენებდნენ ისრებისათვის. ამავე დროს შეიძლება მათი გამოყენება ფოთლომჭამია მავნებლების წინააღმდეგ. *Daris chinensis*-დან გამოყოფილ ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებებს ფართოდ გამოიყენებდნენ ჩინელებიც [9,10], ქიმიურად ისინი წარმოადგენენ კეტონებს. როტენონები და როტენოიდები მცირედ ტოქსიკურია ცხოველების მიმართ, მაშინ როდესაც ძლიერ ტოქსიკურია მწერების მიმართ. მათი ფხვნილები და აეროზოლები გამოიყენება სოფლის მეურნეობაში. როტენონები რთული აღნაგონის გამო არაკონკურენტუნარიანია პირეტროიდებთან შედარებით, თუმცა მეცნიერები არ კარგავენ იმედს, რომ შესაძლებელია უფრო მეტად მარტივი, ეფექტური და იაფი ანალოგების მიღებაც.

სხვა მცენარეებისაგან მიღებული ნაერთები მწერების საწინააღმდეგოდ გამოიყენებიან შეზღუდული რაოდენობით. აქედან გამომდინარე შედარებით მცირე რაოდენობის მცენარეები გამოკვლეულია ინსექტიციდური აქტიობის მქონე ნაერთების არსებობაზეც. ამასთან ერთად, მეცნიერები უმეტესად ყურადღებას აქცევენ მკვეთრად გამოხატული ტოქსიკურობის მქონე მცენარეებს, მაშინ როდესაც ბევრ მათგანს ახასიათებს მოდიფიცირების უნარი მცენარეების ფიზიოლოგიურ მოქმედებაზე. ეს უკანასკნელი გარემოება კი მეტად პერსპექტიულია, განსაკუთრებით განვითარებადი ქვეყნებისათვის. ამ მხრივ, გამორჩეულია აზადირახტი ინდური, მელია სპარსული (*Melis izadarach*), რომელიც გამოიყენება მავნე მწერების საწინააღმდეგოდ. ამ ხის ნაყოფში და ფოთლებში არსებული ნივთიერებები გამოიყენება ბუნებრივ რეპელენტებად [9]. ინტენსიურად იკვლევენ ნაყოფებიდან მიღებულ ზეთს. ზოგიერთი ამერიკული ფირმა ამზადებს აზადირახტის ფხვნილს. იგი გამოცდილია აშშ კანონმდებლობის შესაბამისად. მწარე ნივთიერებების სახით გამოყოფილია ლიმონოიდები და სხვ. დადასტურებულია აზადირახტის ნაყოფის ექსტრაქტების აქტიობა მთელი რიგი მავნე მწერების განვითარების მიმართ. ამავე დროს, გამოიყენება აზადირახტის ნაყოფებიდან გამოწურვის ნარჩენები შარდოვანასთან ერთად სხვადასხვა კულტურების (მაგ. ბრინჯი) დასაცავად მავნე მწერებისაგან. აზადირახტინის სინთეზი ძალზე ძვირია, ამიტომ გამოიყენებენ ძირითადად ექსტრაქტების სახით იმ ქვეყნებში, სადაც მუშახელის სიჭარბეა.

მთელი რიგი ნივთიერებები ზემოქმედებენ არა მარტო მავნე მწერებზე, არამედ ასევე პათოგენური ბაქტერიების და სოკოების საწინააღმდეგოდ. ასეთი ნივთიერებების გამოყოფის მცირე რაოდენობის გამო აუცილებელი ხდება მათი სინთეზი, რათა კომერციული პერსპექტივა ქონდეთ. ბუნებრივი ინსექტიციდები იცავენ მცენარეს გარეშე მტრებისაგან, ამით მცენარეებმა შესძლეს მოეპოვებინათ გაბატონებული მდგომარეობა ჩვენი პლანეტის ხმელეთის მნიშვნელოვან ნაწილზე. ჩვენთვის უმეტესად საინტერესოა პრაქტიკული გამოყენების პერპექტივის მქონე მცენარეული ინსექტიციდები. ამ მხრივ, საქართველოში მდიდარი მცენარეული საფარველი თითქმის შეუსწავლელია. ანალოგიურ ლიტერატურულ წყაროებზე დაყრდნობით შეიძლება შეირჩეს სავარაუდოდ პერსპექტიული მცენარეები და შევისწავლოთ მათი ბიომასის სხვადასხვა ნაწილის ინსექტიციდური აქტიობა და გამოყენების შესაძლებლობა საქართველოში არსებობს სახელმწიფო ნაკრძალები და დაცული ტერიტორიები, სადაც გავრცელებულია რელიქტური და ენდემური მცენარეები. ამჟამად არის შესაძლებლობა პერსპექტიული მცენარის ბიომასის ქიმიური კვლევისათვის, ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერების გამოყოფისა და მცირემასშტაბიანი კომერციული დამზადების ორგანიზაციისათვის.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Crosby D.G., in: Naturally occurring insecticides (eds.M. Jacobson, D.G.Crosby). Mircel Dekker, Inc.,New York, 1971, p.177.

2. Jacobson M., Agric. Handbook 154, Agric. Res. Service, U.S. Dept. Agric., 1958.
3. Jacobson M., Agric. Handbook 461, Agric. Res. Service, U.S. Dept. Agric., 1971.
4. Casida J.E., in: Microbial control of pest and plant diseases 1970-1980 (ed. H.D. Burges). Academic Press, London, New York, 1981.
5. Elliot M., ACS Symp. Series 42, Washington, D.C., 1977.
6. ლ.შუბლაძე, ა.დოლიძე, ო.ლომთაძე, ლ.ცხვედაძე, ლ.თარალაშვილი, მ.მასხათაძე. პრეპარატების “ანტიპესტის” და “თუთიის დიჰიდროფოსფატის” ნარჩენი რაოდენობის განსაზღვრა ყურძნის წვენსა და ღვინოში. საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010, ტ. 36, №4, გვ. 503-505.
7. ო. ლომთაძე, ლ. ცხვედაძე, ა. დოლიძე, ნ. ლომთაძე. ვაზის მავნებელ-დაავადებების საწინააღმდეგო შედარებით უსაფრთხო საშუალებების შემუშავება-გამოცდა ეკოლოგიურად სუფთა პროდუქციის წარმოებისთვის. პ. მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის შრომები, 2011, გვ. 138-141.
8. ა.დოლიძე, ი.მიქაძე, ო.ლომთაძე, ნ.ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, ნ.ბარბაქაძე. მცენარეთა მრავალფეროვნების დაცვა გარემოს დამზოგავი მეთოდებით. ბათუმის ბოტანიკური ბაღის დაარსებიდან 100 წლისთავისადმი მიძღვნილი საიუბილეო საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენციის მასალები, “ბოტანიკური ბაღების მნიშვნელობა მცენარეთა მრავალფეროვნების შენარჩუნებაში.”, ქ. ბათუმი, საქართველო, 8-10 მაისი, 2013, 190-193.
9. Sehmutterer H., Ascher K.R.S., Remboid H., in. Proc. 1 st Int. Neem Co.f., Rottach-Egern [FRG], June, 1980.

PLANT SUBSTANCES AGAINST PEST

A.Dolidze, N.Nonikashvili, K.Ebralidze, I.Mikadze, O.Lomtadze
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
at Iv. Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Broad-spectrum pesticides are used in agricultural practice, despite a number of disadvantages. Development of effective, selective biodegradable pesticides becomes relevant. Nowadays interest in pesticides of a natural origin, especially in biologically active vegetable insecticidal compounds increases. The rich vegetable cover of Georgia is almost not investigated and chemical studying of biomass of local relic and endemic a plant allocation of biologically active substances and commercial production of preparations is perspective.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ ВЕЩЕСТВА ПРОТИВ ВРЕДИТЕЛЕЙ

А.Долидзе, Н.Ноникашвили, К.Эбралидзе, И.Микадзе, О.Ломтадзе
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили/Институт физической и
органической химии им. П.Г. Меликишвили

РЕЗЮМЕ

В сельско-хозяйственной практике, несмотря на целый ряд недостатков, применяются пестициды широкого спектра действия. Актуальным становится разработка эффективных, селективно действующих биоразрушаемых пестицидов. В настоящее время повышен интерес к пестицидам природного происхождения, и том числе к растительным инсектицидным биологически активным соединениям. Богатый растительный покров Грузии почти не исследован и является перспективным химическое изучение биомассы эндемных и реликтивных растений, выделение биологически активных веществ и коммерческое изготовление препаратов.

**გარემოში რადიონუკლიდების გავრცელების უზღუდვის
შესაძლებლობები**

ქეთევან ქოჩიაშვილი, რუსუდან ცისკარიშვილი, ნინო ნონიკაშვილი, ირმა მიქაძე,
ავთანდილ დოლიძე

*ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, პეტრე
მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

ატმოსფეროდან რადიონუკლიდები ილექებიან ნიადაგში და მცენარეთა ფესვთა სისტემიდან გადადიან ფოთლებსა და ნაყოფებში. ამდენად, დაღეჭილი რადიონუკლიდები აქტიურად მონაწილეობენ ნივთიერებათა ცვლის პროცესებში და მცენარეული საკვებიდან ზვდებიან ცხოველებისა და ადამიანის სასიცოცხლო ციკლში. ეს კი რეალურად საფრთხეს უქმნის ადამიანის ჯანმრთელობას და ზოგადად, ეკოლოგიურ მდგომარეობას. ამიტომ ნიადაგში რადიონუკლიდების ფიქსაცია, დეპონირება და შებოჭვა ერთ-ერთი აქტუალური პრობლემაა. გარემოში რადიონუკლიდების დათრგუნვის მიზნით შესაძლებელია გამოყენებული იქნას წარმოდგენილი სხვადასხვა თანამედროვე მეთოდები.

რადიონუკლიდებით დანაგვიანებული ადგილების გაუვნებელყოფის პრობლემა მრავალფაქტორიანია და პოზიტიური შედეგების მიღწევა უდაოდ მნიშვნელოვანია გარემოსა და ადამიანის დაცვისთვის. მრავალი ქვეყნის მეცნიერები აქტიურად მუშაობენ რადიონუკლიდების შემცირებისათვის გარემოს დამზოგავი მეთოდების შემუშავების მხრივ.

საქართველოს სუბტროპიკულ ზონაში, მისი გეოგრაფიული მდებარეობისა და სპეციფიკური მცენარეული საფარის გამო ატმოსფეროდან რადიონუკლიდების მაქსიმალური დაღეჭვა ხდება. ეს გარემოება დადასტურებულია ადრე შესრულებული მრავალწლიანი ექსპერიმენტების საფუძველზე. შედგენილია რადიონუკლიდებით საქართველოს ტერიტორიის დანაგვიანების რუკა, განსაზღვრულია დანაგვიანების ხარისხი და ზონები [1]. ყველაზე მეტად რადიონუკლიდებით დანაგვიანებულია აჭარის და ოზურგეთის რაიონის შავი ზღვის სანაპირო. გასათვალისწინებელია ის გარემოება, რომ რადიონუკლიდების კონცენტრაცია დროში ცვალებადია და აუცილებელია საშუაოს დასაწყისში რადიონუკლიდების კონცენტრაციის საწყისი მონაცემების განსაზღვრა თანამედროვე მოწყობილობის გამოყენებით.

ადამიანის საკვებში ყველაზე ხშირად გვხვდება ^{137}Cs და ^{90}Sr , რადგან მცენარეები ადვილად შთანთქავენ მათ. ატმოსფეროდან რადიონუკლიდები ილექებიან ნიადაგში და მცენარეთა ფესვთა სისტემიდან გადადიან მცენარეში - ფოთლებსა და ნაყოფში. ამდენად, ატმოსფეროდან დაღეჭილი რადიონუკლიდები აქტიურად მონაწილეობენ ნივთიერებათა ცვლის პროცესებში და მცენარეული საკვებიდან ზვდებიან ცხოველებისა და ადამიანის სასიცოცხლო ციკლში. ეს კი რეალურად საფრთხეს უქმნის ადამიანის ჯანმრთელობას და ზოგადად, ეკოლოგიურ მდგომარეობას [2].

აღსანიშნავია, რომ ტყე რადიოაქტიური ელემენტების გავრცელების საწინააღმდეგო მძლავრი ბარიერია. მისთვის დამახასიათებელია რადიოაქტიური დაშლის პროდუქტების შეკავება, შებოჭვა. ტყის მიერ რადიოაქტიური ნივთიერებების საგრძნობი რაოდენობით შეკავება განპირობებულია იმით, რომ მისი მწვანე მასის ზედაპირული ფართი, სასოფლო-სამეურნეო კულტურების და ბალახების მწვანე მასის ზედაპირულ ფართთან შედარებით ბევრად დიდია. უნდა აღინიშნოს, რომ წიწვოვან მცენარეებს ფოთლოვანებთან შედარებით სამჯერ მეტი მწვანე მასის ზედაპირული ფართობი აქვს და ამის გამო ისინი რადიონუკლიდებს უფრო მეტად აკავებენ. ტყე აკავებს არა მარტო ვერტიკალურად, არამედ იგი ჰორიზონტალურად მიმართულ ჰაერის ნაკადსაც ფილტრავს რადიოაქტიულ პროდუქტებისგან.

რადიოაქტიური მტკრის გლობალური დაღეჭვისას ტყის მიერ რადიოაქტიურ ნივთიერებათა შეკავების კოეფიციენტი 40%-მდე აღწევს. შემოდგომაზე და ზამთარში ფოთოლცვენის გამო შეკავების კოეფიციენტის მნიშვნელობა ნაკლებია. ტყის დამცველი გავლენა ვრცელდება მოსაზღვრე უტყეო ფართობებზე (ტყიდან 1 კმ-ის მანძილზე). ზოგ შემთხვევაში მოსალოდნელია ტყესთან ახლომდებარე ტერიტორიის დასახლებული ადგილების მეორეული დანაგვიანება. ამის მიზეზად ქარის გაძლიერება და ტყის ხანძარი გვევლინება. ტყის ხანძარის შემთხვევაში ფერფლი რადიოაქტიური ელემენტებით

რამდენიმე ათეულობით კილომეტრზე ვრცელდება. მოსახლეობის მიერ დანაგვიანებული ტყის მასალის გამოყენებაც უწყობს ხელს რადიოაქტიური იზოტოპების გავრცელებას [1, 3]. მცენარეთა ვეგეტაციურ პერიოდში და მოსავალში, რადიოაქტიური ნივთიერებების დაშლის პროდუქტების დაგროვების შემამცირებელი ღონისძიებები უმნიშვნელოვანესია.

სასოფლო-სამეურნეო მცენარეთა მოსავალში რადიონუკლიდების რაოდენობის დაგროვება მრავალ ფაქტორზეა დამოკიდებული. იგი იცვლება ნიადაგის მექანიკური და მინერალური შემადგენლობის, ასევე გაცვლითი კათიონების, ნიადაგის მჟავიანობის მიხედვით (განსაკუთრებით ძლიერი რადიონუკლიდების შებოჭვა ხდება ნიადაგის ლამიანი ფრაქციით).

კალიუმს სტრონციუმის (^{90}Sr) მსგავსი თვისებები აქვს და ნიადაგში კირის შეტანა, განსაკუთრებით მაღალი მჟავიანობის ნიადაგებში, ხელს უწყობს ^{90}Sr შთანთქმას და ამცირებს მისი მიგრაციას. კალიუმი კი ცეზიუმი (^{137}Cs)-ის მსგავსი თვისებებით ხასიათდება. კალიუმი, როგორც ^{137}Cs -ის არაიზოტოპური ანალოგი ნიადაგში მაკრორაოდენობით არის, მაშინ როდესაც ცეზიუმი ულტრამიკრონულ კონცენტრაციებშია. შედეგად, ნიადაგურ ნარევეში ხდება ^{137}Cs -ის მიკრორაოდენობების ძლიერი განზავება და მცენარეთა ფესვებით მათი შთანთქმისას, ადგილი აქვს კონკურენციას ფესვების ზედაპირზე აღსორბციის ადგილისთვის. ამიტომ ნიადაგიდან ამ ელემენტების მცენარეებში გადასვლისას შეინიშნება ცეზიუმისა და კალიუმის იონების ანტაგონიზმი.

მცენარეების მიერ რადიონუკლიდთა შთანთქმის შეზღუდვის ერთ-ერთი გზა ნიადაგში ფესვთა სისტემებიდან რადიონუკლიდთა შებოჭვას და ძნელად ხსნად ნაერთში გადაყვანას გულისხმობს. აუცილებელი ხდება დანაგვიანებული ნიადაგის რემედიაციის რაციონალური მეთოდის შემუშავება გარემოსათვის ნაკლებად სახიფათო მეთოდებისა და ბუნებრივი ნელეულის გამოყენებით [4]. გასათვალისწინებელია, რომ ზოგიერთი სახეობის უძაბლესი და უძაბლესი მცენარეები ზრდა-განვითარების პროცესში იყენებენ რადიონუკლიდების ბიოსორბციას, რაც ხელს უწყობს მათ დეპონირებას და გამოთიშვას შემდგომში ნივთიერებათა მიმოქცევის პროცესებიდან [5]. ცნობილია, რომ ნიადაგის ზედაპირული ფენის და ფესვთა სისტემის (სიღრმე ≈ 40 სმ) რემედიაცია პოზიტიურად მოქმედებს რადიონუკლიდებით დანაგვიანების მნიშვნელოვან შემცირებაზე. ცნობილია, რომ მცენარეული ნელეულებიდან, მურა ნახშირიდან და ტორფიდან გამოყოფილი ჰუმინური მჟავების მოდიფიცირებული კომპლექსი ხელს უწყობს რადიონუკლიდების დეპონირებას დანაგვიანების მაქსიმალური კონცენტრაციის ფენაში. ამავე დროს, შესაძლებელია ეფექტური მცენარეული სუბსტრატების გამოყენება ადგილობრივი მიკროსკოპული სოკოების გასამრავლებლად, რომლებიც ბიომასის მოცულობის ზრდის პროცესში ახდენენ რადიონუკლიდების ბიოსორბციას, რაც ხელს უწყობს მათ დეპონირებას [6-8].

ჰუმინური მჟავების პრეპარატები მიღებულია ადგილობრივი ტორფიდან და ქვანახშირიდან. მუშავდება ოპტიმალური პირობები ქსენობიოტიკების აკუმულირებისათვის შერჩეული ადგილობრივი მიკროსკოპული სოკოების ბიოსტიმულირებისათვის. განხორციელდება ნიადაგების მჟავიანობის კორექცია ჩამქრალი კირით, რაც ნიადაგის ოპტიმალურ pH-თან ერთად გაახანგრძლივებს მის ნაყოფიერებას კალიუმის თანაობისას. მიკროსკოპული სოკოს განვითარებისათვის გამოყენებულია მცენარეული სუბსტრატები. აღსანიშნავია, რომ დასავლეთ საქართველოს სუბტროპიკული ზონის ნიადაგურ-კლიმატური პირობები მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ნიადაგებში რადიონუკლიდების აკუმულაციაზე. ამის გათვალისწინება აუცილებელია რადიონუკლიდებით დაბინძურებული ნიადაგების რემედიაციის მეთოდების შემუშავებისას [9].

რადიონუკლიდების შთანთქმის დაფიქსირების მიზნით სხვადასხვა მეთოდებს შორის ფართოდ შეისწავლება მოდიფიცირებული ბუნებრივი სორბენტების გამოყენება. მათი მეშვეობით ხდება გარემოს დაცვა რადიონუკლიდების არაკონტროლირებადი მიგრაციისაგან გეოქიმიური ბარიერების მეშვეობით. ასეთ შემთხვევაში იყენებენ როგორც ბუნებრივ გეოქიმიურ ბარიერებს, ასევე მიზნობრივად შექმნილ ტექნოგენურ ბარიერებს. ამ ბარიერების კომპონენტების სახით გამოიყენება თიხოვანი მინერალები – მონტმორილინიტები და კოლინიტები. ცნობილია, რომ ე.წ. ცნიმიანი თიხები ხელს უწყობენ ნიადაგში მოხვედრილი ქსენობიოტიკების დეპონირებას და აფერხებენ დაბინძურების გადასვლას გრუნტის წყლებში. ბუნებაში ეს მინერალები განლაგებულია ფენებად და საკმაოდ ეფექტურად მოქმედებენ. მოდიფიცირებული ბუნებრივი სორბენტების მისაღებად, რომელთაც ექნებათ რადიონუკლიდების სორბციის მეტი უნარი, გამოიყენება როგორც ორგანული კომპონენტები, ასევე არაორგანული [3]. ორგანული კომპონენტების სახით ხდება თიხების დამუშავება ტორფიდან გამოყოფილი ჰუმინური მჟავების ნაწარმებით, ხოლო სორბციული მოცულობის გასაზრდელად გამოიყენება არაორგანული მჟავები და სხვადასხვა მარილები [10].

პარკოსანი მცენარეები, მარცვლოვნებთან შედარებით დიდი რაოდენობით იღებს ^{90}Sr . შესაბამისად დაბინძურებული ნიადაგის გაწმენდის მიზნით პირველ წელს პარკოსანი მცენარეები უნდა დაითესოს (მიღებული მასა სილოსდება და გაუვნებელყოფილი დაყოვნების მეთოდით გამოიყენება ცხოველთა საკვებად). მეორე წელს კი ამ ფართობზე შესაძლებელია მარცვლოვან მცენარეთა დათესვა (აღამიანთა საკვები პროდუქტის მისაღებად). მცენარეთა მოსავალში რადიონუკლიდებით რაოდენობრივი დაგროვების შესამცირებლად უფრო ეფექტურია ის მეთოდები, რომელთა მეშვეობითაც ნიადაგის ზედა ფენებთან ერთად რადიოაქტიური ნივთიერებების მექანიკური გადაადგილება ხდება დანაგვიანებული ნიადაგის ქვედა ადგილას, სადაც მცენარეული საფარის ფესვთა მთლიანი სისტემიდან მხოლოდ ერთეული ფესვის გამონაზარდი აღწევს, ამიტომ აერაციის გასაზრდელად მიზანშეწონილია ნიადაგის ღრმა გადახვნა-გადაბრუნება. ასევე ეფექტურია იმ ნივთიერებების შეტანა ნიადაგში, რომლებსაც რადიონუკლიდები მცენარისათვის ძნელად შესათვისებელ ფორმაში გადაყავს.

ცნობილია, რომ მჟავიანობის ხელოვნური შეცვლით (მაგალითად გაკირიანებით) შეგვიძლია მოსავალში რადიოაქტიურ ნივთიერებათა დაშლითი პროდუქტების დაგროვების შეზღუდვა-შემცირება. ამასთან ერთად, პარალელურ რეჟიმში საკმაოდ ეფექტიანია ნიადაგის ნემომპალით გამდიდრება. მაგალითად, სიმინდში რადიონუკლიდების დაგროვება ამ მეთოდით საგრძნობლად შემცირდება. ეს ყოველივე ეხება ეწერ-კორდიან და მსუბუქი შედგენილობის ნიადაგთა ტიპებს. თიხნარ ნიადაგებში ბოლო ორი მეთოდი არცთუ ისე ეფექტურია. ასევე ეფექტურია წყალბადიონთა მაღალი კონცენტრაციის მქონე მწირი ნიადაგების გაკირიანება და ნემომპალით გამდიდრება, მოსავალში რადიონუკლიდთა დაგროვების საწინააღმდეგოდ.

მჟავე ნიადაგის მჟავიანობის განეიტრალება შესაძლებელია არა მხოლოდ კალციუმის კარბონატით, არამედ კალიუმის და ნატრიუმის კარბონატებითაც. ამ თვალსაზრისით, ასევე ეფექტურია ნიადაგში ნატრიუმის და კალიუმის ფოსფატების შეტანა. ნიადაგში ერთნაირად ცვლებული ფოსფატის შეტანა ^{90}Sr -ის შეღწევას მცენარეში 20-ჯერ ამცირებს. მაგრამ ეს მხოლოდ იშვიათ შემთხვევაშია დასაშვები, რადგან 1 ჰა-ზე 10 ტ ფოსფატი საჭირო. საყურადღებოა K_2CO_3 -ით ნიადაგის გამდიდრება, რადგან ამ ღონისძიების შემდეგ მოსავალში ^{137}Cs დაგროვება 30-ჯერ მცირდება.

ნიადაგში სასუქების გარკვეული წესით შეტანა მცენარეში რადიონუკლიდების დაგროვებას მნიშვნელოვნად ამცირებს. მისი სრული მინერალური განოყიერება და ბიომასით გამდიდრება ორგანული ნივთიერებების დაგროვებას იწვევს, რაც რადიონუკლიდების მეტი რაოდენობით შებოჭვის უნარს იძლევა [11].

აღსანიშნავია, რომ სამეურნეო მნიშვნელობის ნიადაგზე ის კულტურა, რომელიც ნაკლები ოდენობით შთანთქავს რადიონუკლიდებს არ გამოიყენება იმისათვის, რომ მეტად დანაგვიანებული ნიადაგი არ მოცდეს. მიზანშეწონილია მასზე სხვა რაიონისთვის განკუთვნილი სათესლე მასალის მომცემი (მათ შორის ტექნიკური: სელი, მხესუმზირა, შაქრის ჭარხალი და სხვ.) კულტურების მოყვანა, რადგან მათი გადაშენების შედეგად მიღებული პროდუქცია პრაქტიკულად სუფთაა რადიონუკლიდებისგან.

ამგვარად, წარმოდგენილი მეთოდების გამოყენება განსხვავებით რადიკალური ფიზიკურ-ქიმიური საშუალებებისგან გამკაცრებული ეკოლოგიური მოთხოვნების პირობებში მეტად მიზანშეწონილია.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛІТЕРАТУРА

1. M.Kvachantiradze, M.tvalchrelidze, N.Gomelauri, T.Urushadze. Certain questions of the radionuclide contamination of Georgia Plants and soils, Problems of agricultural sciences, Georgia, 2004, XXVI, 45-46.
2. Dolidze A. et al. Problems of military Ecology and their solutions in small countries. Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, Chem. Ser., 2007, 33, 3, 355-358.
3. A. N. Jha, W. H. Blake, G.E. Millward. environmental radioactivity: implications for human and environmental health. Journal of Environmental Radioactivity. 2014, v. 133, 1-4.
4. M.Kvachantiradze, N.Gomelauri. The results of the study of the radionuclide contamination of soils and plants in Georgia shign-mountain regions. Foundation for development of sciences society, periodical scientific journal "Intellect", 2003, 2, 16, 98-100.

5. L.Kononenco, I. Sadolko, T. Koromislichenko, A. Pozko, P. Lavrov, V. Vlasenko. Unexchanbleane absortion of Cs-135 in soils and its migration on exzample of site "Novoselski" in the Chernobyl area of alienation, Transactions of Institute geochemistry of enviroment, Ukraine, 2007, 14, 64-72.
6. ა. დოლიძე, ი. მიქაძე, ქ. ჩხაიძე, ნ. ქავთარაძე, ლ.დოლიძე, ნ. ბარბაქაძე, რ.ურიდია. ატმოსფეროდან დალექვის შედეგად რადიონუკლიდებით დაბინძურებული ადგილების ეკოლოგიური სახიფათობის შემცირების შესაძლებლობები. პ.მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის შრომები, 2011, 81-83.
7. I.Cholin. Humus acids as main natural complex forming substances. Scientific popular journal "Universities", 2007, 1-7.
8. Golovico N. et. al. The role of organic substances in the migration process of radionuclides from disposal sites. Dis Tec-98. Disposal Technologies and Concepts 1998, September 9-11, 1998, CCh-Congress Centrum, Hamburg.
9. ა. დოლიძე, ი. მიქაძე, ქ. ჩხაიძე, რ. ზედგენიძე, რ. ურიდია. ნიადაგებში რადიონუკლიდებით დაბინძურების ფიქსაცია ადგილობრივი საშუალებების გამოყენებით. საერთაშორისო-სამეცნიერო პრაქტიკული კონფერენცია, ქუთაისი, 2013, 144-146.
10. D.S. Orlov. Humic substances in the biosphere, Soros Education journal, 1997, 2, 56-63.
11. მ.სტეფანიშვილი, ქ.ქორიაშვილი, თ.დგებუაძე, მ. ჯაფარიძე. დაბინძურებული ნიადაგების გასუფთავების სხვადასხვა მეთოდების შესახებ. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2011, 37, 1-2, 162-164.

POSSIBILITIES OF SPREADING OF RADIONUCLIDES IN THE ENVIRONMENT

Ketevan Kochiashvili, Rusudan Tsiskarishvili, Nino Nonikashvili, Irma Mikadze, Avtandil Dolidze
Iv. Javakhishvili Tbilisi State University, P. Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

SUMMARY

Radionuclides from the atmosphere fall out into soil and through plant root system get in the leaves and fruits. Precipitated radionuclides actively participate in the process of metabolism and from the plant food get into the life cycle of humans and animals. That's the real threat for the environment and human health. Therefore fixation and deposition of radionuclides is one of an actual problems. For suppression radionuclides in the environment a various modern methods may be used.

ВОЗМОЖНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

К.Н.Кочиашвили, Р.П.Цискаришвили, Н.У.Ноникашвили, И.И.Микадзе, А.В.Долидзе
Тбилисский Государственный Университет им. Ив.Джавахишвили, Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили

РЕЗЮМЕ

Радионуклиды из атмосферы осаждаются в почве и через корни растений попадают в листья и плоды. Осаждающийся радионуклиды активно принимают участие в процессе обмена веществ и из растительной пищи попадают в жизненный цикл человека и животных. Это реальная опасность как для экологической системы, также и для здоровья человека. Поэтому, фиксация и депонирование радионуклидов одна из актуальных проблем. Для подавления радионуклидов в окружающей среде, могут быть использованы различные современные методы.

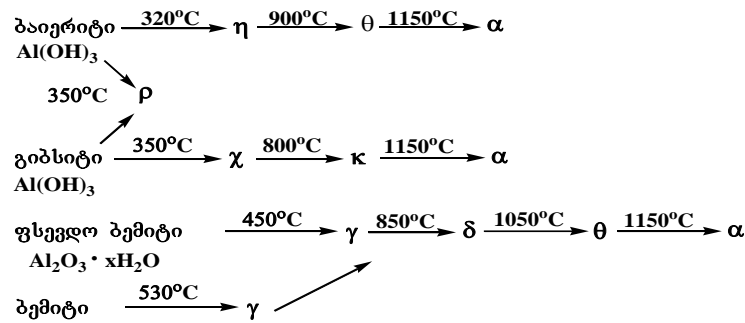
α - Al_2O_3 -ის ფხვნილების მიღება მეორადი ალუმინისაგან

თინათინ კუჭუხიძე, ნათია ჯალაღონია, მანანა მუშლაძე, ირმა ჯინიყაშვილი*, თამარ ქორქია*, ვახტანგ გაბუნია*, როინ ჭელია*

სოხუმის ილია ვეკუას ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტი

**ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

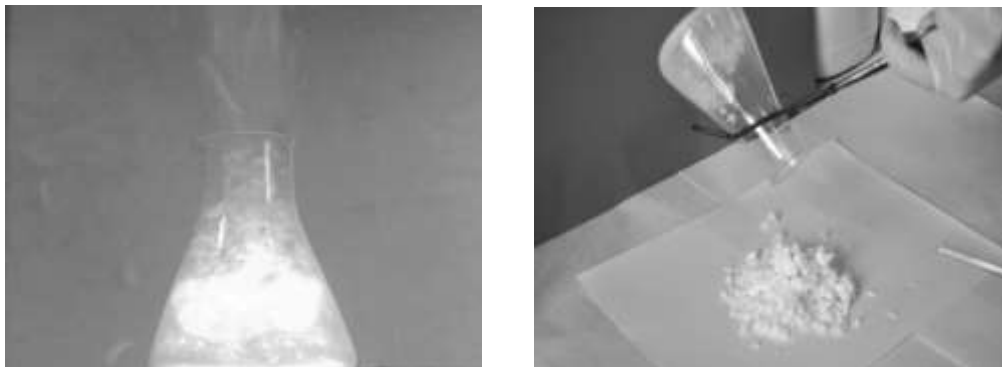
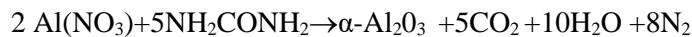
ამჟამად უდიდესი ყურადღება ენიჭება ნანოტექნოლოგიების გამოყენებას, α - Al_2O_3 -ის ნანოფხვნილებისა და მათ ფუძეზე ნანოსტრუქტურული კერამიკული მასალების მიღებას. ულტრადისპერსული α - Al_2O_3 -ის მისაღებად გამოყენებულია მრავალი მეთოდი, მათ შორის ზოლ-გელ პროცესი, დალექვის, ქიმიური დაშლის, პლაზმოქიმიური, ელექტროქიმიური, მიკროემულსიური, ჰიდროთერმული, აეროზოლური, კოროზიული, პოლიმერ-პრეკურსორული, მაღალტემპერატურული დაჟანგვის და სხვ. ალუმინის ჰიდრატების ფაზების ტრანსფორმაცისას მიიღება Al_2O_3 -ის სხვადასხვა ფორმები (α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ) (ნახ.1). მაღალ ტემპერატურაზე ფორმირდება მხოლოდ α - Al_2O_3 , რომელიც მიიღება ალუმინის ჰიდროქსიდების ან ალუმინის ოქსიდის არამდგრადი შუალედური ფაზების თანდათანობით გახურებით $\sim 1200^\circ C$ [1-5]. α - Al_2O_3 -ის დაბალტემპერატურული სინთეზი ენერგოდამზოგავი პროცესია და ფრიად აქტუალურია კორუნდის კერამიკის წარმოების ტექნოლოგიის სრულყოფისათვის. მაღალ ტემპერატურაზე ადგილი აქვს ნანოზომის ნაწილაკის პირველად (10-70 ნმ) გამსხვილებას 200-1000 ნმ-მდე, რაც არასასურველი პროცესია და წარმოადგენს α - Al_2O_3 -ის მიღების არსებული ტექნოლოგიების ძირითად ნაკლს. ამიტომ ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი მომენტია ტრანსფორმირების განხორციელება დაბალ ტემპერატურაზე, რაც გულისხმობს დოპანტების წინასწარ შეტანას დაბალტემპერატურული სინთეზის პროცესში (პრეკურსორების დაშლის, ჰიდროლიზის, გაშრობა-გახურებისა და გამოწვის პირობებში), რათა მიღებული იქნას ულტრადისპერსული α - Al_2O_3 -ის ნანოფხვნილები [6-10]. ამჟამად ცნობილია α - Al_2O_3 -ის პირდაპირი მიღების რამოდენიმე მეთოდი. ყველაზე დაბალ ტემპერატურაზე ($-550^\circ C$) დიასპორი გადადის თერმოდინამიკურად სტაბილურ ფორმაში. დიასპორი შედის ბოქსიტების შემადგენლობაში და ის ბაიერის პროცესში სხვა ალუმინის ნაერთებთან ერთად იხსნება ტუტის ხსნარში და საბოლოოდ გამოიყოფა ბაიერიტის სახით. ალუმინის ნაერთებიდან (ნელეუულიდან) მისი მიღება საკმაოდ რთული და ძვირადღირებული პროცესია [10].



ნახ.1. ალუმინის არასტაბილური ჰიდროქსიდების და ოქსიდების ფაზური ტრანსფორმაცია სხვადასხვა ტემპერატურაზე.

წინამდებარე ნაშრომის მიზანია ადგილობრივი რესურსებიდან (მეორადი ალუმინისგან) ალუმინის იზოპროპილატის, ნიტრატის და ალუმინის ფხვნილის მიღება; ალუმინის არასტაბილური ოქსოჰიდროქსიდების დაბალტემპერატურული ტრანსფორმაციის განხორციელების შესაძლებლობის დადგენა α - Al_2O_3 -ში მცირე რაოდენობით იშვიათმიწათა ელემენტების ნაერთების (ასევე სხვა დოპანტების) თანაობისას.

ლაბორატორიულ პრაქტიკაში ხშირად გამოყენებული α - Al_2O_3 მიღების მარტივი მეთოდი, რომელიც დაფუძნებულია ალუმინის ნიტრატისა და ორგანული ნაერთების ურთიერთქმედებაზე (Solution Combustion Synthesis) [12]. ამ შემთხვევაში დამჟანგველს წარმოადგენს NO_3^- იონები, ხოლო აღმდგენელს ისეთი ორგანული ნაერთები, როგორცაა ამინები და მისი ნაწარმები, ოქსიმჟავები, სპირტები, ნახშირწყლები, შარღოვანა და მისი ნაწარმები, ოლიგომერები და პოლიმერები. ყველაზე ხელმისაწვდომი და იაფი ნაერთია შარღოვანა. რეაქციის ინიცირების ტემპერატურაა $450\text{-}500^\circ\text{C}$. რეაქცია ეგზოთერმულია და სარეაქციო ნარევის ტემპერატურა $800\text{-}1500^\circ\text{C}$ აღწევს. სარეაქციო ნარევის ტემპერატურა იცვლება დამჟანგველი/აღმდგენელის თანაფარდობის მიხედვით. რეაქციის სიჩქარე საკმაოდ მაღალია: რეაქციის ფრონტის გავრცელების სიჩქარე $2\text{-}4$ სმ/წმ-ია. წარმოქმნილი ალფა-ალუმინის ოქსიდის ფირფიტების მოცულობითი ფხვნილის ნაყარის სიმკვრივე $30\text{-}70$ მგ/მლ-ს აღწევს (სურ.1). ისინი ადვილად ქუცმაცდებიან ნანოზომის ნაწილაკების წარმოქმნით [13,14]. რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



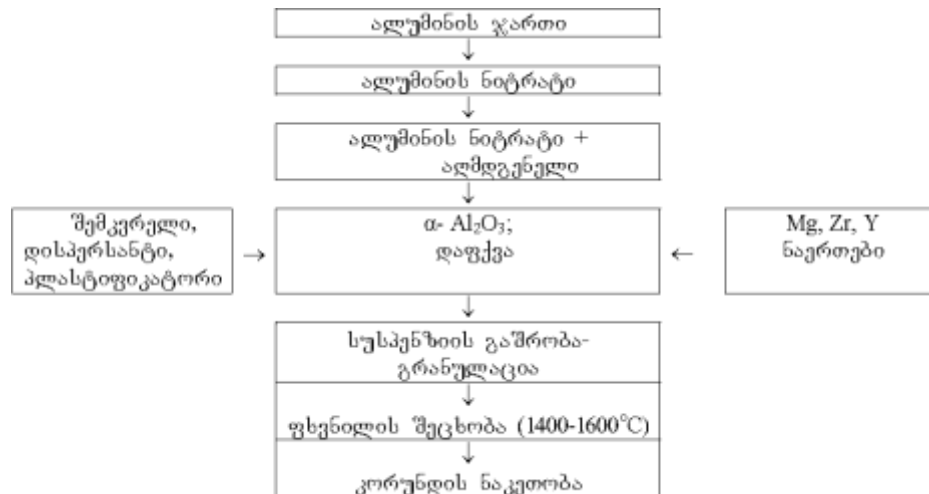
სურ.1. თვითგავრცელებადი ჟანგვა-აღდგენის რეაქციით $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_2\text{CONH}_2$ ნარევისაგან $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის მოცულობითი ფხვნილის მიღება.

ამ მეთოდის ნაკლია დიდი მასის სარეაქციო ნარევი ალუმინის ოქსიდის მცირე შემცველობა ($\sim 10\%$ მას). ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\text{-NH}_2\text{CONH}_2\text{-Al}$ სისტემისაგან $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის მიღების შესაძლებლობა. ალუმინის შეტანა მიზნად ისახავდა ალუმინის ოქსიდის გამოსავლის გაზრდას, რადგან $2\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + 5\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ნარევის ურთიერთქმედების შედეგად გამოიყოფა დამჟანგველებიც: აზოტის (IV) ოქსიდი და ჟანგბადი. მიუხედავად იმისა, რომ სარეაქციო ნარევის ტემპერატურა $\sim 1500^\circ\text{C}$ -ს აღწევს, ალუმინის ფხვნილი ($5\text{-}75$ მკმ) არ იჟანგება. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ წარმოიქმნება მხოლოდ რეაქციის პროდუქტის ($\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ამორფული) შემდგომი გახურებით 800°C -ზე (2სთ). რენტგენოფაზური და ქიმიური ანალიზით დადგენილია, რომ მეტალური ალუმინი ამ პირობებში არ იჟანგება, რადგან ნაწილაკების ზედაპირი დაფარულია რეაქციის შედეგად წარმოქმნილი ალუმინის ოქსიდის ფენით [14, 15].

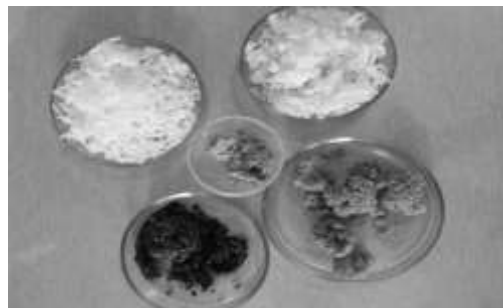
მეტალური ალუმინის ჯართისგან ულტრადისპერსული ალუმინის ოქსიდის ფხვნილის, დასაწნეხი ფხვნილოვანი კომპოზიტების და კორუნდის ნაკეთობის მიღების მარტივი ტექნოლოგიური სქემა მოცემულია ნახ.2-ზე.

თვითგავრცელებადი ჟანგვა-აღდგენით მიღებული $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ფხვნილების ბაზაზე სინთეზირებულია დასაწნეხი ფხვნილოვანი კომპოზიტები $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ და სხვ. დოპანტები MgO , Y_2O_3 , ZrO_2 სარეაქციო ნარევი შეტანილი იქნა ნიტრატების სახით. ამავე მეთოდით სინთეზირებულია სხვადასხვა ტიპის რადიაციულად მდგრადი პიგმენტები და სპეციალური დანიშნულების ალუმინატები. როგორც სურ.2-დან ჩანს მოცულობითი ფხვნილები წარმოადგენენ ფირფიტებს, რომელთა სისქე ~ 50 ნმ-ს აღწევს.

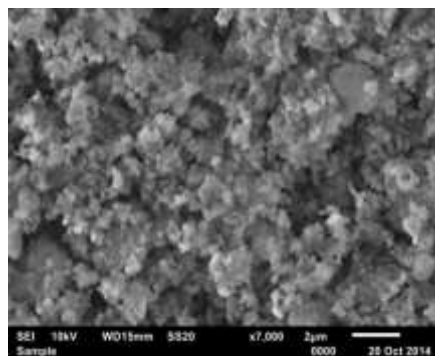
სტრუქტურულ-მორფოლოგიური კვლევით დადგენილია, რომ ფხვნილების პირველადი კრისტალიტების ზომა $50\text{-}300$ ნმ ფარგლებშია და ისინი წარმოქმნიან დიდი ზომის ადვილად მსხვერველად აგლომერატებს ($1\text{-}3$ მკმ).



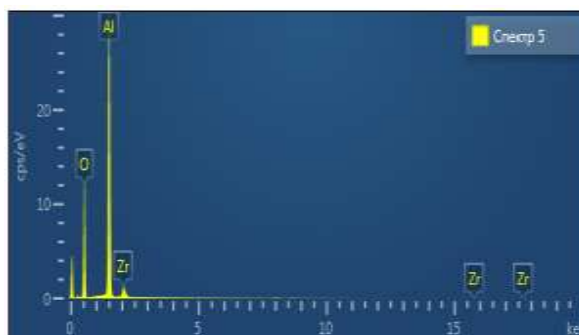
ნახ.2. მეორადი ალუმინისაგან კორუნდის ნაკეთობის მიღების გამარტივებული სქემა.



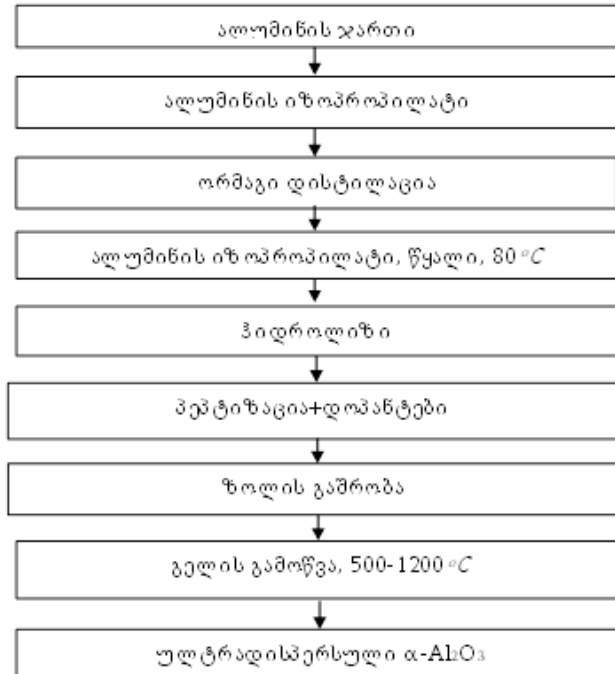
სურ.2. თვითგავრცელებადი ჟანგვა-ალდგენით მიღებული სხვადასხვა ტიპის რადიაციულად მდგრადი პიგმენტები.



სურ.3. ფხვნილოვანი კომპოზიტის $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ მიკროგრაფიული სურათი.

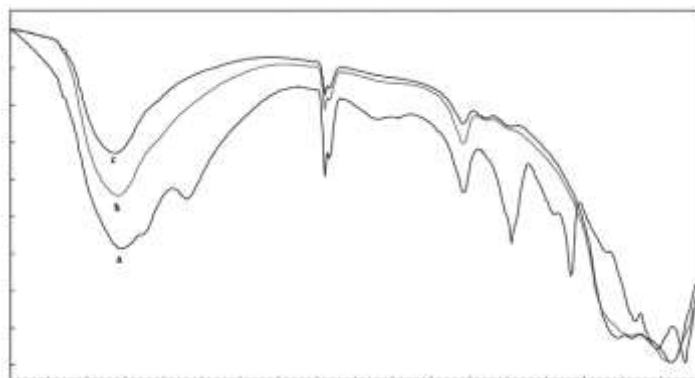


ნახ. 3. ფხვნილოვანი კომპოზიტის $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ენერგოდისპერსული მიკრორენტგენული სპექტრი. მეტალური ალუმინის ჯართისაგან სინთეზირებულია ალუმინის იზოპროპილატი, ხოლო მისი ჰიდროლიზით მიღებულია ალუმინის არასტაბილური ოქსოჰიდროქსიდები და ოქსიდები. ზოლ-გელ პროცესით ულტრადისპერსული $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის მიღება განხორციელდა შემდეგი სქემით (ნახ.4).



ნახ.4. ზოლ-გელ მეთოდით $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ის მიღების ზოგადი სქემა.

ალუმინის იზოპროპილატის ჰიდროლიზის შედეგად წარმოიქმნება ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდების ნარევი ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), რომლის პეპტიზაცია ხორციელდება აზოტმჟავის დამატებით. ზოლს ემატება ცერიუმის, ჰოლმიუმის, თორიუმის, გადოლინიუმის, დისპორზიუმის, ლანთანის და ნეოდიუმის ნიტრატები (0.1-0.2% მას. ოდენობით) მეტალზე გადაანგარიშებით. დოპანტ-დამატებული ზოლების გამოშრობა ხდება 120°C -ზე. იწ სპექტროსკოპიის მონაცემებით დადგინდა, რომ გელი შეიცავს არაჰიდროლიზებულ Al-O-C ბმებსაც. წარმოქმნილი ქსეროგელის თერმული დამუშავება ხდებოდა 120°C (a), 500°C (b) და 800°C -ზე (c) 2 სთ განმავლობაში (ნახ.5).

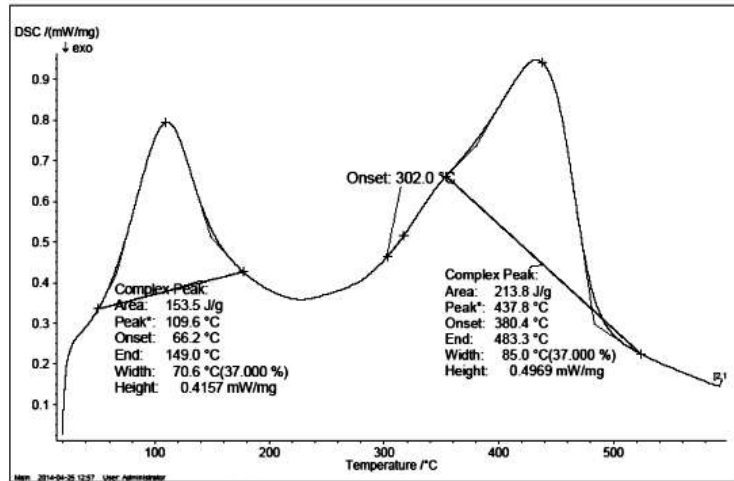


ნახ.5. სხვადასხვა ტემპერატურაზე გამოწვარი ალუმინის იზოპროპილატისაგან მიღებული გელების იწ სპექტრები (a- 120°C , b- 500°C , c- 800°C).

იწ სპექტრებიდან ჩანს, რომ სამივე ნიმუშში $3429\text{-}1635\text{ cm}^{-1}$ უბანში შეიმჩნევა O-H ბმების შთანთქმის ზოლები, ხოლო $476\text{-}758\text{ cm}^{-1}$ უბანში ჩანს -Al-O კოორდინაციული ბმები. კერძოდ, AlO_6 -ის ტეტრაედრული და AlO_4 ოქტაედრული ჯგუფების ინტენსიური ზოლების მაქსიმუმები შეიმჩნევა: 476-

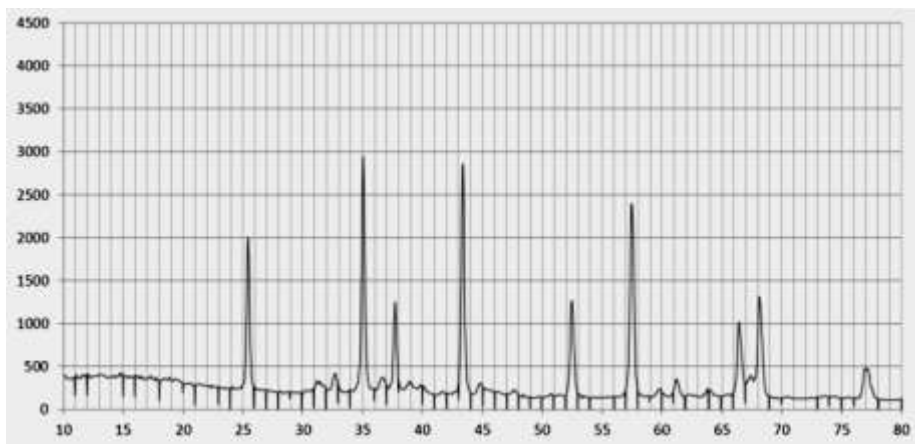
738 სმ⁻¹ (a); 547-758 სმ⁻¹(b); 549 სმ⁻¹(c); შთანთქმის მაქსიმუმი 827 სმ⁻¹ მიუთითებს γ -Al₂O₃-ის არსებობაზე.

დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრით (DSC) დადგენილია, რომ 120°C-ზე გამომშრალი ქსეროგელი ჰაერზე სწრაფად შთანთქავს წყლის ორთქლს, რომელსაც შემდგომი გახურებით გამოყოფს 60-150°C-ზე (ბმული წყლის დესორბცია). 300-500°C-ზე ადგილი აქვს ჰიდროქსილის ჯგუფების ინტენსიურ კონდენსაციას და წყლის გამოყოფას (ნახ.6). ყველა ნიმუშისათვის დამახასიათებელია ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდების დეჰიდრატაცია და ალუმინის არასტაბილური ოქსიდების წარმოქმნა. ძირითადად ისინი შედგებიან γ და θ ფაზებისაგან.



ნახ.6. ზოლ-გელ მეთოდით მიღებული ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდის დიფერენციალური სკანირებადი კალორიმეტრის მრუდი (DSC, 20-600°C).

შესწავლია ლანთანის, ცერიუმის, ნეოდიუმის, გადოლინიუმის, დისპორზიუმის, ჰოლმიუმის და თორიუმის იონების გავლენა ალუმინის არასტაბილური ნაერთების გარდაქმნაზე ალფა-ალუმინის ოქსიდში. რენტგენოფაზური ანალიზით დადგენილია, რომ ჰოლმიუმის თანაობისას α -Al₂O₃-ის წარმოქმნა იწყება 1000°C-ზე დაბლა და 1100°C-ზე გარდაიქმნება α -Al₂O₃-ში (ნახ.7).

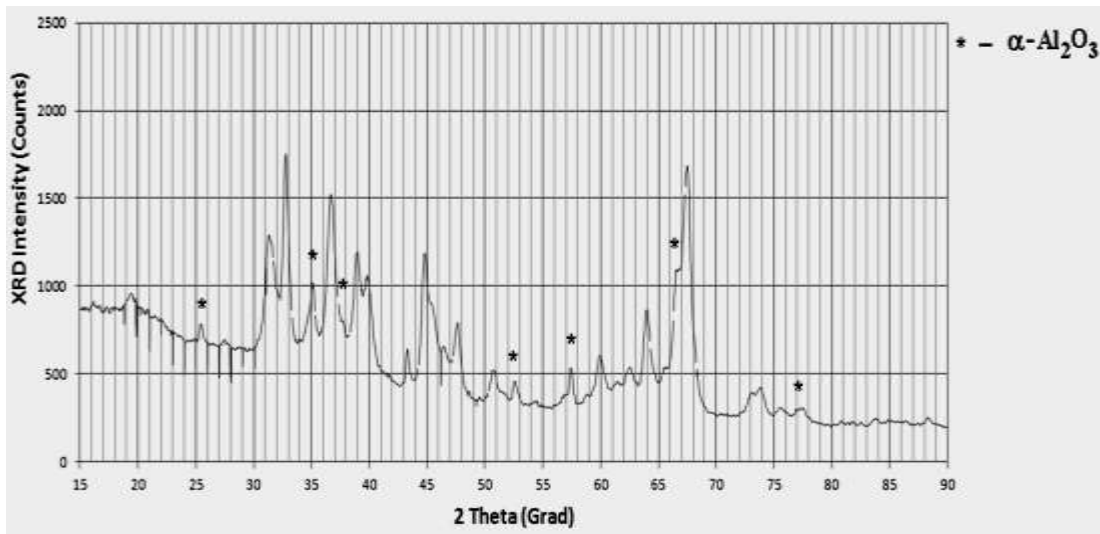


2θ

ნახ.7. მეტასტაბილური ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდის გარდაქმნა ალფა-ფაზაში ჰოლმიუმის ნიტრატის დამატებისას (1100°C).

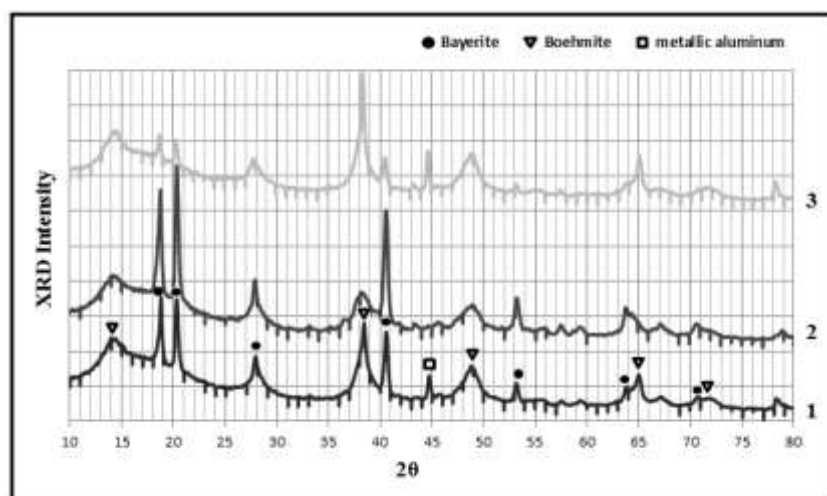
1100°C ტემპერატურაზე ლანთანის, დისპორზიუმის, ცერიუმისა და გადოლიუმის თანაობისას ტრანსფორმაცია ხდება 70-85%-ით. თორიუმის თანაობისას კი ადგილი აქვს გამა- და თეტა-ალუმინის

ოქსიდის ფაზების სტაბილიზაციას (ნახ. 8), მაშინ როდესაც ყველა სხვა მეტალთა იონებით დოპირებულ ნიმუშებში იგივე ფაზის წარმოიქმნა იწყება უფრო დაბალ ტემპერატურაზე ($1000-1050^{\circ}\text{C}$).

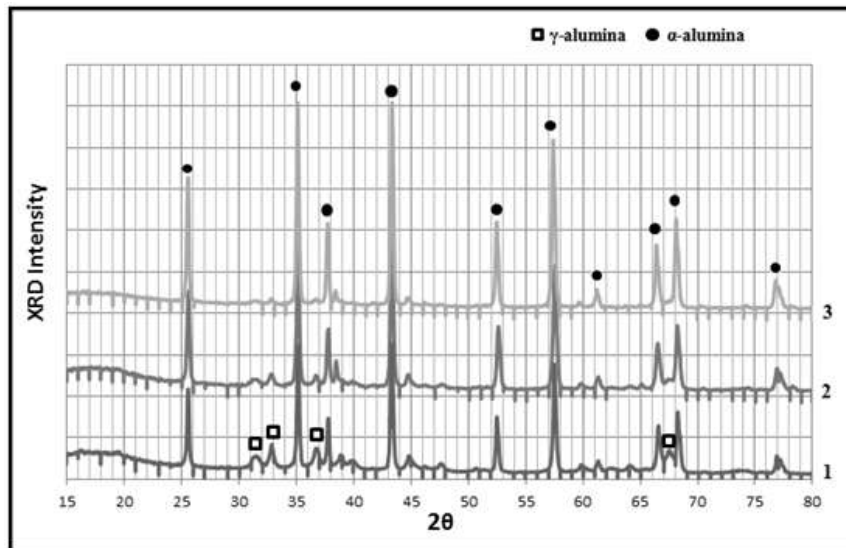


ნახ.8. მეტასტაბილური ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდის გარდაქმნა ალფა-ფაზაში თორიუმის ნიტრატის დამატებისას (1100°C).

ალუმინის მეტასტაბილური ნაერთების სელექტიური მიღება და გამოყოფა რთული ამოცანაა. ერთ-ერთ მეთოდს, რომლითაც შესაძლებელია რენტგენოფაზურად კრისტლური ალუმინის ჰიდრატის-ბაიერიტის მიღება, წარმოადგენს ალუმინის ფხვნილის ულტრაბგერითი დამუშავება $70-90^{\circ}\text{C}$ -ზე ამონიუმის ტუტის ხსნარში. ჩვენს მიერ შესწავლილი იქნა ნეოლიუმის ნიტრატის დანამატის გავლენა არასტაბილური ოქსოჰიდროქსიდების წარმოქმნისა და ტრანსფორმაციის პროცესებზე. რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდით დადგენილია, რომ დანამატის გარეშე და ნეოლიუმის ნაერთის დამატებით მეტალური ალუმინისაგან ტუტე არეში მიიღება ბაიერიტი, რენიუმის კარბონილის დამატებით კი ბემიტი (ნახ.9). მათი შემდგომი თერმული დამუშავებისას ($70-1100^{\circ}\text{C}$) მიმდინარეობს არასტაბილური ფაზების არათანაბარი ხარისხით ტრანსფორმაცია ალფა-ალუმინის ოქსიდში: ნეოლიუმისა და რენიუმის შემცველი ფხვნილები სრულად გადადიან $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ში, მაშინ როდესაც დოპანტის გარეშე ფხვნილისაგან მიიღება α და γ ფაზების ნარევი (ნახ.10). ამრიგად, ნეოლიუმისა და რენიუმის დამატება ხელს უწყობს ალფა-ალუმინის ოქსიდის წარმოქმნას.



ნახ.9. მეტალური ალუმინისაგან ამონიუმის ტუტეში 85°C-ზე მიღებული არასტაბილური ოქსოჰიდროქსიდების დიფრაქტოგრამა: 1. მოდიფიკატორის გარეშე, 2. მოდიფიკატორი – ნეოლიუმის ნიტრატი, 3. მოდიფიკატორი – რენიუმის კარბონილი.

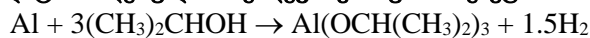


ნახ.10. მეტალური ალუმინისაგან ამონიუმის ტუტეში 85°C-ზე მიღებული არასტაბილური ოქსოჰიდროქსიდების დიფრაქტოგრამა (ფხვნილები გამოძვარია 1100°C-ზე): 1. მოდიფიკატორის გარეშე, 2. მოდიფიკატორი – ნეოლიუმის ნიტრატი, 3. მოდიფიკატორი – რენიუმის კარბონილი.

ექსპერიმენტული ნაწილი

I. α - Al_2O_3 -ის მიღება თვითგაფრცელებადი ჟანგვა-აღდგენითი რეაქციით. (0,02მოლი) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ემატება 3გ (0,05 მოლი) შარდოვანა და დოპანტი. ნარევის აგატის როდინში ურევენ 10 წუთს, რის შედეგადაც წარმოიქმნება სქელი ბლანტი მასა, რომელიც გადააქვთ ფაიფურის (ან კვარცის) ჯამში. ჯამს ათავსებენ ~500°C-მდე გახურებულ მუფელის ღუმელში, სადაც სარეაქციო ნარევი თვითააღდება ~2 წუთში. ნარევის ტემპერატურა 1500°C აღწევს. ტემპერატურა იზომება იწ-თერმომეტრით. რეაქციის შედეგად წარმოიქმნება თეთრი ფერის მოცულობითი ფხვნილი (სურ.1).

II. ალუმინის იზოპროპილატი მიღებულია შემდეგი ქიმიური რეაქციით:



მეტალური ალუმინის გრანულები, ფხვნილი ან ფირფიტები ირეცხება ეთილის სპირტით, შემდეგ 5% NaOH-ის ხსნარით, ისევ სპირტით და შრება 120°C-ზე. ზედაპირის გააქტივების მიზნით გასუფთავებულ ალუმინს ათავსებენ ბურთულებიან წისქვილში და ფქვავენ 2 სთ-ს. მიღებული მასიდან წონიან 50გ ალუმინს და ათავსებენ 2ლ-იან სამყელა კოლბაში, რომელსაც მორგებული აქვს მომრევი, უკუმაცივარი და თერმომეტრი. კოლბაში შეაქვთ 500მლ უწყლო იზოპროპილის სპირტი, რომელშიც გახსნილია 2 გ ვერცხლისწყლის (II) ქლორიდი. სარეაქციო ნარევის აღულებენ და უმატებენ 0,2 გ იოდის კრისტალებს. ალუმინის რეაქციაში შესვლის შემდეგ სარეაქციო ნარევიდან ამორევენ ჭარბ იზოპროპილის სპირტს და ნაშთს ხდიან ვაკუუმში 140-150°C-ზე (5-6 მმ.ვ.სვ). მიიღება 260გ $(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3$. მიღებული იზოპროპილატის მეთრადი დისტილაცია ხდება 0.5 ლიტრიანი ორყელა კოლბიდან, რომელსაც მორგებული აქვს 50სმ სიმაღლის დეფლექტორი. სითხის თანაბარი დუღილის მიზნით კოლბაში ატარებენ გასუფთავებულ არგონს სინქარით ერთი ბუმბი 5-6 წმ-ში, ისე რომ წნევა იყოს 3 მმ.ვ.სვ. გამოხდის ტემპერატურა 112-113°C. მიიღება 245გ ალუმინის იზოპროპილატი, რომელიც კრისტალდება გაცივებისას. რენტგენოფლოუორესცენტული ანალიზით დადგენილია რომ სხვა მეტალთა მინარევების რაოდენობა 10⁻²%-ზე ნაკლებია.

III. α - Al_2O_3 ფხვნილის მიღება. ალუმინის არასტაბილური ოქსოჰიდროქსიდების ზოლი მიღებულია $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ -ის ჰიდროზოლით. 30გ ალუმინის იზოპროპილატს ხსნიან 540მლ წყალში და მუდმივი მორევის პირობებში აცხელებენ $80\text{--}85^\circ\text{C}$ –ზე დაახლოებით 6–8 სთ. შემდეგ პეპტიზაციისათვის უმატებენ 1–2 მლ HNO_3 და განსაზღვრული რაოდენობით დოპანტის ხსნარებს. მორევას აგრძელებენ 3სთ-ის განმავლობაში $\sim 110^\circ\text{C}$. მიღებული ზოლიდან აცილებენ წყალს და ქსეროველს აშრობენ $\sim 120^\circ\text{C}$. ქსეროველისაგან ულტრადისპერსული α - Al_2O_3 -ის მიღება განხორციელდა მაღალტემპერატურულ ლუმელში მისი გახურებით ოთახის ტემპ–დან 1250°C –მდე შემდეგი ტემპერატურული რეჟიმით: 25°C –დან 500°C –მდე სიჩქარით $3^\circ\text{C}/\text{წთ-ში}$, 500°C –დან 1000°C –მდე სიჩქარით $5^\circ\text{C}/\text{წთ-ში}$, ხოლო 1250°C –მდე $10^\circ\text{C}/\text{წთ-ში}$. ანალოგიური ტემპერატურული რეჟიმით ჩატარდა ალუმინის გამოწვა და α - Al_2O_3 -ის მიღება.

ფხვნილები მიღებულია კომპონენტების სველი და მშრალი ჰომოგენიზაციით ნანოწისქვილებში (FRITCH, planetary mill Pulverisette 7 premium line და RETCH PM 100). მათი გამოწვა ხდებოდა მაღალტემპერატურულ ლუმელში (OXY-GON, Model № FR210-30T-A-200-EVC) და furnace JINYU-1700 $^\circ\text{C}$. სინთეზირებული ფხვნილის გრანულომეტრული ანალიზი ჩატარებული იქნა ლაზერული ნანოგამზომის მეშვეობით (Analysette 12 Dyna sizer). ფხვნილები და მისგან მიღებული კორუნდის ნაკეთობების სტრუქტურულ-მორფოლოგიური კვლევა განხორციელდა ოპტიკური და ელექტრონული მასკანირებელი მიკროსკოპებით (Nikon ECLIPSE LV 150, NMM-800RF/TF, JEOL JSM-6510LV). ნიმუშების ფაზური ანალიზი ჩატარდა რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე ДРОН-3 (Cu-K α , Ni, ფილტრი, $2^\circ/\text{წთ}$). მიკროსისალე განსაზღვრულია ხელსაწყოზე SHIMADZU Dynamic Ultra Micro Hardness Tester (DUH-211S). თერმული ანალიზი (DSC) ჩატარებულია ხელსაწყოზე – DSC 200 F3– NETZSCH.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛІТЕРАТУРА

1. H. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Guo, C. Tan. Perapration and characterization of γ - AlOOH nanotubes and nanorods. Nanotechnol., 2005, 16(6), 714-721.
2. Y. Xia, Y. Yang, P. Sun, Y. Wu, B. Mayers, A. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, Onedimensional nanostructures: Synthesis, characterization and applications. Adv. Mater., 2003, 15(5), 353-357.
3. G. L. Teoh, K. Y. Liew, W. A. K. Mahmood. Synthesis and characterization of sol–gel alumina nanofibers. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2007, 44(3), 177-180.
4. M. G. Ma, J. F. Zhu. A Facile solvothermal route to synthesis of γ -alumina with bundle-like and flower-like morphologies. Mater. Let., 2009, 63, 881-885.
5. Q. Yang, Y. Deng, W. Hu. Synthesis of alumina nanofibers by a mercury-mediated method. Ceram. Intern., 2009, 35(1), 531-537.
6. S. Cava, S.M. Tebcherani, I.A. Souza, S.A. Pianaro, C.A. Paskocimas, E. Longo, J.A. Varela. Structural characterization of phase transition of Al_2O_3 nanopowders obtained by polymeric precursor method. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103, 394–399.
7. A. Odaka, T. Yamaguchi, A. T. Fujita, B. S. Taruta, K. Kitajima. Densification of rare-earth (Lu, Gd, Nd)-doped alumina nanopowders obtained by a sol–gel route under seeding. Powder Technology, 2009, 193(1), 26-31.
8. Yiguang Wang, C. Suryanarayana, Linan An. Phase Transformation in nanometer-sized \square -alumina by mechanical milling. J. Am. Cer. Soc., 2005, 88(3), 780-783.
9. Y. Yoshizawa, K. Hirao, S. Kanzaki. Fabrication of low cost fine-grained alumina powders by seeding for high performance sintered bodies. Journal of the European Ceramic Society, 2013, 33(13–14), 2365-2830.
10. R. L. Smith, G. S. Rohrer, A. J. Perrotta. The Influence of diasporic seeding and chloride concentration on the transformation of “Diasporic” precursors to corundum. J. Am. Cer. Soc., 2001, 84(8), 1896-1902.
11. UOP Versal Alumina Brochure-2, 12 p., [PDF].
12. A. Sharma, O.P. Modi, G.K. Gupta. Combustion synthesis of nanocrystalline Al_2O_3 powder using aluminium nitrate and urea as reactants-influence of reactant composition. Advances in Applied Science Research, 2012, 3 (6), 3819-3824.
13. T.V. Kuchukhidze, V.G. Gabunia, Z.V. Phachulia, N.T. Jalagonia, R.V. Chedia. Some Issues of Ultrafine Alfa-alumina Powders Fabricated by Low Temperature Synthesis. 2014, 8, 303-312, ISSN 1314-7269, <http://www.scientific-publications.net>
14. T.V. Kuchukhidze, N. T. Jalagonia, V. G. Gabunia, T. N. Archuadze, Q. G. Sarajishvili, R.V.Chedia. Influence of Some Metal Ions on Low Temperature Transpormation of Alumina Metastable Oxides in α - \square Al_2O_3 . 3th Interantional Conference « Nanotechnologies» NANO-2014, 20-24 October, 2014, Tbilisi, Georgia.

α -Al₂O₃-ის ფხვნილების მიღება მემორალი ალუმინისაგან

თინათინ კუჭუხიძე, ნათია ჯალაღონია, მანანა მუმლაძე, ირმა ჯინიყაშვილი*, თამარ ქორკია*,
ვახტანგ გაბუნია*, როინ ჭედია*

სოხუმის ილია ვეკუას ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტი

**ივ. კავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და
ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

წინამდებარე ნაშრომში შესწავლილია მემორალი ალუმინისაგან ალუმინის იზოპროპილატის, ნიტრატისა და ალუმინის ფხვნილის მიღება და მათი შემდგომი ტრანსფორმაცია α -Al₂O₃-ში. ნაჩვენებია ალუმინის ოქსოჰიდროქსიდების დაბალტემპერატურული ტრანსფორმაციის შესაძლებლობა α -Al₂O₃-ში მცირე რაოდენობით იშვიათიწითა ელემენტების ნაერთების (ასევე სხვა დოპანტების) თანაობისას. α -Al₂O₃-ის დაბალტემპერატურული სინთეზი ენერგოდამზოგავი პროცესია და ფრიად აქტუალურია კორუნდის კერამიკის წარმოების ტექნოლოგიის სრულყოფისათვის.

PREPARATION OF α -Al₂O₃ POWDERS FROM ALUMINUM SCRAP

Tinatini Kuchukhidze, Natia Jalagonia, Manana Mumladze, Irma Jinikhashvili*, Tamar Korkia*,
Vakhtang Gabunia*, Roin Chedia*

Ilia Vekua Sokhumi Institute of Physics and Technology

**Petre Melikishvili institute of physical and organic chemistry, Iv. Javakhishvili Tbilisi state university*

SUMMARY

In the present work obtaining of aluminum isopropylate, nitrate and aluminum powder from scrap aluminum and their further transformation in α -Al₂O₃ have been studied. It is shown possibilities of low temperature transformation of aluminum oxyhydroxides in α -Al₂O₃ during the presence of small amount of rare-earth elements compounds (also other dopants). Low temperature synthesis of α -Al₂O₃ is energy saving process and it is quit actual for perfection of technology of corundum ceramics production.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ α -Al₂O₃ ИЗ ВТОРИЧНОГО АЛЮМИНИЯ

Т.В.Кучухидзе, Н.Т.Джалагония, М.Г.Мумладзе, И.В.Джиникашвили*, Т.В.Коркия*,
В.Г.Габуня*, Р.В.Чедия*

Сухумский физико-технический институт им. И.Н. Векуа,

**Институт физической и органической химии, Тбилисский государственный университет им.*

Иванэ Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе изучена возможность получения изопрропилата алюминия, нитрата и алюминиевого порошка из вторичного алюминия и их дальнейшего превращения в α -Al₂O₃. Показана возможность трансформации оксогидратов алюминия в α -Al₂O₃ в присутствии незначительных количеств солей редкоземельных металлов (а также других допантов). Низкотемпературный синтез α -Al₂O₃ является энергосберегающим процессом, поэтому актуальность вопроса очевидна.

**α-ალუმინის ოქსიდის ფხვნილოვანი კომპოზიტების კონსოლიდაცია
მაღალტემპერატურულ ვაკუუმურ ღუმელში ცხელი დაწნევის მეთოდით**

როინ ჭელია*, თინათინ კუჭუხიძე, ნათია ჯალალონია, თამარ არჩუაძე, ქეთევან სარაჯიშვილი*,
გიორგი ქვარცხავა

ილია ვეკუას სოხუმის ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტი

**ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, პეტრე მელიქიშვილის
ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

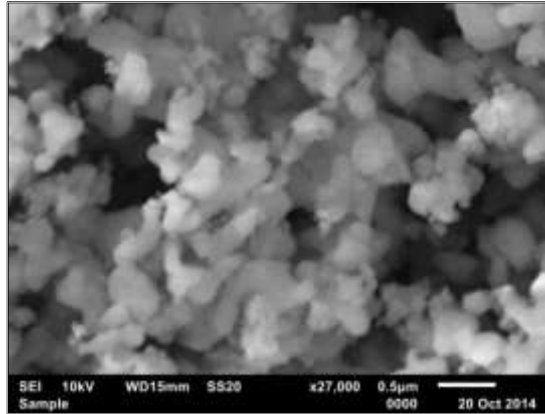
ახალი მასალების მიღება და მათი ქიმიური, ფიზიკურ-მექანიკური და საექსპლოატაციო მახასიათებლების დადგენა აუცილებელი პირობაა ტექნიკური პროგრესისათვის. ხშირად ახალი მასალების მისაღებად გამოყენებულია ტექნოლოგიები, რომლებიც გულისხმობს ფხვნილოვანი კომპოზიტების მიღების მეთოდების დამუშავებას და შემდგომ მათი შეცხოვის შედეგად მაღალი საექსპლოატაციო თვისებების მქონე ფუნქციური ნაკეთობების მიღებას. მჭამად უდიდესი ყურადღება ენიჭება ნანოტექნოლოგიების გამოყენებას $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ნანოფხვნილებისა და მათ ფუძეზე ნანოსტრუქტურული კერამიკული მასალების მიღებას. ცნობილია, რომ ალუმინის ოქსიდებიდან თერმოდინამიკურად სტაბილურია მხოლოდ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, რომელიც მიიღება ალუმინის ჰიდროქსიდების ან ალუმინის ოქსიდის არამდგრადი შუალედური ფაზების თანდათანობითი გახურებით $\sim 1200^\circ\text{C}$ -ზე ზევით [1-4]. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ დაბალტემპერატურული სინთეზი ენერგოდამზოგავი პროცესია და ფრიად აქტუალურია კორუნდის კერამიკის წარმოების ტექნოლოგიის სრულყოფისათვის. ალუმინის ოქსიდი წარმოადგენს ფართოდ გამოყენებულ ნივთიერებას მატრიცული კერამიკული კომპოზიტების მისაღებად. კორუნდის კერამიკის მიღების ტექნოლოგია მოიცავს შემდეგ ძირითად საფეხურებს:

1. α -ალუმინის ოქსიდისა და ფხვნილოვანი კომპოზიტების მიღება;
2. ფხვნილოვანი კომპოზიტების ჰომოგენიზაცია წისქვილებში სველი და მშრალი მეთოდებით;
3. ფხვნილოვანი კომპოზიტების წინასწარი თერმული დამუშავება აქროლადი ნაერთების მოსაშორებლად ($600\text{-}1000^\circ\text{C}$);
4. ფხვნილოვანი კომპოზიტების მაღალტემპერატურული კონსოლიდაცია;
5. კერამიკული მასალების ფაზური შედგენილობის დადგენა, ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების და - სტრუქტურულ-მორფოლოგიური კვლევა.

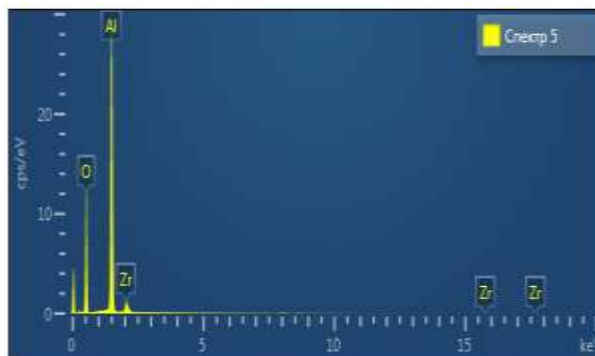
თითოეული საფეხური შედგება რამოდენიმე ქიმიური და ფიზიკური პროცესისაგან.

წინამდებარე ნაშრომის მიზანია $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ფუძეზე მიღებული ფხვნილოვანი კომპოზიტების კონსოლიდაცია მაღალტემპერატურულ ვაკუუმურ ღუმელში ცხელი დაწნევის მეთოდით. ამ მიზნით დამუშავდა მეტალური ალუმინის ჯართისგან ულტრადისპერსული ალუმინის ოქსიდის ფხვნილის და დასაწნეხი ფხვნილოვანი კომპოზიტების მიღების მარტივი ტექნოლოგიური სქემა. მეტალური ალუმინის ჯართისაგან სინთეზირებულია ალუმინის იზოპროპილატი და ნიტრატი, ხოლო მათი შემდგომი გარდაქმნით მიღებულია ალუმინის არასტაბილური ოქსოჰიდროქსიდები, ოქსიდები და საბოლოოდ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. მის ფუძეზე დამუშავებულია დასაწნეხი ფხვნილოვანი კომპოზიტების $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ მიღების მეთოდები. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ დასაწნეხი ფხვნილის ტიპური მიკროგრაფიული სურათი (სურ. 1) და ენერგოდისპერსული მიკრორენტგენული სპექტრი (ქიმიური შედგენილობა) მოცემულია (ნახ. 1).

სტრუქტურულ-მორფოლოგიური კვლევით დადგენილია, რომ ფხვნილების პირველადი კრისტალიტების ზომა $50\text{-}300$ ნმ ფარგლებშია და ისინი წარმოქმნიან დიდი ზომის ადვილად მსხვერვად აგლომერატებს ($1\text{-}3$ მკმ).



სურ. 1 ფხვნილოვანი კომპოზიტის $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ მიკროგრაფიული სურათი



ნახ. 1 ფხვნილოვანი კომპოზიტის $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ენერგოდისპერსული მიკრორენტგენული სპექტრი

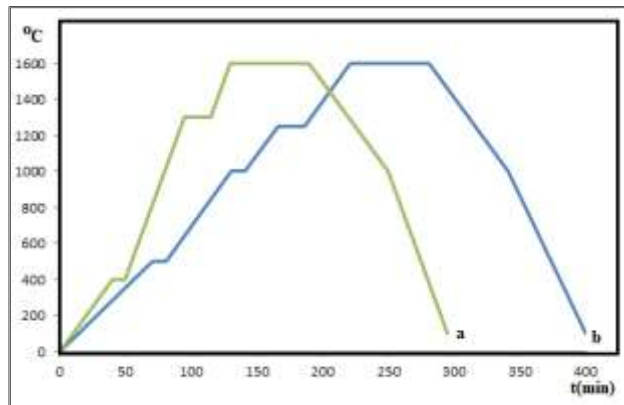
ფხვნილების კონსოლიდაციისთვის გამოყენებულია მრავალი მეთოდი. მათ შორის ჩვეულებრივი მაღალტემპერატურული, მიკროტალღური, ნაპერწკლოვან-პლაზმური, ინდუქციური სინთეზის და სხვა მეთოდები [5–10]. მათი მაღალტემპერატურული კონსოლიდაცია წნევის გამოყენებით იძლევა გარანტიას, რომ მიღებული იქნას პრაქტიკულად თეორიული სიმკვრივის მქონე მასალები. ამჟამად სამეცნიერო კვლევებსა და პრაქტიკაში გამოყენებულია სხვადასხვა მოდიფიკაციის მაღალტემპერატურული ცხელი-დაწნევის ლუმელები. ერთ-ერთ ასეთ ლუმელს წარმოადგენს მაღალტემპერატურული ვაკუუმური ლუმელი OXY-GON 30 ტ-მდე წნევის სისტემით (სურ.2), რომელიც გამოყენებული იქნა ზემოთ აღნიშნული ფხვნილოვანი კომპოზიტების კონსოლიდაციისთვის.



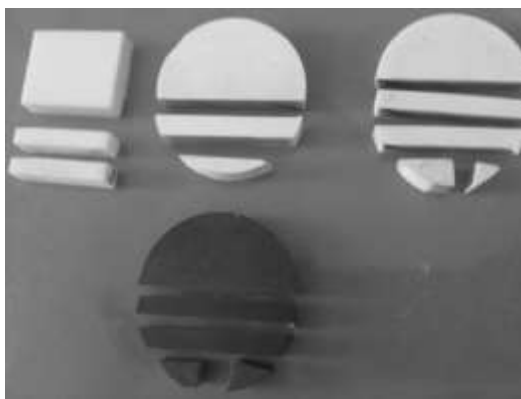
სურ. 2 მაღალტემპერატურული ვაკუუმური ლუმელი (OXY-GON, Model № FR210-30T-A-200-EVC)

მაღალტემპერატურული ვაკუუმური ღუმელი (OXY-GON) შედგება მართვის პულტის, წყლის გამაცივებელი სისტემის, ცხელი დაწნეხვის კამერისა და წნეხისაგან, რომელიც აღჭურვილია მიკროპროცესორით (სურ. 2). ფუნქციების დაწნეხვა შესაძლებელია პროგრამული რეჟიმით ან წნეხის მართვის ორი დილაკის ერთდროული ჩართვით. ცხელი დაწნეხვის კამერა ორკედლიანია და ცივდება წყლის ნაკადით. ნიმუშების გაცხელება ხდება ვოლფრამის ბადისაგან დამზადებული ორსეგმენტიანი გამაცხელებლების მეშვეობით, რომელიც ეკრანირებულია როგორც ვერტიკალურად, ასევე ჰორიზონტალურად ვოლფრამის ორი და მოლიბდენის ოთხი ფირფიტით. ფუნქციონირების დაწნეხვა და კონსოლიდაცია ხორციელდება მაღალი სისუფთავის გრაფიტის წნეხ-ფორმებში, რომელიც ამოგებულია გრაფლექსის ფირფიტებით. ღუმელის მახასიათებლებია: მაქსიმალური სამუშაო ტემპერატურა - 2000°C; სამუშაო ზონა-d=83 მმ, h=100 მმ; ნიმუშის მაქსიმალური დიამეტრი-50 მმ; სამუშაო გარემო-ინერტული აირი ან ვაკუუმი (10^{-2} მმ.რკმ.); წნეხის მაქსიმალური დაწოლა პუანსონებზე-27.215 კგ; ცხელი დაწნეხვის კამერის ორმაგი კედლის გამაცივებელი წყლის ხარჯი-16 ლ/წთ; ღუმელის გაცივება შესაძლებელია ონკანის წყლით ან მაცივრით (ჩილერით), რომლის გაცივების სიმძლავრე 14.5 კვტ-ია (6-20°C).

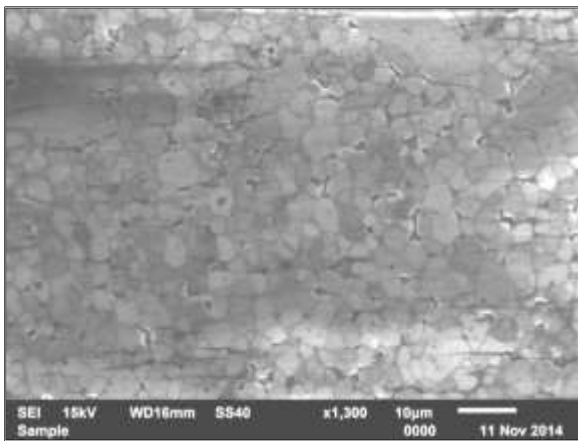
OXY-GON ღუმელის გამოყენებით დამუშავებული იქნა სხვადასხვა ტიპის მატრიცული კერამიკული კომპოზიციური მასალების მიღების ტექნოლოგია (α -Al₂O₃-MgO, α -Al₂O₃-Y₂O₃-MgO, Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ α -Al₂O₃-SiC-Y₂O₃-MgO და სხვ): შერჩეული იქნა დაწნეხვისა და თერმული დამუშავების ოპტიმალური პირობები (ნახ. 2).



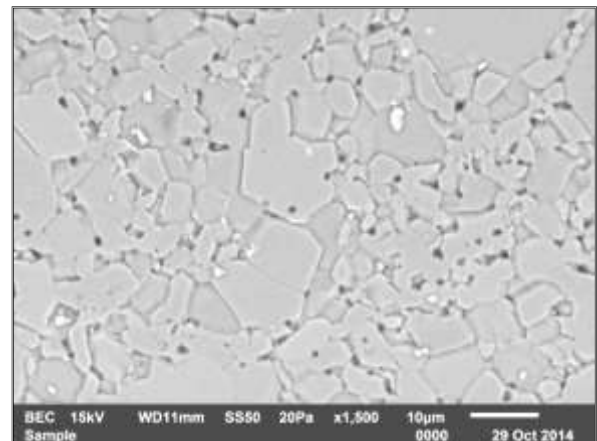
ნახ. 2 α -Al₂O₃-SiC-Y₂O₃-MgO (a) და Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ (b) მიღების ტემპერატურული რეჟიმი.



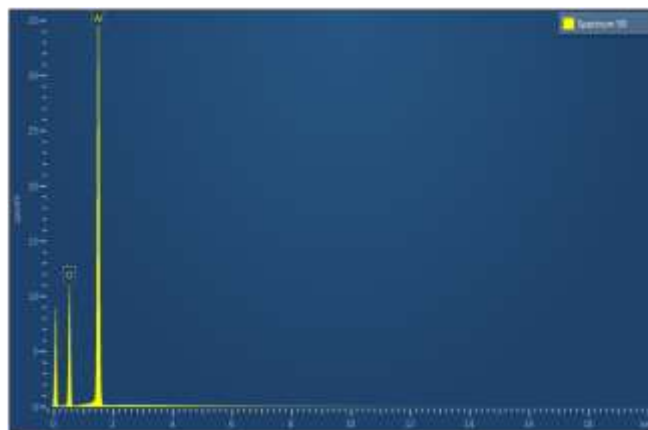
სურ. 3 სხვადასხვა შედგენილობის მატრიცული კერამიკების ნიმუშები (ნიმუშები დაჭრილია ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების დადგენის მიზნით).



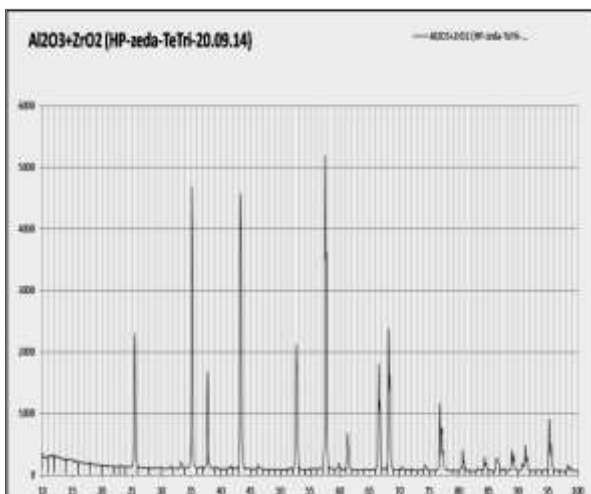
სურ. 4 კორუნდის კერამიკის ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) მიკროგრაფიული სურათი



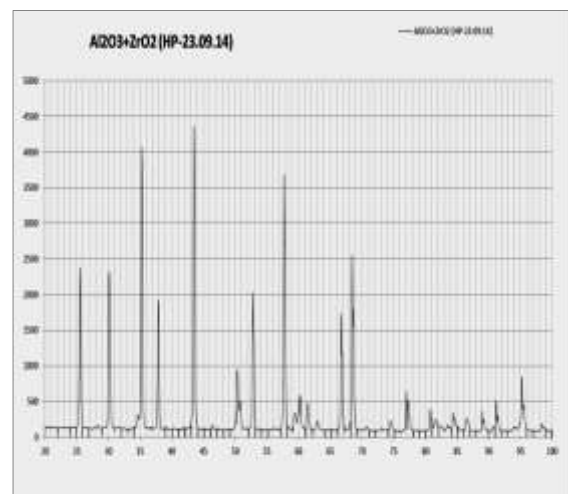
სურ. 5 კორუნდის კერამიკის ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) მიკროგრაფიული სურათი



ნახ. 3 კორუნდის კერამიკის ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) ენერგოდისპერსული მიკრორენტგენული სპექტრი



ნახ.4. OXY-GON ლუმელის გამოყენებით (1600°C) მიღებული კერამიკული კომპოზიტის ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) დიფრაქტოგრამა



ნახ. 5. OXY-GON ლუმელის გამოყენებით (1600°C) მიღებული კერამიკული კომპოზიტის ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$) დიფრაქტოგრამა

ფხენილების შეცხოვით 1600°C-ზე (1სთ) მიღებულია კორუნდის კერამიკული ნაკეთობები, რომლებიც ხასიათდებიან მაღალი სიმტკიცით, სისალითა და ბზარმდეგობით, ღია ფორიანობის არ არსებობით, კოროზიული მედეგობით. მათი სიმკვრივე თეორიულის 99,5-99,6% აღწევს. აქვე აღვნიშნავთ, რომ ღუმელში შესაძლებელია მყარ-ფაზური რეაქციების ჩატარება. მაგალითად, მაგნიუმისა და ბორის ფხენილებიდან სინთეზირებული იქნა MgB_2 და ერთდროულად მიღებული იქნა 10-50 მმ დიამეტრის ზეგამტარი მაგნიუმის ბორიდის ცილინდრები ($h=5-12$ მმ).

ექსპერიმენტული ნაწილი

კორუნდის ნაკეთობის მიღება ცხელი დაწნევის მეთოდით OXY-GON ღუმელში. ფხენილოვანი კომპოზიტები წინასწარ ცხელდება ჰაერზე 1200°C-მდე (2 სთ). ფხენილს ათავსებენ წინასწარ გამომწვარი გრაფიტის (1400°C) წნეხ-ფორმაში, რომელიც ამოგებულია გრაფლექსის ფირფიტით. ფირფიტა დაფარულია ბორის ნიტრიდის თხელი ფენით. გრაფიტის წნეხ-ფორმა თავსდება მაღალტემპერატურულ ვაკუუმურ ღუმელში (OXY-GON) და ფხენილი ცივად იწნეხება 500 კილოგრამ ძალა (კგძ) დატვირთვით. კამერა ცივდება წყლით, რომლის ტემპერატურა არ უნდა აღემატებოდეს 20°C. კამერის ვაკუუმირების შემდეგ ის ცხელდება წინასწარ ჩაწერილი პროგრამული რეჟიმით 1500°C-მდე და ამის შემდეგ ფხენილს წნეხავენ მაქსიმალური დატვირთვით 10 000 კგძ. ამ წნევას ინარჩუნებენ 60-70 წთ. შეცხოვბის მაქსიმალური ტემპერატურაა 1600°C (1 სთ). გრაფიტის წნეხ-ფორმის გაცივება ხდება ვაკუუმში 5°C/წთ სიჩქარით. 100°C-მდე გაცივების შემდეგ კამერაში უშვებენ სუფთა არგონს. მიღებული კორუნდის ნაკეთობა შავი ფერისაა, რადგან ვაკუუმში ადგილი აქვს Al_2O_3 თერმულ დისოციაციას და დეფექტური კრისტალური მესრის წარმოქმნას. გათეთრების მიზნით ნიმუშს ჰაერზე გამოწვავენ 1500-1600°C-ზე 2 სთ განმავლობაში.

ნიმუშის გაშლიფვა-პოლირება. კორუნდის ნაკეთობების ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების დადგენისათვის აუცილებელია ზედაპირების სათანადოდ მომზადება. გაშლიფვა ტარდება 20 მიკრომეტრი (მკმ) ზომის SiC ფხენილის სუსპენზიით (250 მლ დისტ. წყალი+20 გ SiC). როდესაც ნიმუშიდან მოიხსნება 0.1 მმ სისქის ფენა, ის ირეცხება გამდინარე წყალში და შემდგომი დამუშავება გრძელდება ნატიფ საშლიფ აპარატზე (UNIPOL-802) საშლიფი ქაღალდების გამოყენებით, რომლებზეც დატანებულია 2-12 მკმ ზომის ალმასის ფხენილი (4-5 სთ). შემდეგ ნიმუშები იწმინდება აცეტონით და ზედაპირის პოლირებას აგრძელებენ ბატისტის ნაჭერზე ალმასის 0,25-1 მკმ პასტით ~3-4 სთ-ის განმავლობაში. პოლირებული ნიმუში იწმინდება გამხსნელებით და ისახვრება მისი ფიზიკურ-მექანიკური მახასიათებლები.

კერამიკის ღუნვაზე სიმტკიცის ზღვრის დადგენა: კორუნდის ნაკეთობებისათვის განსაზღვრული იქნა ღუნვაზე სიმტკიცის ზღვარი, რომელიც ტარდება შემდეგნაირად: $5 \times 5 \times 35$ მმ ზომის წინასწარ გაშლიფული ნიმუშს ათავსებენ ორ საყრდენს შორის (25 მმ) და ნიმუშის შუა ნაწილს აწვებიან გარკვეული ძალით, ნიმუშის სრულ რღვევამდე. ღუნვაზე სიმტკიცის ზღვარი (მპა) განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით:

$$\sigma = 3PI / (2 bh^2)$$

სადაც, P-დაწოლა (ნიუტონი), l-საყრდენებს შორის მანძილი (სმ), b-ნიმუშის სიგანე(სმ), h -ნიმუშის სიმაღლე (სმ).

მიკროსისალის განსაზღვრა: ნაკეთობის მიკროსისალის და ოუნგის მოდულის სიდიდების დადგენა განხორციელდა ISO-14577 საერთაშორისო სტანდარტის მოთხოვნათა შესაბამისად ულტრა-მიკროსისალის ტესტერზე DUH-211S. იდენტორს წარმოადგენდა ბერკოვიჩის ტიპის ალმასის 115°-იანი სამკუთხა პირამიდა. ტესტირება შესრულდა დატვირთვა-განტვირთვის რეჟიმში 50-1900 მილინიუტონი (F_{max} , mN, მნ) დატვირთვებისათვის. დატვირთვის სიჩქარემ შეადგინა 13.324 მნ/წმ 50-100 მნ დატვირთვებისათვის, ხოლო 100 მნ-ზე მეტი დატვირთვებისათვის-70.067 მნ/წმ; დაფოვნების დრო დატვირთვის მაქსიმუმზე შეირჩა 10 წმ, განტვირთვაზე-5 წმ. მიკროსისალის სიდიდის მნიშვნელობები განისაზღვრა როგორც დინამიურ (DHT), ასევე სტატიკურ (HT) პირობებში. დინამიურ ანუ ალუდგენელი ანაბეჭდის პირობებში გაზომვა ემყარება ოლივერ-ფარის მეთოდს: იზომება იდენტორის მასალაში შეღწევის სიღრმე (h_{max}) და ერთდროულად საკონტაქტო ზედაპირის პროექციის გამოთვლა მიმდინარეობს. სისალის სიდიდის გამოთვლა ავტომატურ რეჟიმით ხდება. სტატიკური ანუ ალდგენილი ანაბეჭდის პირობები გულისხმობს ალდგენილი, რელაქსირებული ანაბეჭდის ფართობით სისალის სიდიდის გამოთვლას. დადგენილია, რომ მცირე სიღრმეზე (დატვირთვაზე) მიკროსისალე შედარებით მაღალია და სიღრმის (დატვირთვის) ზრდასთან ერთად ეცემა და გადის სტაციონარულ (გაჯერებულ) მნიშვნელობაზე, რაც დამახასიათებელია

ილენტირების ზომითი ეფექტისათვის. დინამიური და სტატიკური სისაღების მნიშვნელობებიდან ჩანს, რომ ილენტირების ზომითი ეფექტი უფრო გამოკვეთილია სტატიკური პროცესისათვის, ვინაიდან ამ დროს ხდება დეფორმირებული ანაბეჭდის ფორმის ნაწილობრივი დრეკადი აღდგენა, შესაბამისად ანაბეჭდის ზომები მცირდება და საბოლოოდ მიიღება მიკროსისაღის გაზრდილი მნიშვნელობა. იუნგის მოდულის მნიშვნელობის დაყვანილი სიდიდე (Eit) კორელირებს მიკროსისაღესთან.

ცხრილი 1. α -Al₂O₃-Y₂O₃-MgO კომპოზიციური კერამიკის იუნგის მოდულისა და მიკროსისაღის სიდიდის მნიშვნელობები

Fmax, mN	hmax, mcm	DHT, kgf/mm ²	DHT, GPa	Eit*, Gpa	HT, gf/mm ²	HT, GPa
50	0.371	1164	11.41	327.2	2637	25.84
100	0.5585	1059	10.38	304.1	2154	21.11
300	1.06	920	9.02	274.8	1792	17.56
500	1.3561	914	8.96	279.8	1668	16.35
750	1.7005	878	8.6	257.7	1628	15.95
1000	1.9277	898	8.8	268.8	1553	15.22
1500	2.5752	752	7.37	238	1363	13.37
1900	2.8463	781	7.65	229.3	1296	12.7

*Eit=E/(1-ν²); სადაც - E საკვლევი მასალის იუნგის მოდულია (გპა); ν - ამავე მასალის პუასონის კოეფიციენტი.

კვლევითი სამუშაოები ჩატარებული იქნა მაღალტემპერატურული ვაკუუმური ღუმელის OXY-GON (Model №FR210-30T-A-200-EVC) გამოყენებით. ფხვნილოვანი კომპოზიტები მიღებულია კომპონენტების სველი და მშრალი ჰომოგენიზაციით ნანოწისქვილებში (FRITCH, planetary mill Pulverisette 7 premium line და RETCH PM 100). მიკროსისაღე განსაზღვრულია ხელსაწყოზე SHIMADZU Dynamic Ultra Micro Hardness Tester (DUH-211S). სინთეზირებული ფხვნილის გრანულომეტრული ანალიზი ჩატარებული იქნა ლაზერული ნანოგამზომის მეშვეობით (Analysette 12 Dyna sizer). ფხვნილები და მისგან მიღებული კორუნდის ნაკეთობების სტრუქტურულ-მორფოლოგიური კვლევა განხორციელდა ოპტიკური და ელექტრონული მასკანირებელი მიკროსკოპებით (Nikon ECLIPSE LV 150, NMM-800TRF, JEOL JSM-6510LV). ნიმუშების ფაზური ანალიზი ჩატარდა რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე ДРОН-3 (Cu-Kα, Ni ფილტრი, 2^o/წთ). თერმული ანალიზი (DSC) ჩატარებულია ხელსაწყოზე-DSC 200 F3.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. S. Cava, S.M. Tebcherani, I.A. Souza, S.A. Pianaro, C.A. Paskocimas, E. Longo, J.A. Varela. Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method. Materials Chemistry and Physics, 2007, 103, 394–399.
2. UOP Versal Alumina Brochure-2, 12 p., [PDF].
3. T.V. Kuchukhidze, V.G. Gabunia, Z.V. Phachulia, N.T. Jalagonia, R.V. Chedia. Some Issues of Ultrafine Alfa-alumina Powders Fabricated by Low Temperature Synthesis. 2014, 8, 303-312, ISSN 1314-7269, <http://www.scientific-publications.net>
4. T.V. Kuchukhidze, N. T. Jalagonia, V. G. Gabunia, T. N. Archuadze, Q. G. Sarajishvili, R.V.Chedia. Influence of Some Metal Ions on Low Temperature Transpormation of Alumina Metastable Oxides in α -Al₂O₃. 3th Interantional Conference «Nanotechnologies» NANO-2014, 20-24 October, 2014, Tbilisi, Georgia
5. A.Kmallik, S. Gangadharan, S. Dutta and D. Basu. Micrometer size grains of hot isostatically pressed alumina and its characterization. Bull. Mater. Sci., 2010, 33(4), 445–449.
6. V. Lysenko, V. Mali, A. Anisimov. Microhardness of ceramics obtained by different methods from nanopowders of different oxides. Athens J. of Sci., 2014, 269-279.
7. N. Jalabadze, L. Nadaraia, A. Mikeladze, R. Chedia, T. Kukava, L. Khundadze. Spark plasma synthesis (SPS) device for sintering of nanomaterials. Nanotech., 2009, 1, 67-70.
8. T. Hungria, J. Galy, A. Castro. Spark plasma sintering as a useful techique to the nanoctructuration of

- piezo-ferroelectric materials. *Advanced Engineering Mater.*, 2009, 11(8), 615-631.
9. D. Agrawal. Microwave sintering of ceramics, composites and metallic materials, and melting of glasses. *Transactions of the Indian Ceram. Soc.*, 2006, 65(3), 129-134.
10. S.W. Kim, K.A. Khalil, K. Ogi. High-frequency induction heating sintering of ultra-fine Al_2O_3 - $(\text{ZrO}_2+\text{X}\% \text{mol } \text{Y}_2\text{O}_3)$ bioceramics. *Advanced Mater. Research*, 2007, 29(30), 235-238.

**α -ალუმინის ოქსიდის ფხვნილოვანი კომპოზიტების კონსოლიდაცია
მაღალტემპერატურულ ვაკუუმურ ღუმელში ცხელი დაწნევის მეთოდით**

როინ ჭედია*, თინათინ კუჭუხიძე, ნათია ჯალაღონია, თამარ არჩუაძე,

ქეთევან სარაჯიშვილი*, გიორგი ქვარცხავა

ილია ვეკუას სოხუმის ფიზიკა-ტექნიკის ინსტიტუტი

*ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

OXY-GON ღუმელის გამოყენებით მიღებულია სხვადასხვა ტიპის მატრიცული კერამიკული კომპოზიტები (α - Al_2O_3 -MgO, α - Al_2O_3 - Y_2O_3 -MgO, α - Al_2O_3 -SiC- Y_2O_3 -MgO და სხვ.). ფხვნილების კონსოლიდაცია ჩატარდა 1600°C-ზე (1 სთ, წნევა-500 კგ/სმ²). მიღებული კორუნდის კერამიკული ნაკეთობები, რომლებიც ხასიათდებიან მაღალი სისალითა და ბზარმდევობით, ღია ფორიანობის არარსებობით, კოროზიული მდგეობით. მათი სიმკვრივე თეორიულს 99,5-99,6% აღწევს.

**CONSOLIDATION α -ALUMINA BASED POWDER COMPOSITES IN HIGH TEMPERATURE
VACUUM FURNACE BY HOT PRESSING METHOD**

Roin Chedia*, Tinatin Kuchukhidze, Natia Jalagonia, Tamar Archuadze, Qetevan Sarajishvili*,

George Kvartskava

Ilia Vekua Sokhumi institute of physics and technology

**Petre Melikishvili institute of physical and organic chemistry, Iv. Javakhishvili Tbilisi state university*

SUMMARY

Different types matrix ceramics composites (α - Al_2O_3 -MgO, α - Al_2O_3 - Y_2O_3 -ZrO₂, α - Al_2O_3 - Y_2O_3 -MgO, α - Al_2O_3 -SiC- Y_2O_3 -MgO, etc.) were obtained by using OXY-GON furnace. Consolidation of powders were carried out at 1600°C temperature (1 hr, pressure- 500 kg/cm²). Corundum ceramics samples have been obtained, those are characterized by high hardness and fracture toughness, absence of open porosity, corrosion resistance. Their density reaches 99,5-99,6% TD .

**КОНСОЛИДАЦИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИТОВ α -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ
ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВАКУУМНОЙ ПЕЧИ**

Р.В.Чедия, Т.В.Кучухидзе, Н.Т.Джалагония, Т.Н.Арчуадзе, К.Г.Сараджишвили*, Г.Р.Кварцхава

Сухумский физико-технический институт им. И.Н. Векуа

**Институт физической и органической химии, Тбилисский государственный университет им. Ивана
Джавахишвили*

РЕЗЮМЕ

С применением OXY-GON печи получены различные матричные керамические композиты (α - Al_2O_3 -MgO, α - Al_2O_3 - Y_2O_3 -MgO, α - Al_2O_3 -SiC- Y_2O_3 -MgO и др). Консолидация порошков проведена при 1600°C (время-1ч, давление-500 кг/см²). Полученные керамические изделия характеризуются высокой прочностью, трещиностойкостью, а также коррозионной стойкостью и отсутствием открытой пористости. Плотность достигает 99,5-99,6% (от теоретической плотности).

თიოზარდოვანას ოქროშემცველი ხსნარებიდან ელექტროქიმიური მეთოდით ოქროს გამოყოფის პროცესის შესწავლა

რუსუდან ჩაგელიშვილი, ცისანა გაგნიძე, ბორის ფურცელაძე, მარინე ავალიანი, მარინა გველესიანი, მარიამ ნადარეიშვილი

ი.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ.აგლაძის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

დადგენილია ოქროშემცველი თიოზარდოვანას მჟავა ხსნარებიდან ოქროს ამოსაღებად ელექტროქიმიური მეთოდის გამოყენების პერსპექტიულობა. ექსპერიმენტულად გამოცდილია ჩვენს მიერ კონსტრუირებული ელექტროლიზური ნახშირბოჭკოვანი მასალის მაღალგანვითარებული (მოცულობითი – ფოროვანი) ზედაპირის მქონე კათოდით, რომელიც უზრუნველყოფს ხსნარიდან ოქროსა და ვერცხლის მაქსიმალურ გამოყოფას. შესწავლილია ძირითადი ფაქტორების გავლენა ელექტროლიზის მაჩვენებლებზე და დადგენილია პროცესის რეალიზაციის ოპტიმალური პირობები: კათოდური დენის სიმკვრივე $250-300 \text{ მა/სმ}^2$; დაბალუბა აბაზანაზე $4-5 \text{ გ}$; ხსნარის გაღვნიების სიჩქარე $0,1-0,2 \text{ მლ/წმ}$; ბოჭკოვანი კათოდის სისქე $0,25-0,35 \text{ მმ}$; პროცესის ხანგრძლივობა $40-50 \text{ წთ}$. ამ პირობებში შესაძლებელია ოქროს ამოღება $96-98\%$ -ით განზავებული ($5-25 \text{ მგ/ლ Au}$) თიოზარდოვანას ხსნარებიდან. ოქროთი და ვერცხლით გაჯერებული ნახშირბოჭკოვანი ელექტროდები ექვემდებარებიან რეგენერაციას და შესაძლებელია მათი ხელმეორედ გამოყენება. პრაქტიკაში კი გამოიყენება ოქროთი გაჯერებული ელექტროდების დაწვა, რაც ეკონომიური თვალსაზრისით გამართლებულია.

საქართველოს მთიანი რაჭის ზოფხითოს საბადოს ანთიმონის ოქროშემცველი მადნიდან სტიბიუმის და დარიშხანის ამოღების [1,2] შემდეგ მიღებული ნარჩენების ჰიდრომეტალურგიული გადამუშავების პროცესში ოქროსა და ვერცხლის ამოსაღებად ციანიდური მეთოდის ნაცვლად თიოკარბამიდული მეთოდის წარმატებით გამოყენება დამტკიცებულია ადრე ჩატარებული კვლევებით [3,4].

ოქროშემცველი მადნების თიოკარბამიდული მეთოდით გამოტუტვის შედეგად მიღებული ხსნარებიდან ოქროს ამოღებისას იქმნება სირთულეები. არსებული მეთოდები (ცემენტაცია, ტუტით დალექვა) ხასიათდება მთელი რიგი სერიოზული ნაკლოვანებებით. მჟავე თიოკარბამიდული ხსნარების გადამუშავების ყველაზე ეფექტურ მეთოდს წარმოადგენს ოქროს ელექტროქიმიური გამოყოფა. ეს მეთოდი არ გამოიყენებოდა არსებული ელექტროლიზერების დაბალი წარმადობის გამო. მხოლოდ ახალი აპარატების (ელექტროლიზერების) შექმნამ მაღალგანვითარებული ზედაპირის მქონე ელექტროდებით შესაძლებელი გახდა ელექტროლიზის პროცესის ინტენსიფიკაცია [5,6] და განაპირობა ამ მეთოდის გამოყენების პერსპექტიულობა $5-25 \text{ მგ/ლ}$ კონცენტრაციის ოქროშემცველი ხსნარების გადამამუშავებად.

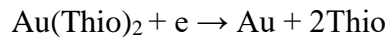
სამუშაოში წარმოდგენილია თიოზარდოვანას მჟავა ხსნარებიდან ოქროს ამოსაღებად მოცულობითი ფოროვანი კათოდების გამოყენების შესაძლებლობა. ელექტროლის მაღალგანვითარებული ზედაპირი მიღწევა კათოდებად ნახშირბად-ბოჭკოვანი მასალის გამოყენებით [7]. იგი შედგება წვრილი ძაფებისაგან ($\delta=5-10 \text{ მკმ}$, $d=12 \cdot 10^{-4} \text{ სმ}$) ფორიანობით $0,98$ და ამიტომ აქვს დიდი ზვედრითი ზედაპირი ($0,2-0,3 \text{ მ}^2/\text{გ}$) და ზვედრითი ელექტროგამტარობა $0,09 \text{ ომმ}^{-1} \text{ სმ}^{-1}$. ეს მასალა მდგრადია აგრესიულ გარემოში. 1 კგ ასეთ მასალაზე შეიძლება გამოიყოს $30-50 \text{ კგ}$ -მდე ლითონი [6]. ელექტროლიზით პოტენციოსტატიკურ რეჟიმში ოქროს ამოღება თიოკარბამიდული ხსნარებიდან ხორციელდება კათოდში საწყისი ხსნარის გატარებით.

ექსპერიმენტები ტარდებოდა ელექტროლიზერში, რომლის სქემა მოცემულია სურ.1-ზე. იგი შედგება კათოდური და ანოდური ბლოკებისაგან, რომლებიც გაყოფილი არიან იონიური მემბრანით. კათოდური ბლოკი შედგება ტიტანის პერფორირებული ცილინდრისაგან, რომლის მთელ სიმაღლეზე დახვეულია ნახშირბოჭკოვანი მასალის $5-10 \text{ მკმ}$ სისქის რამოდენიმე ფენა. კათოდის ასეთი კონსტრუქცია მსუბუქია და ხასიათდება პატარა გაბარიტებით, მაღალი ზედაპირული აქტივობით [7]. ელექტროლიდან ადვილად იხსნება ნახშირბოჭკოვანი ფენები, რომელსაც წვავენ $500-600^\circ \text{C}$ -ზე ნახშირბადის მოსაცილებლად. მიღებული მასა $95-96\%$ ოქროს შემცველობით მიეწოდება აფინაჟზე.

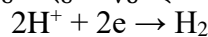
ანოდური დენის სიმკვრივის შესამცირებლად ანოდად გამოყენებულია აგრეთვე ნახშირბადოჰოქსოვანი მასალები. დენის მიმყვანის როლს ასრულებს გრაფიტის ლერძი. ანოდზე ხდება თიოკარბამიდის დაჟანგვა $>0,55$ ვ პოტენციალის დროს, რაც წარმოადგენს არასასურველ პროცესს და იწვევს მის ზედმეტ ხარჯს. ამიტომ ელექტროლიზერში ანოდური და კათოდური არეები გაყოფილია იონგამცვლელი დიაფრაგმით. ანოდური სივრცე ივსება გოგირდმჟავას განზავებული ხსნარით (20გ/ლ). ელექტროლიზის პროცესის დროს ანოდზე ხდება ჟანგბადის გამოყოფა წყლის მოლეკულების დაშლის შედეგად:



ექსპერიმენტებში გამოყენებული იყო თიოშარდოვანას მოდელური ხსნარები, რომელთა შემადგენლობა მიახლოებული იყო საწარმოო ხსნარებთან – ოქროს შემცველობა 5-25მგ/ლ (Thio ანუ $CS(NH_2)_2$ - 2%, $Fe_2(SO_4)_3$ -1%, H_2SO_4 -1%). ელექტროლიზის პროცესში თიოშარდოვანას ხსნარი ფილტრის გავლით მიეწოდება კათოდურ ბლოკს მიღყვლით (5) (სურ. 1) და გამოდის ლარიდან (6). კათოდზე ხდება ოქროს აღდგენა:



ოქროს კათოდური აღდგენა ხდება ზღვრული დენის რეჟიმში ხსნარში ოქროს დაბალი კონცენტრაციის გამო. პარალელურად კათოდზე ხდება წყალბადის იონების განმუხტვა:



ამიტომ ოქროს კათოდური გამოსავალი არ აღემატება 5%-ს.

ელექტროლის აუცილებელი სისქის ანგარიშის დროს დასაშვებად მივიჩნით, რომ ელექტროდი მუშაობს ზღვრულ დენზე მთელ მოცულობაში. ამან შესაძლებლობა მოგვცა გაგვეთვალა ელექტროლის აუცილებელი სისქე ფორმულით [8], რომელიც აღმოჩნდა 0,25სმ. არსებობდა შესაძლებლობა, რომ ელექტროდს არ ემუშავა ზღვრულ დენზე, ასევე შეცვლილიყო გადინების სიჩქარე და ოქროს საწყისი კონცენტრაცია, ამიტომ ექსპერიმენტები ტარდებოდა 0,35 სმ სისქის ელექტროდზე.

ოქროს მაქსიმალური რაოდენობა, რომელიც შესაძლებელია გამოლექილ იქნას ელექტროდზე მისი პარამეტრების უმნიშვნელო ცვლილებით, შეადგენს 30-50გ-ს 1გ ნახშირბადოვან მასალაზე. აღსანიშნავია, რომ ნახშირბადოვანი მასალა, რომელზედაც გამოილექება ლითონი, ექვემდებარება რეგენერაციას და შესაძლებელია მისი ხელმეორედ გამოყენება.

ნახშირბადოჰოქსოვანი კათოდების მუშაობის ეფექტურობის შეფასება ხდებოდა ელექტროდზე ხსნარის ერთჯერადი გადინების დროს მიღებული ოქროს ამოღების ხარისხით და მეტალის დენით გამოსავალით.

ექსპერიმენტული მონაცემები ოქროს ამოღების ხარისხის და დენით გამოსავლის დამოკიდებულება სხვადასხვა ფაქტორებზე ასახულია ცხრილებში 1-6.

ცხრ.1-დან ჩანს, რომ დენის სიმკვრივის გაზრდით ოქროს ამოღების ხარისხი იზრდება ხსნარში 25მგ/ლ ოქროს შემცველობისას. 100-400მა/სმ² (მილიამპერი/სმ²) დენის სიმკვრივეზე ოქროს ამოღების ხარისხი აღწევს მუდმივ მაქსიმალურ მნიშვნელობას – 98,16-98,2%, ხოლო დენით გამოსავალი მცირდება დენის სიმკვრივის ზრდასთან ერთად და 400 მა/სმ² დენის სიმკვრივეზე ჩამოდის 0,2%-მდე. ოქროს გამოლექვა ბოჰოვან მასალაზე თანაბარია 100-400 მა/სმ² დენის სიმკვრივეზე. ელექტროქიმიური მეთოდით ოქროს ამოღების დროს დენის სიმკვრივის ოპტიმალური მნიშვნელობა 250-300მა/სმ²-ია. დენის სიმკვრივის გაზრდა 300მა/სმ²-ის ზევით არ არის მიზანშეწონილი, რადგან მოითხოვს დამატებით ხარჯებს, ოქროს ამოღება კი მაინც არ იზრდება. დენის სიმკვრივის დაწვევა 250მა/სმ²-ზე ქვევით იწვევს ოქროს ამოღების ხარისხის შემცირებას ან პროცესის გახანგრძლივებას.

ცხრილი 1. ოქროს ამოღების ხარისხის და დენით გამოსავლის დამოკიდებულება დენის სიმკვრივისაგან.
*ხსნარში ოქროს საწყისი კონც. $C_0=25$ მგ/ლ Au;
 ხსნარის გადინების სიჩქარე $V=0,1$ სმ³/წმ.
 ხანგრძლივობა – 50წთ.*

№	დენის სიმკვრივე, მა/სმ ²	ოქროს ამოღების ხარისხი, %	ოქროს დენით გამოსავალი, %
1	25	62	4,8
2	50	85	3
3	100	98,16	2
4	200	98,16	1
5	400	98,18	0,5
6	800	98,2	0,2

რაც შეეხება ექსპერიმენტებს, ჩატარებულს ხსნარში არსებულ ოქროს დაბალ კონცენტრაციაზე (5მგ/ლ), როგორც ცხრ.2-ში არის მოტანილი, დენის სიმკვრივეზე 10მა/სმ² და ზევით ოქროს ამოღების ხარისხი იზრდება 95-96,5%-მდე, დენით გამოსავალი კი შესაბამისად მცირდება და 100მა/სმ²-ზე აღწევს 0,2%-ს.

ექსპერიმენტების შემდეგ სერიაში შესწავლილია ოქროს საწყისი კონცენტრაციის გავლენა ხსნარიდან ოქროს ამოღების ხარისხზე. როგორც ცხრ.3-დან ჩანს, ოქროს კონცენტრაციის გაზრდით 5-დან 25 მგ/ლ-მდე ოქროს ამოღების ხარისხი იზრდება 98%-მდე, ხოლო ოქროს კონცენტრაციის შემდგომი გაზრდით 50მგ/ლ-მდე, მცირდება 91%-მდე.

ცხრილი 2. ოქროს ამოღების ხარისხის და დენით გამოსავლის დამოკიდებულება დენის სიმკვრივეზე ხსნარში ოქროს დაბალი შემცველობისას

$C_0=5$ მგ/ლ; $V=0,1$ მ³/წმ; ხანგრძლივობა – 50 წთ.

№	დენის სიმკვრივე, მა/სმ ²	ოქროს ამოღების ხარისხი, %	ოქროს დენით გამოსავალი, %
1	10	95	2,0
2	20	95,7	1.25
3	50	96,0	0.58
4	80	96,3	0.22
5	100	96,5	0,2

ცხრილი 3. ოქროს ამოღების ხარისხის და დენით გამოსავლის დამოკიდებულება ხსნარში ოქროს კონცენტრაციაზე

$D_k=250$ მა/სმ²; $V=0,2$ სმ³/წმ; ხანგრძლივობა – 50 წთ.

№	ოქროს კონცენტრაცია ხსნარში, მგ/ლ	ოქროს ამოღების ხარისხი, %	ოქროს დენით გამოსავალი, %
1	5	96,5	0.15
2	10	97,0	0.25
3	25	98,1	0.5
4	40	94,0	0.75
5	50	91,0	1.0

შესწავლილია ფონის ელექტროლიტის (ThiO-2%, Fe₂(SO₄)₃-1%, H₂SO₄-1%) კონცენტრაციის გავლენა 25მგ/ლ ოქროს შემცველი ხსნარიდან ოქროს ამოღების ხარისხზე. ცხრ.4-დან ჩანს, რომ ფონის ელექტროლიტის კონცენტრაციის შემცირებით მცირდება ოქროს როგორც დენით გამოსავალი, ისე მისი ამოღების ხარისხი. ოქროს ამოღების ხარისხი 96%-ია და დენით გამოსავალი 1,85%, ფონის ელექტროლიტის ათჯერადი განზავების პირობებში.

ცხრილი 4. ოქროს ამოღების ხარისხის და დენით გამოსავლის დამოკიდებულება ფონური ელექტროლიტის განზავების ჯერადობაზე.

$D_k=250$ მა/სმ²; $V=0,2$ სმ³/წმ, Au-25გ/ლ
ფონური ელექტროლიტი: (ThiO-2%, Fe₂(SO₄)₃-1%, H₂SO₄-1%)
ხანგრძლივობა – 50წთ.

№	ფონური ელექტროლიტის განზავების ჯერადობა	ოქროს ამოღების ხარისხი, %	ოქროს დენით გამოსავალი, %
1	2	96	1.85
2	5	96	1.85
3	10	96	1.85
4	15	84	1.7
5	20	82	1.68
6	50	80	1.5
7	100	76	1.47

ხსნარის გადინების სიჩქარის ზრდა $0,2\text{სმ}^3/\text{წმ}$ -დან $1,5\text{სმ}^3/\text{წმ}$ -მდე ამცირებს ოქროს ამოღების ხარისხს 98% -დან 84% -მდე. ამავდროულად იზრდება ოქროს დენით გამოსავალი (ცხრ.5).

ოქროს ამოღების ხარისხზე ელექტროლიზის ხანგრძლივობის გავლენის შესასწავლად გამოცდილია ორი ხსნარი: Au-25მგ/ლ და Au-5მგ/ლ (ცხრ. 6).

ცხრილი 5. ოქროს ამოღების ხარისხის და დენით გამოსავლის დამოკიდებულება ელექტროლიტის გადინების სიჩქარეზე

$$C_0=25 \text{ მგ/ლ}; \quad D_k=250 \text{ მა/სმ}^2$$

ხანგრძლივობა – 50წთ.

№	ელექტროლიტის გადინების სიჩქარე, მლ/წმ	ოქროს ამოღების ხარისხი, %	ოქროს დენით გამოსავალი, %
1	0.1	98	0.5
2	0.2	98	0.5
3	0.3	97	0.83
4	0.4	97	0.83
5	0.6	95	1.6
6	1.5	84	3.4

ცხრილი 6. ოქროს ამოღების ხარისხის და დენით გამოსავლის დამოკიდებულება ცდის ხანგრძლივობაზე $V=0,2 \text{ სმ}^3/\text{წმ}$

№	ცდის ხანგრძლივობა, წთ	ოქროს ამოღების ხარისხი, % $C_0=25 \text{ მგ/ლ}, D_k=250\text{მა/სმ}^2$	ოქროს ამოღების ხარისხი, % $C_0=5\text{მგ/ლ}, D_k=100 \text{ მა/სმ}^2$
1	10	88	78
2	20	93	86
3	30	94	90
4	40	96	93
5	50	98	96.5

მიღებულმა შედეგებმა აჩვენა, რომ ოქროს შედარებით მდიდარი ხსნარიდან ოქროს ამოღების მაჩვენებელი უფრო მაღალია და 40-50წთ ელექტროლიზის ხანგრძლივობის პირობებში 98% -ს შეადგენს.

ჩატარებული ექსპერიმენტების საფუძველზე დადგინდა ოქროშემცველი თიომარდოვანას მჟავა ხსნარებიდან ელექტროქიმიური მეთოდით ოქროს ამოღების ოპტიმალური პირობები: კათოდური დენის სიმკვრივე $250-300\text{მა/სმ}^2$; ხსნარის გადინების სიჩქარე $0,1-0,2\text{სმ}^3/\text{წმ}$; ბოჭკოვანი კათოდის სისქე $0,25-0,35\text{მმ}$; ძაბვა აბაზანაზე 4-5ვ; პროცესის ხანგრძლივობა 40-50წთ. ამ პირობებში ელექტროქიმიური მეთოდით ჩვენს მიერ კონსტრუირებულ ელექტროლიზერში ნახშირობჟოვანი კათოდური ბლოკის გამოყენებით განზავებული თიომარდოვანას ხსნარებიდან ($5-25 \text{ მგ/ლ Au}$) შესაძლებელია ოქროს ამოღება $96-98\%$ -ით, რის შემდეგაც მიიღება ხსნარები ოქროს ნარჩენი კონცენტრაციით $-0,5\text{მგ/ლ}$.

ოქროთი შევსებული ნახშირობჟოვანი ელექტროდები ექვემდებარება რეგენერაციას და ხელმეორედ გამოყენებას. ლითონით გაჯერებული ელექტროდის რეგენერაცია ხდება ელექტროქიმიურად, ხსნარში გადადის ოქრო კომპლექსურ ფორმაში, ხოლო ელექტროდი განიცდის რეგენერაციას. მაგრამ პრაქტიკაში ძირითადად გამოყენებულია ოქროთი გაჯერებული ელექტროდის დაწვა, ვინაიდან ნახშირბადის პროცენტული შემცველობა ოქროთი გაჯერებულ ელექტროდში არ აღემატება $2-3\%$ -ს. ამიტომ ეკონომიური თვალსაზრისით ეს მიდგომა გამართლებულია.

ელექტროლიზის შემდგომი სტადია აფინაჟია. მისი დანიშნულებაა კეთილშობილი ლითონების ერთმანეთისაგან დაცილება (ვერცხლის შემცველობის პირობებში) და გაწმენდა მინარევებისაგან.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Jondo Bagdavadze, Rusudan Chagelishvili, Tsisana Gagnidze, Aleksandre Kandelaki, Roland Razmadze, Zurab Tsikaridze. Study of High-Temperature Processes for Obtaining Antimony Sulfide and Metallic Sb. Bulletin of the Georgian national academy of sciences. Physical Chemistry. 2013, vol.7, N2, p.75-80.
2. Jondo Bagdavadze, Rusudan Chagelishvili, Tsisana Gagnidze, Aleksandre Kandelaki, Roland Razmadze, Zurab Tsikaradze. The development of a new environmentally-friendly technology for integrated

- processing of gold-bearing antimony ores. International symposium "Sustainable Mining and Processing", Mexico, Kankun, 29 June to 4 July 2014.
- რ. ჩაგელიშვილი, ვ. გაფრინდაშვილი, ც. გაგნიძე, ჯ. ბაღდავაძე, ა. კანდელაკი, მ.ავალიანი, ლ. წყალობაძე. ზოფხითოს ოქრომემცველი ანთიმონის მადნის ვაკუუმ-თერმული გადამუშავების ნარჩენებიდან ოქროს ამოღება თიოკარბამიდული მეთოდით. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის "მაცნე", ქიმიის სერია. 2013, ტ. 39, №1-2, გვ.112-117.
 - Tsisana Gagnidze, Jondo Bagdavadze, Rusudan Chagelishvili, Manana Mamporia, Zurab Tsiskaridze, Aleksi Kandelaki. ELECTROCHEMICAL METHOD OF GOLD EXTRACTION FROM THE RESIDUES OF VACUUM-THERMAL TREATMENT OF GOLD-CONTAINING ANTIMONY ORES OF ZOPKHITO DEPOSIT. European Chemical Bulletin, vol 3, N2 (2014), p.161-165.
 - Р.Ю. Бек. Перспективы использования электродов с развитой поверхностью в гидрометаллургии. Изв. Сибирского отделения АН СССР. Серия Химических Наук. 1977, вып. 6, №14. Новосибирск, стр. 11-20.
 - Р.Ю. Бек, В.К. Варенцов и др. Разработка и промышленное освоение способа и аппаратуры для электролитического извлечения золота из тиомочевинных растворов. Гидрометаллургия золота. Изд. "Наука", 1980г. Стр.173-179.
 - რ.ჩაგელიშვილი, ვ.გველესიანი, ვ.გაფრინდაშვილი, ნ.შაველიძე, ვ.ფრუიძე. კათოდური ბლოკი ფერადი და კეთილშობილი ლითონების ელექტროლიზით მიღებისათვის. საქატენტი (11) GE P 2006. 3852 B.
 - Р.Ю. Бек, А.И. Маслий, Т.И. Лаврова. Изв. Сибирского отд. АН СССР, 1972, №2, сер. хим. наук, вып. 1, с. 25..

STUDY OF GOLD EXTRACTION PROCESS FROM GOLD-CONTAINING THIOUREA SOLUTIONS BY ELECTROCHEMICAL METHOD

Rusudan Chagelishvili, Tsisana Gagnidze, Boris Purceladze, Marina Avaliani, Marina Gvelesiani, Mariam Nadareishvili

*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry
I. Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

It is established prospects of using of electrochemical method for the extraction of gold from gold-containing thiourea solutions. Experimentally tested electrolyzer with carbon-fibrous cathode having highly developed (volume-porous) surfaces, which ensures maximum extraction of gold and silver from the solutions. The influence of the main technological factors on the electrolysis is studied and the following optimal conditions for the implementation of the process are established: the density of the cathode current 250-300mA/cm²; the strain on the bath 4-5 v.; the speed of the solution passage 0,1-0,2ml/sec, the thickness of the fibrous cathode 0,25-0,35mm; the duration of the process 40-50min. Under the above conditions, the electrolyzer of our construction allows to extract 96-98% of gold from weak solutions (5-25mg/l Au). The carbon-fibrous electrodes, saturated with gold and silver, exposed to regeneration and can be recycled. However, in practice, is used the burning of the saturated electrodes as this method is justified from economic view.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЗОЛОТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ИЗ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ ТИОМОЧЕВИННЫХ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

Р.Д.Чагелишвили, Ц.М.Гагნიძე, Б.Х.Пурцелаძე, М.А.Авалиანი, М.Т. Гвелესიანი, М.В.Надаришвили

Институт неорганической химии и электрохимии Р.И. Агладзе Тбилисского Государственного Университета им. Иване Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Установлена перспективность применения электрохимического метода для извлечения золота из золотосодержащих тиомочевинных кислых растворов. Экспериментально опробован электролизер с катодом из углеволоконистого материала с высокоразвитой (объемно-пористой) поверхностью, который обеспечивает максимальное выделение золота и серебра из раствора. Изучено влияние основных факторов на показатели электролиза и установлены оптимальные условия для реализации процесса: плотность катодного тока 250-300mA/cm²; напряжение на ванне 4-5в; скорость протока раствора 0,1-0,2мл/сек; толщина волоконистого катода 0,25-0,35 мм; продолжительность процесса 40-50 мин. В этих условиях, в электролизере нашей конструкции, возможно извлечение золота из разбавленных тиомочевинных растворов (5-25мг/л Au) на 96-98%-ов. Насыщенные золотом и серебром углеволоконистые электроды подвергаются регенерации и можно использовать вторично. Однако, в практике используется сжигание насыщенных золотом электродов. С экономической точки зрения этот метод оправдан.

მანგანუმის კონცენტრატების მიღება

ბორის ფურცელაძე, თენგიზ ჭყონია, მარინე ავალიანი, ეთერ შოშიაშვილი, იზოლდა ჩხაიძე, მაცყალა სვანიძე, ზურაბ სამხარაძე, ნანა ბარნოვი

ივანე ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი,
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

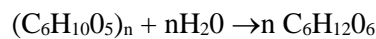
განხილულია მანგანუმის კონცენტრატების მიღების მეთოდი, რომლის დროსაც გამოყენებულია მანგანუმის ოქსიდების აღდგენა ხის ნახერხით შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე გოგირდმჟავის არეში.

ჭიათურაში მანგანუმის მადნების ფლოტაციის დროს რჩება კულები, რომლებიც ერლიფტის საშუალებით გროვდება სპეციალურად გამოყოფილ ავზში, რომელშიც ბოლო პერიოდში დაგროვილია რამდენიმე მილიონი ტონა, რომელიც ქმნის მძიმე ეკოლოგიურ გარემოს[1-3]. ცხრილში (1) მოტანილია ავზიდან ამოღებული მანგანუმის კულების ქიმიური ანალიზის შედეგები პროცენტებში:

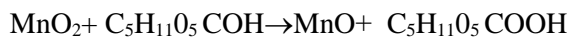
ცხრილი 1. მანგანუმის კარბონატული მადნების ქიმიური შედგენილობა (%)

Mn ჯამური-10,39	Mn ²⁺ - 5,42	CaO - 3, 58	SO ₃ - 0,68
MnO ₂ - 7,91	R ₂ O ₃ - 4,77	Ca- 1,28	SiO ₂ -64,99
Mn ⁴⁺ - 4,98	Fe ₂ O ₃ - 2,56	MgO- 1,29	P ₂ O ₅ - 0,4
MnO-6,99	Al ₂ O ₃ - 2, 26	Mg-0,79	სინესტე-1,49

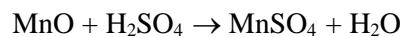
ვინაიდან კულებში არსებული მანგანუმის დიოქსიდი არ იხსნება მჟავაში, მას ესაჭიროება აღდგენა. ექსპერიმენტების დროს აღდგენას ვაწარმოებდით ხის ნახერხით, 80°C-მდე გაცხელებით გოგირდმჟავასთან ერთად. აღნიშნულ ტემპერატურაზე ხის ნახერხის გახურებით მჟავის თანაობისას ხდება ჰიდროლიზი და მონოსაქარიდების გამოყოფა:



თავის მხრივ მონოსაქარიდები (გლუკოზა) ადვილად აღადგენენ მანგანუმის დიოქსიდს:



MnO-ს აღდგენილი მადანი იხსნება გოგირდმჟავაში მანგანუმის სულფატის წარმოქმნით:

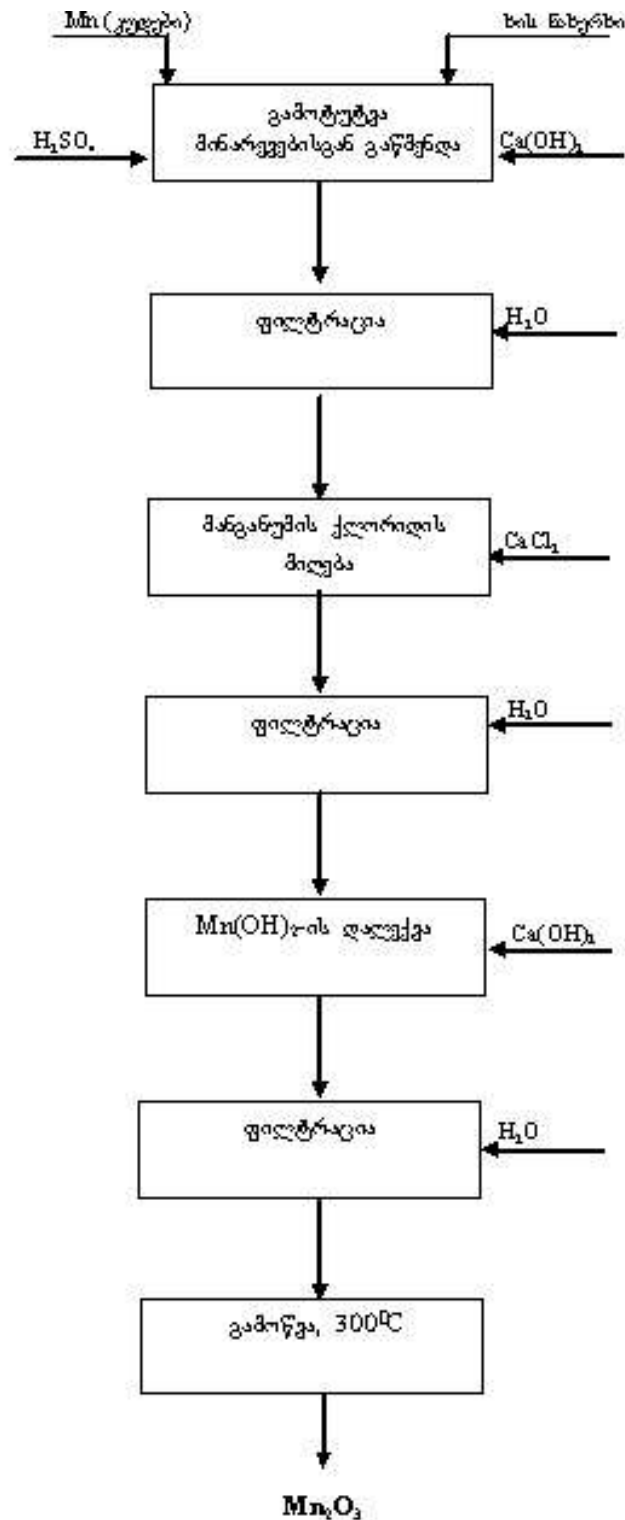


ამ შემთხვევაში ერთ სტადიაში მიმდინარეობს სხვადასხვა ქიმიური პროცესი:

- ნახერხის ჰიდროლიზი მონოსაქარიდების გამოყოფით;
- მანგანუმის დიოქსიდის აღდგენა მონოსაქარიდებით;
- აღდგენილი მანგანუმის ოქსიდის გახსნა გოგირდმჟავაში.

ქვემოთ მოტანილია მანგანუმის კონცენტრატების მიღების ტექნოლოგიური სქემა ჭიათურის მადნის მანგანუმშემცველი კულებიდან.

ხის ნახერხის და გოგირდმჟავის გამოყენებით მანგანუმის კულების აღდგენა-გამოტუტვის ცდებმა გვიჩვენეს, რომ ოპტიმალურ პირობებად უნდა ჩათვალოს ტემპერატურული ინტერვალი 80-85°C, დრო - 3,5 - 4 სთ, გოგირდმჟავის კონცენტრაცია 28-30% (სტექიომეტრიულთან შედარებით 5%-იანი სიჭარბით). ნახერხის რაოდენობა - 0,8-1კგ ლამში არსებულ ოთხვალენტიანი მანგანუმის თითოეულ კილოგრამზე გადათვლით. ოპტიმალურ პირობებში მანგანუმის გამოტუტვის ხარისხი შეადგენს დაახლოებით 90%-ს.



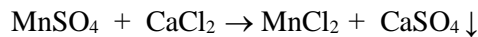
ნახ. 1. მანგანუმის კონცენტრატების მიღების ტექნოლოგიური სქემა ჭიათურის მადნის მანგანუმშემცველი კულებიდან.

მანგანუმის ლამებიდან მიღებული მანგანუმის სულფატური ხსნარი შეიძლება გადაამუშავდეს სხვადასხვა მიმართულებით. ჩვენს მიერ დამუშავებული მეთოდები აპრობირებულია ლაბორატორიულ პილოტურ დანადგარზე.

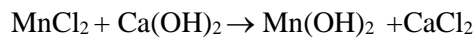
მანგანუმშემცველი სულფატური ხსნარი შეიძლება გადაამუშავდეს მანგანუმის მეტალურგიულ კონცენტრატებად. ამ პროცესის განხორციელება შეიძლება ვარიანტებითაა შესაძლებელი:

- მინარეებისგან გაწმენდილი სულფატური ხსნარების აორთქლება, შემდეგ კი ნალექის გამოწვა 1000-1100°C ტემპერატურულ ინტერვალში ;
- სულფატური ხსნარებიდან ამიაკის საშუალებით მანგანუმის ჰიდროჟანგის გამოლექვა, რომელიც შემდეგ უნდა გამოიწვას 300-400°C ტემპერატურაზე ;
- იგივე სულფატური ხსნარებიდან მოხდეს მანგანუმის კარბონატის მიღება ამონიუმის კარბონატით დალექვის მეშვეობით, 500-600°C-ზე შემდგომი გამოწვით.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ მანგანუმშემცველი სულფატური ხსნარებიდან მანგანუმის კონცენტრატად გადაამუშავების სამივე ვარიანტს გააჩნია ნაკლოვანი მხარეები, თუნდაც ნახევარპროდუქტების მაღალტემპერატურული გამოწვის აუცილებლობა, რაც მოითხოვს სპეციალურ ცეცხლგამძლე და ქიმიურად მდებარე მასალების საჭიროებას ; აგრეთვე ის, რომ მეორე ვარიანტში მითითებული ამიაკის საშუალებით მანგანუმის ჰიდროჟანგის გამოლექვა წონასწორული პროცესია და გამოსავალი ~60%-ს არ აღემატება, მესამე ვარიანტში კი თანაპროდუქტებად მიიღება ნაკლებად პოპულარული ნაერთი – სასუქი (NH₄)₂SO₄ და სხვ. ყოველივეს გათვალისწინებით მიზანშეწონილად ჩავთვალეთ მანგანუმშემცველი სულფატური ხსნარების გადაამუშავების შემდეგი მეთოდი, რომლის მიხედვითაც მანგანუმის სულფატური ხსნარი ჯერ უნდა გადაყვანილ იქნას მანგანუმის ქლორიდად რეაქციით:



მიღებული MnCl₂–დან ილექება ჰიდროჟანგი ჩამქრალი კირის მეშვეობით:



შემდეგ წარმოებს მანგანუმის ჰიდროჟანგის გამოწვა შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე 250-350°C–ზე, ხოლო CaCl₂–ს აბრუნებენ ციკლში, რაც ფრიად მნიშვნელოვანია.

აღნიშნული მეთოდის დადებითი მხარეებიდან აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ მანგანუმის ქლორიდიდან მანგანუმის ჰიდროჟანგის გამოლექვა მიმდინარეობს სრულად, ამასთანავე მიღებული ნახევარპროდუქტის გამოწვა არ საჭიროებს მაღალ ტემპერატურას, ხოლო რაც შეეხება მანგანუმის კონცენტრატს (Mn₂O₃-ს), ის მიიღება მანგანუმის 55-65%-იანი შემცველობით.

ჭიათურის კულებიდან მანგანუმის კონცენტრატების მიღება საშუალებას იძლევა მაღალი სისუფთავის მანგანუმის რეაქტიული ნაერთები მივიღოთ, რომელთა ფასები რამდენიმე რიგით მაღალია სათანადო ტექნიკურ ნაერთებთან შედარებით. მათი ეკონომიურობის თვალსაზრისით ამ მეთოდის დანერგვა ბევრად მომგებიანად გვესახება.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ფურცელაძე ბ., ჭყონია თ., ე. შოშიაშვილი ე., ავალიანი მ., ჩხაიძე ი., სვანიძე მ., სვანიძე ლ., ლეჟავა თ. მანგანუმის დიოქსიდის მიღება მანგანუმის კარბონატული მადნიდან.” საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2014, ტ. 40, 1, გვ. 12-15.
2. ფურცელაძე ბ., ჭყონია თ., შოშიაშვილი ე., სვანიძე მ., ავალიანი მ., ჩხაიძე ი., ლეჟავა თ., ბარნოვი ნ. მანგანუმის კარბონატული მადნის გადაამუშავების ტექნოლოგიის გამოცდის შედეგები გამსხვილებულ პილოტურ დანადგარზე. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2010, ტ. 36, 1, გვ. 9-13.
3. ჭყონია თ., ფურცელაძე ბ., შოშიაშვილი ე., კანტიძე გ., ჩხაიძე ი., სვანიძე მ., ლეჟავა თ., ბარნოვი ნ. ჭიათურის მანგანუმის ლამებიდან რეაქტიული მანგანუმის კარბონატის მიღება. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია, 2011, ტ. 37, 1-2, გვ. 20-23.

PRODUCING OF MANGANESE CONCENTRATES

Boris Purceladze, Tengiz Tchkonია, Marina Avaliani, Eteri Shoshiashvili, Izolda Chkhaidze,
Makvala Svanidze, Zurab Samkhradze, Nana Barnovi

Ivane Javakishvili Tbilisi State University

R. Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

It was proposed a method to obtain mananese concentrates by leaching of low grade manganese tails with sulphuric acid and wood shavings. The technological scheme permits to obtain manganese concentrates Mn_2O_3 , the processing of which enables to produce manganese dioxide.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЦЕНТРАТОВ МАРГАНЦА

Борис Пурцеладзе, Тенгиз Чкония, Марина Авалиани, Этери Шошиашвили,
Изоolda Чхаидзе, Маквала Сванидзе, Зураб Самхарадзе, Нана Барнова

*Тбилисский Государственный Университет им.Ив. Джавахишвили Институт
неорганической химии и электрохимии им. Р. Агладзе*

РЕЗЮМЕ

В статье приводятся результаты выщелачивания марганцевых хвостов с серной кислотой и предложен способ получения марганцевых концентратов. Технологическая схема позволяет получать марганцевые концентраты Mn_2O_3 , переработка которых дает возможность производить диоксид марганца.

**პირის მიმავრების ჩამოსხმითი მეთოდისათვის რეზინის ნარევის
რეცეპტურის დამუშავების საქართველოში**

ნ.ლომთაძე, მ.ქარქაშაძე

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზინის ნარევის რეცეპტურის, ჩამოსხმისა და ვულკანიზაციის რეჟიმების დამუშავების დროს გათვალისწინებული უნდა იყოს მთელი რიგი ფაქტორები. კომპლექსურად ეს ფაქტორები რეზინის ნარევის და ვულკანიზატებს უყენებს გარკვეულ მოთხოვნებს. ნაშრომში განხილულია თითოეული ეს ფაქტორი და ექსპერიმენტალურად დადგენილია, რომ ნარევის მაღალი დენადობის უზრუნველყოფისათვის უნდა შევირჩიოთ კაუჩუკები დაბალი სიბლანტით, არააქტიური შემავსებლები, დამარბილებლების დიდი რაოდენობა, ნარევის გაცხელებისათვის მაღალი ტემპერატურა საჩამოსხმელო ცილინდრში, მაღალი წნევა, საჩამოსხმელო საქმენი დაბალი დიამეტრით.

რეზინის ნარევის რეცეპტურის, ჩამოსხმისა და ვულკანიზაციის რეჟიმების დამუშავების დროს გათვალისწინებული უნდა იყოს მთელი რიგი ფაქტორები. კომპლექსურად ეს ფაქტორები რეზინის ნარევის და ვულკანიზატებს უყენებს გარკვეულ მოთხოვნებს.

რეზინის ნარევი უნდა ხასიათდებოდეს მაღალი დენადობით გაცხელებულ მდგომარეობაში არ უნდა მოხდეს ნარევის ვულკანიზაციის პროცესი გამაცხელებელ ცილინდრში; სწრაფად უნდა ვულკანიზირდეს პრეს-ფორმაში სითბოს ზემოქმედებისას.

მიღებული ვულკანიზატის ხარისხი შეფასდება ფიზიკო-მექანიკური მაჩვენებლების კომპლექსით.

ჩამოსხმის პროცესი და რეზინის ნარევის ხარისხი დამოკიდებულია შემდეგ ძირითად ფაქტორებზე:

1. რეზინის ნარევის შემადგენლობაზე (კაუჩუკის სახეზე, მის სიბლანტეზე, კომპონენტების შეთავსებაზე და და მათ სახეზე, ნარევის სიბლანტეზე და ა.შ.);
2. გამათბობელი ცილინდრის ტემპერატურაზე და მასში ნარევის დაყოვნების დროზე;
3. ყვინთვის წნევაზე;
4. საქმენის ფორმაზე და ზომაზე;
5. წნეხფორმის შევსების ხანგრძლივობაზე;
6. წნეხფორმებში რეზინის ნარევის ვულკანიზაციის ტემპერატურაზე და დროზე.
7. წნეხფორმის გამათბობელის სახეზე;

განვიხილოთ უფრო დაწვრილებით ფაქტორები, რომლებიც გავლენას ახდენენ რეზინის ნარევის ჩამოსხმის პროცესზე და წნეხფორმებში მის ვულკანიზაციაზე.

ნარევის დენადობა ხასიათდება მისი სიბლანტით, ამასთან ეს მაჩვენებლები ერთმანეთთან დაკავშირებულია უკუდამოკიდებულებით – რაც უფრო მცირეა სიბლანტე, მით მეტია დენადობა.

დადგენილია, რომ კაუჩუკები და რეზინის ნარევი, ასევე თერმოპლასტიკური პოლიმერები, წარმოადგენენ “არანიუტონურ” სხეულებს, ე.ი. მათი სიბლანტე იცვლება მოდებული ძაბვის ცვლილებით.

კაუჩუკების და რეზინის ნარევის სიბლანტის განსაზღვრა მიმდინარეობს სხვადასხვა მოწყობილობებზე, ყველაზე ხშირად როტაციული და კაპილარულ ვისკოზიმეტრებით.

გ.მ. ბარტენევის მიერ შედგენილია დამოკიდებულება, რომელშიც გათვალისწინებულია რეზინის ნარევის სიბლანტეზე სხვადასხვა ფაქტორების გავლენა:

$$\eta = C_{\eta_1(T)\eta_2\tau\eta_3M\eta_4(\varphi)} \quad \text{ან} \quad ig \frac{\eta}{C} = \sum_1^K ig \eta_{i(x_i)},$$

სადაც C – კონსტანტა, რომელიც ახასიათებს კაუჩუკის სტრუქტურას;

T – აბსოლუტური ტემპერატურა;

M – მოლეკულური მასა;

τ – ძვრის დამაბულობა;

ფ – ნარევი მოცულობის შემცველი შემავსებლის რაოდენობა.

ექსპერიმენტალურმა მონაცემებმა გვიჩვენა, რომ ნარევის სიბლანტეზე გავლენას ახდენს კაუჩუკის სიბლანტე, რომელიც თავის მხრივ დამოკიდებულია მის მოლეკულურ მასაზე. დადგინდა, რომ კაუჩუკის მოლეკულური მასის გაზრდით მისი სიბლანტე იზრდება. კაუჩუკის მოლეკულური მასის შემცირება შესაძლებელია მისი მექანიკური დამუშავების შედეგად.

ცხრილი 1-ში მოცემულია ერთნაირ პირობებში სხვადასხვა სახის კაუჩუკების დენადობის (მმ³/წთ) განსაზღვრის შედეგები. დენადობა განისაზღვრებოდა კაპილარულ ვისკოზიმეტრზე კაუჩუკების 100⁰C ტემპერატურაზე გაცხელებისას 10წთ-ის განმავლობაში და 50კგ/სმ² დაძაბულობის პირობებში.

ცხრილი 1. ერთნაირ პირობებში სხვადასხვა სახის კაუჩუკების დენადობის (მმ³/წთ) განსაზღვრის შედეგები.

კაუჩუკის სახე	კაუჩუკი	
	პლასტიციზირებული	არაპლასტიციზირებული
СКИ-3	60	4
HK	46	1,5
ნაირიტი HT	40	4
СКС-30 АРМ-15	25	5
СКС-85	1,2	0,9
BC-55	0,9	0,7
BC-45	0,8	0,3
СКБ	0,6	0,3
СКД	0,5	4,0
СКС-30	0,3	0,4
პოლიიზობუტილენი	0,1	0,1

როგორც ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს იზოპრენულ კაუჩუკს СКИ-3 –ს აქვს უფრო მაღალი დენადობა, ვიდრე ფართოდ გავრცელებულ სტიროლის კაუჩუკებს. აგრეთვე კაუჩუკის დენადობაზე გავლენა მოახდინა კაუჩუკის პლასტიფიკაციამ და ცხიმით შევსებამ.

ქვემოთ მოყვანილია (ცხრილი 2.) რეზინის ნარევის დენადობის კვლევის შედეგები კაუჩუკების სხვადასხვა სახეებისათვის. ექსპერიმენტისათვის ნარევი შეყვანილი იქნა 60 მას.ნაწ. თეთრი საჟა, ფორმის მოცულობა იყო 130 სმ³, წნევა 500კგ/სმ², ნარევის ტემპერატურა 80 ⁰C.

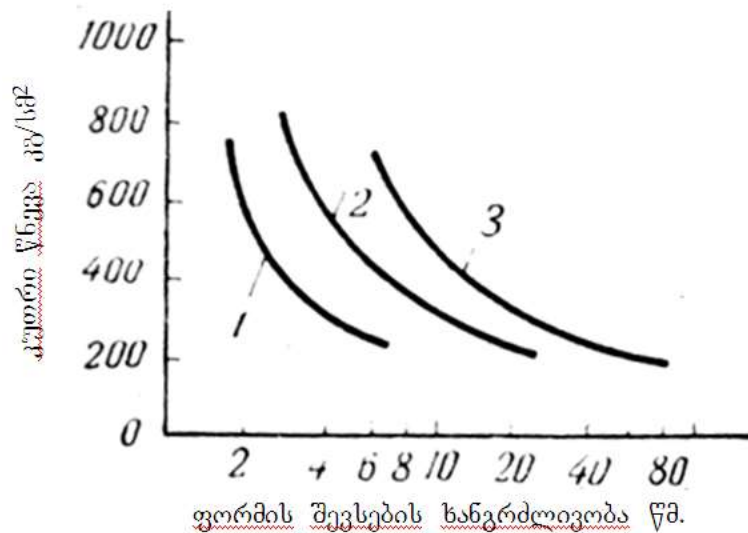
ცხრილი 2. რეზინის ნარევის დენადობის კვლევის შედეგები კაუჩუკების სხვადასხვა სახეებისათვის.

ნატურალური, იზოპრენული ИР-305 და ბუტადიენსტიროლის კაუჩუკების თანაფარდობა ნარევი მას.ნაწ.	ფორმის შევსების ხანგრძლივობა. წმ.
100:0:0	24
75:25:0	6
50:50:0	4
25:75:0	3
0:100:0	2
0:75:25	3
0:50:50	5
0:25:75	10
0:0:100	30

ცხრილი 1 და 2 მონაცემებიდან ჩანს, რომ საუკეთესო დენადობით საწარმოო კაუჩუკებს შორის გამოირჩევა იზოპრენული კაუჩუკი.

რეზინის ნარევის ჩამოსხმის დროის შემცირება შესაძლებელია, როგორც ჩვენ ზემოთ ავლინებთ კაუჩუკების პლასტიკადასებით.

ნახ.1-ზე მოცემულია ექსპერიმენტის შედეგები კაუჩუკის სიბლანტის გავლენის კვლევა რეზინის ნარევის დენადობაზე. როგორც ნახ-დან ჩანს ნატურალური კაუჩუკის გამოყენების შემთხვევაში დაბალი სიბლანტე შეიძლება მივიღოთ ჩამოსხმის მოკლე ციკლისას იზოპრენულ კაუჩუკთან შედარებით.



ნახ.1. კაუჩუკის სიბლანტის გავლენა რეზინის ნარევის პრესფორმების შევსების ხანგრძლივობასთან (გამაცხელებელი ცილინდრის ტემპერატურა 92⁰C, საქშენის დიამეტრი 2მმ., ფორმის მოცულობა 60სმ³):
 1 - ნარევი ნატურალური კაუჩუკის ბაზაზე სიბლანტით 100⁰C ტემპერატურაზე 35 ერთ.; 2 - ნარევი იზოპრენული კაუჩუკის ИР-305-ის ბაზაზე სიბლანტით 79 ერთ.; 3 - ნარევი ნატურალური კაუჩუკის ბაზაზე სიბლანტით 79 ერთ.

შემავესებლების შეყვანა ცვლის მასალის სიბლანტეს, რაც თავის მხრივ გავლენას ახდენს გადაძვების დროს მის სიბლანტეზე.

მიღებულია ჩაითვალოს, რომ არააქტიური შემავესებლები რეზინის ნარევიში წარმოქმნიან დისპერსიულ ფაზას იზოპრენული დანაყოფების სახით. ასეთივე სურათი არის ასევე დამახასიათებელი აგრეთვე მცირე რაოდენობით აქტიური შემავესებლების გამოყენების დროსაც.

თუ აქტიური შემავესებლები (მაგ. საჟა) შეადგენენ მთელი ნარევის 10-15%, მაშინ ისინი ფლობენ უწყვეტ სივრცულ სტრუქტურას.

რეზინის ნარევის სიბლანტის დამოკიდებულება შემავესებლის მოცულობით წილზე აიღწერება გამოსახულებით:

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\varphi + \beta\varphi^2)$$

სადაც, η_0 - სუფთა პოლიმერის სიბლანტეა;

φ - შემავესებლის მოცულობითი წილი, %.

α, β - მუდმივა.

დამტკიცებული იქნა, რომ ნარევი არააქტიური შემავესებლებით ექვემდებარებიან ენშტეინის განტოლებას:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \frac{5}{2}\varphi\right)$$

ნარევი, რომელიც შეიცავს 10-15% საჟას, აგრეთვე აჩვენებენ სწორხაზობრივ დამოკიდებულებას შემავესებლის მოცულობით წილთან

$$\eta = \eta_0 (1 + \alpha\varphi)$$

$$\text{სადაც } \alpha > \frac{5}{2}$$

მნიშვნელოვან გავლენას რეზინის ნარევის დენადობაზე აგრეთვე ახდენს სხვადასხვა დამარბილებლები. ექსპერიმენტისათვის მოვახდინეთ რეზინის ნარევი ნარევი 40 მას.ნაწ. ვაზელინის ცხიმის შეყვანა, შედეგად მივიღეთ, რომ მისი დენადობა 2-ჯერ გაიზარდა.

მნიშვნელოვან გავლენას ნარევის დენადობაზე ახდენს აგრეთვე ნარევი თერმოპლასტიკური პოლიმერის – პოლისტიროლის, პოლიეთილენის სხვადასხვა მოლეკულური მასით შეყვანა. სხვადასხვა საწარმოები ნარევი ამატებენ 3-30 მას.ნაწ. ზემოთმოყვანილ თერმოპლასტებს, ძირითადად რეზინის ნარევის დენადობის გაზრდის მიზნით.

დადგენილია, რომ 30 მას.ნაწ. დაბალი სიმკვრივის პოლიეთილენის ნარევი შეყვანით. ნარევის სიბლანტე იზრდება 120°C ტემპერატურაზე 4-ჯერ. უფრო მაღალი დენადობის მჩვენებელი მიიღება დაბალი მოლეკულური მასის მქონე პოლიეთილენის გამოყენებით (5000-მდე).

ტემპერატურის გაზრდით პოლიმერების სიბლანტე მცირდება, იზრდება კინეტიკური ენერგია, იზრდება მოლეკულებს შორის საშუალო მანძილი.

ცხრილ 3-ში მოყვანილია კვლევის შედეგები - რეზინის ნარევის ტემპერატურას, კაუჩუკის სახესა და ფორმის შევსების ხანგრძლივობას შორის (ფორმის მოცულობა 125 სმ³, წნევა 600 კგ/სმ², ნარევი შევსებულია თეთრი საჟით 60 მას. ნაწ.

ცხრილი 3. რეზინის ნარევის ტემპერატურას, კაუჩუკის სახესა და ფორმის შევსების ხანგრძლივობას შორის დამოკიდებულება

კაუჩუკის სახე	რეზინის ნარევის ტემპერატურა, °C	ფორმის შევსების ხანგრძლივობა, წმ.
ნატურალური კაუჩუკი - HK	20	50
	50	45
	80	12
ნატურალური კაუჩუკი HK+ იზოპრენის IP-305 (50:50)	20	50
	50	15
	80	5
იზოპრენის IP-305	20	30
	50	4
	80	2
იზოპრენი ცხიმშემავსებლით (25 მას.ნაწ) IP-500	20	30
	50	3
	80	2
ცხიმ შემავსებლით (37,5 მას.ნაწ) C-1707	20	50
	50	23
	80	12

რეზინის ნარევის დენადობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს მიყენებული წნევა. ა.ა. ტაგერის მიერ მოყვანილია შემდეგი დამოკიდებულება:

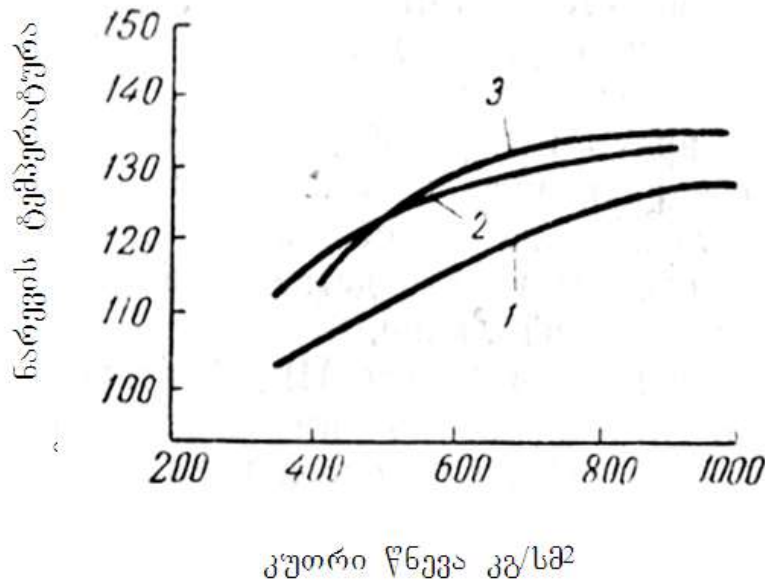
$$\tau = \frac{\sigma t}{\eta_H}$$

- სადაც, τ - რეზინის ნარევის ფარდობითი დეფორმაციის სიდიდეა;
 σ - დაძაბულობა;
 t - დაძაბულობის ზემოქმედების დრო;
 η_H - პოლიმერის საწყისი სიბლანტე.

ამ გამოსახულებიდან ჩანს, რომ რეზინის ნარევის დეფორმაციის სიდიდე დამოკიდებულია ფარდობით დაძაბულობაზე, მისი ზემოქმედების დროზე და პოლიმერის საწყის სიბლანტეზე.

წნევის გავლენა აისახება ნარევის გადამუშავების სიჩქარეზე ჩამომსხმელ აგრეგატებში, რაც ნარევის ტემპერატურის გაზრდას იწვევს, ხახუნის ძალის ზრდის ხარჯზე.

ნახ. 2-ზე მოცემულია წნევის გავლენა რეზინის ნარევის ტემპერატურაზე მის ჩამომსხმელ ცილინდრში მდებარეობის დროს და ფორმის შევსების ხანგრძლივობაზე.



ნახ.2. წნევის გავლენა რეზინის ნარევის ტემპერატურაზე მის ჩამომსხმელ ცილინდრში მდებარეობის დროს და ფორმის შევსების ხანგრძლივობაზე. (გამაცხელებელი ცილინდრის ტემპერატურა 92°C , საქშენის დიამეტრი 2მმ., ფორმის მოცულობა 60სმ^3) 1 - ნარევი იზოპრენული კაუჩუკის ИР-305-ის ბაზაზე. 3 - ნარევი ნატურალური კაუჩუკის ბაზაზე 1 - ნარევი БСК-ს ბაზაზე.

დადგენილია ოპტიმალური წნევა 330კგ/სმ^2 , რომელიც უზრუნველყოფს ფორმის შევსების ხანგრძლივობას 7-8 წმ. წნევის 20%-ით შემცირება პროცესის ხანგრძლივობას ზრდის 22წმ, ამასთან ამ დროში წნევა იწვევს ვულკანიზებას გაცხელებული პუანსონიდან.

ამრიგად ზემოთხამოთვლილი ფაქტორების კვლევისას დადგინდა, რომ ნარევის მაღალი დენადობის უზრუნველყოფისათვის უნდა შევირჩიოთ კაუჩუკები დაბალი სიბლანტით, არააქტიური შემავსებლები, დამარბილებლების დიდი რაოდენობა, ნარევის გაცხელებისათვის მაღალი ტემპერატურა საჩამომსხმელო ცილინდრში, მაღალი წნევა, საჩამომსხმელო საქშენი დაბალი დიამეტრით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник резинщика. Материалы резинового производства. М. 1971 г.
2. Воюцкий С.С. Энциклопедия полимеров. 1972 т.1
3. Вейнберг И,А, Горячая вулканизация в обувном производстве М, 1975
4. Динзбург Б.Н., Зайцева А.П.-«Каучук и резина», 1975, №8, с.21-22.

GENERAL PRINCIPLES OF DEVELOPMENT OF COMPOUNDINGS OF MOLDING RUBBER MIXES

N.Z.Lomtadze, M.I.Karkashadze

*Akaki Tsereteli State University***SUMMARY**

When developing compoundings of molding mixes and the modes of molding and curing it is necessary to consider a large number of factors. The complex of these factors shows certain requirements to rubber mix and a vulkanizat. Studying these factors in article it is experimentally proved that it is necessary to apply rubbers of low viscosity, inactive fillers, a large number of softeners, high temperature of heating of mix in the molding cylinder to ensuring high fluidity of mix, a high pressure, molding nozzles of small diameter.

ОБЩИЕ ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ РЕЦЕПТУР ЛИТЬЕВЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Н.З.Ломтадзе, М.И.Каркашадзе

*Государственный университет Акакия Церетели***РЕЗЮМЕ**

При разработке рецептур литьевых смесей и режимов литья и вулканизации следует учитывать большое количество факторов. Комплекс этих факторов предъявляет к резиновой смеси и вулканизату определенные требования. Изучая эти факторов в статье экспериментально доказанно, что для обеспечения высокой текучести смеси следует применять каучуки низкой вязкости, неактивные наполнители, большое количество мягчителей, высокую температуру нагрева смеси в литьевом цилиндре, высокое давление, литьевые сопла малого диаметра.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Т.В.Роква, Т.А.Чахунашвили, Д.И.Дзанашвили, Н.Бутлиашвили, Т.Е.Мачаладзе, Л.Т.Роква

*Тбилиский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили
Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе*

Исследован процесс получения мелкодисперсного электролитического диоксида марганца (ЭДМ) из азотнокислых электролитов. Установлен оптимальный режим электролиза, условия получения ЭДМ и определены области его применения.

На территории Грузии находится крупное месторождение марганцевых руд в районе г. Чиатура. В Грузии до настоящего времени имеется опыт производства марганецсодержащей химической продукции и опыт внедрения соответствующих технологии в производство. Большинство марганецсодержащей оксидной руды (90%) применяется для изготовления ферролсплавов, и только малая часть руды (10%) применяется для получения различной химической продукции. Следовательно, высококачественные оксидные марганцевые руды являются дефицитными и соответственно, дорогостоящими. С другой стороны в стране имеются большие залежи низкосортных марганецсодержащих карбонатных руд, с содержанием марганца 20- 25% в форме минерала родохрозита - $MnCO_3$ (45%) [1, 2].

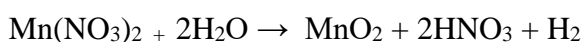
Исходя из дефицитности оксидных марганцевых руд и производственно-экономических соображений, весьма актуально использование дешевых марганцевых карбонатных руд для производства мелкодисперсного электролитического диоксида марганца - ЭДМ. По технологии получения крупнокристаллического ЭДМ из сернокислых растворов, режим электролиза таков: высокая температура (92-96⁰C), низкая плотность анодного тока (8-10ма/см²) и низкая кислотность (15-25г/л) [3].

Для получения мелкодисперсного ЭДМ из сернокислых растворов применяется следующий режим электролиза: низкая температура (15-30⁰C), высокие плотности анодного тока (50-100 ма/см²), при кислотности электролита 150-200 г/л [4, 5].

В отличие от вышеуказанных технологии, мы получали мелкодисперсный ЭДМ из азотнокислых электролитов. Исходя из высокой агрессивности азотнокислых электролитов, в качестве катода применяли стойкие при катодной поляризации графитовые материалы. Катодный продукт - газообразный водород, выделяется при достаточно низком перенапряжении и соответственно высоком выходе по току (95-100%).

При подборе анода оказалось, что химически стойкие во многих средах материалы - графит, Pb, Ti, Ti-PbO₂, ОРТА при анодной поляризации в азотнокислых электролитах либо разрушались (графит, Pb) либо пассивировались (Ti, Ti-PbO₂, ОРТА). Исходя из этого в качестве анодного материала была выбрана платина, которая весьма стойка и при анодной поляризации.

Сумарный электрохимический процесс получения мелкодисперсного ЭДМ может быть описан уравнением:



С целью установления оптимального режима процесса электролиза и условий получения мелкодисперсного ЭДМ, было проведено более 100 опытов. Для наглядности в

таблице 1 представлены результаты некоторых опытов с ярко характеризующими параметрами.

Табл. 1. Суммарные данные процесса электролиза. $C_{Mn(NO_3)_2} = \text{const} = 200 \pm 20 \text{ г/л}$; $t = 20^\circ\text{C}$

Опыт #	Концентрация HNO_3 , С, г/л	Плотность анодного тока, i , mA/cm^2	Среднее напряжение, V, в	Выход продукта по току, η , %	Хим. анализ продукта		
					влажность, %	ΣMn , %	MnO_2 , %
1	25	50	2.15	98.13	7.3	60.5	91.2
2	25	75	2.60	83.27	9.6	61.0	91.6
3	25	100	2.30	90.14	4.9	58.7	92.1
4	50	50	2.10	102.70	8.1	60.7	92.4
5	50	75	2.30	93.50	12.2	60.6	91.1
6	50	100	2.60	86.20	11.5	60.2	92.0
7	75	50	2.40	90.50	7.3	60.5	92.0
8	75	75	2.50	86.70	11.1	60.2	93.5
9	75	100	2.55	87.80	9.5	61.3	91.5
10	100	50	2.10	104.40	8.0	60.8	93.0
11	100	75	2.10	92.10	11.7	60.9	92.3
12	100	100	2.50	85.30	6.8	60.8	92.6

Следует заключить, что метод получения мелкодисперсного ЭДМ из азотнокислых электролитов имеет ряд преимуществ по сравнению с известным методом получения мелкодисперсного ЭДМ из сернокислых электролитов:

1. Высокоагрессивная азотная кислота более эффективно и полно выщелачивает марганцевую карбонатную руду [6].
2. Конечный продукт - ЭДМ получается с более высоким выходом по току, в среднем 94.4%;
3. В полученном продукте содержание MnO_2 больше и составляет 91.3 - 93.5%.
4. Низкое среднее напряжение на электролизере - 2.3 в предопределяет малый расход электроэнергии.
5. При электролизе не требуются высокие концентрации кислоты.
6. Продукт легче отмывается от электролита.

Мелкодисперсный ЭДМ является хорошим катализатором, окислителем, адсорбентом для адсорбции паров ртути из воздуха в промышленных противогасах. ЭДМ также применяется в производстве глазурей, эмали и термостойких красок; является также компонентом герметиков и гопкалитовых катализаторов. Мелкодисперсный ЭДМ также можно применить в химических источниках тока (ХИТ), но только в качестве добавки в агломерат.

Работа финансировалась за счет гранта FR/109/9-220/13 Грузинского национального научного фонда им. Ш.Руставели

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Гавашели А. В. Марганцевые руды Чиатура-Сачхерского бассейна. Изд. «Сабчота Сакартвелო». Тбилиси. 1969. с.30-40.
2. Ильченко А.Ф., Шкуров А.Г. и др. Перспектива использования карбонатных марганцевых руд. Тезиси докладов Всесоюзного совещания «Дальнейшее совершенствование технологии производства электролитического диоксида марганца». Черкассы. 1987. с. 54-56
3. Джапаридзе Л.Н. Электролитический Диоксид марганца (ЭДМ). «Мецниереба». Тбилиси. 1987.
4. Патент Расииской федерации, №2064977.
5. Патент Расииской федерации, №2141009.
6. Роква Т. В., Чахунашвили Т.А. и др. Исследование процесса и условия выщелачивания марганцевой карбонатной руды азотнокислотным методом. Горный журнал. т.34. №1. 2015. с. 33-37.

აზოტმჟავა ელექტროლიტებიდან წვრილდისპერსული ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის მიღების პროცესის კვლევა

თეიმურაზ როყვა, თემურ ჩახუნაშვილი, დალი ძანაშვილი, ნანა ბუთლიაშვილი, თენგიზ მაჩალაძე, ლელა როყვა

ივ.ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რაფელაძის არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესწავლილა წვრილდისპერსული ელექტროლიზური მანგანუმის დიოქსიდის აზოტმჟავა ელექტროლიტებიდან მიღების პროცესი. დადგენილია ელექტროლიზის ოპტიმალური რეჟიმი, ემდ-ის მიღების პირობები და განსაზღვრულია მისი გამოყენების სფეროები.

INVESTIGATION OF THE PROCESS OF FINE-DISPERSED ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE PRODUCTION FROM THE NITRIC ACID ELECTROLYTE

T.Rokva, T.Chakhunashvili, D.Dzanashvili, N.Butliashvili, T.Machaladze, L.Rokva
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

The process of the production of fine-dispersed electrolytic manganese oxide from the nitric acid electrolyte has been studied. The optimal conditions for the electrolysis, the terms for the manganese dioxide production have been established and sphere of its utilization is determined.

ქიმიური ტექნოლოგია

მზესუმზირის და ბამბის ზეთების რაფინირების პროცესი

მანანა სირაძე, ნინო ნეფარიძე, ირმა გოქსაძე, ეკა ჩხაიძე, ოთარ დიოგიძე*

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
*ბათუმის სახელმწიფო საზღვაო აკადემია

მცენარეული ზეთების ტუტე ნეიტრალიზაციის დროს დადგენილია, რომ ფოსფოლიპიდების შემცველობა ზეთებში ზეგავლენას ახდენენ რაფინატის გამოსავალზე. ამის გამო გახდა აუცილებელი ისეთი ტექნოლოგიის შემუშავება, რომელიც ამგვარ ზემოქმედებას გამორიცხავდა.

ამ ამოცანის გადაჭრა შესაძლებელი გახდა მზესუმზირის და ბამბის ზეთების ემულსიური მეთოდით ტუტე ნეიტრალიზაციის პროცესში ტუტე რეაგენტის შემადგენლობაში ნორმალური აგებულების ალიფატური სპირტების შეყვანით. როგორც ცნობილია, ფოსფოლიპიდების ემულგაციური მოქმედება სისტემაში ზეთი-წყალი აიხსნება ფაზათა შორის ზედაპირზე მათი ზედაპირული აქტივობით, რომლის დროსაც წარმოიქმნება ფოსფოლიპიდების მიცელიუმები და ტრიგლიცერიდების მოლეკულათა სოლუბილიზაცია (შივნიტ გახსნა).

ასეთ სისტემაში ალიფატური სპირტების შეყვანა იწვევს მიცელების ზედაპირულ შრეში მათ დამაგრებას. ამ დროს სპირტების პოლარული ჯგუფები მიმართულია წყლის ფაზაში, ხოლო ნახშირწყალბადის არაპოლარული ჯგუფები – მიცელების შივნიტ. ამის გამო სტაბილურობა ქვეითდება და ტრიგლიცერიდების ნაწილი ფაზათაშორისი ზედაპირიდან გამოიდევენება.

ფოსფოლიპიდებისა და მიცელების მოლეკულათშორის ურთიერთქმედებებში არშესული და მოლეკულათშორის შრეში მყოფი სპირტების მოლეკულები ხელს უწყობენ საპნის მოლეკულების კონცენტრაციის შემცირებას ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, ხოლო სპირტის მოლეკულები, რომლებიც ტუტე ხსნარში იმყოფებიან, ხელს უშლიან წარმოქმნილი საპნის ჰიდროლიზს და აქვეითებენ მის ხსნადობას, რაც ხელს უწყობს მესამე ფაზის წარმოქმნას („სოპსტოკი“).

ალიფატური სპირტების ზემოაღნიშნულ თვისებათა გამოყენების პრინციპული შესაძლებლობა არაჰიდრატირებული მზესუმზირის და ბამბის ზეთების რაფინირების გაუმჯობესების თვალსაზრისით დამტკიცებული იყო მოდელურ ხსნარებზე ექსპერიმენტების ორ სერიაში. ექსპერიმენტების თითოეულ სერიაში მომზადებული იყო ფოსფატიდების შემცველობით განსხვავებული 7-7 ნიმუში.

ექსპერიმენტების პირველ სერიაში რაფინირებულ მზესუმზირის ზეთში შეტანილ იქნა 2,5% თავისუფალი ცხიმოვანი მჟავები და 0,2-დან 3,0%-მდე მზესუმზირის ფოსფატიდები, ნეიტრალიზაციისათვის საჭირო ტუტის კონცენტრაცია იყო 200 გ/ლ, ნაჭარბი – 100%.

ექსპერიმენტის მეორე სერიაში კი – 5% ცხიმოვანი მჟავები და 0,2-დან 3,0%-მდე ბამბის ფოსფატიდები. ნეიტრალიზაციისათვის საჭირო ტუტის კონცენტრაცია იყო 300 გ/ლ, ნაჭარბი – 150%.

ცხრილი

ფოსფატიდების შემცველობა, %	რაფინატის გამოსავალი			
	მზესუმზირის ზეთი		ბამბის ზეთი	
	ნეიტრალიზაცია ტუტე წყალხსნარით	ნეიტრალიზაცია ტუტის წყალსპირტიანი ხსნარით	ნეიტრალიზაცია ტუტე წყალხსნარით	ნეიტრალიზაცია ტუტის წყალსპირტიანი ხსნარით
0,2	93,5	95,1	88,3	90,2
0,5	93,1	94,9	88,2	90,0
1,0	92,8	94,6	88,0	89,3
1,5	92,3	94,4	87,6	89,3
2,0	92,0	94,2	87,3	89,0
2,5	91,2	94,0	87,1	88,8
3,0	91,0	94,0	87,0	88,6

ჩვეულებრივ ტუტე წყალხსნარებით ტუტე ნეიტრალიზაციასთან შედარებით.

უნდა აღინიშნოს, რომ ფოსფატიდების, ასევე ფოსფატიდებისა და ცხიმოვანი მჟავების კონცენტრაციის შემცირებასთან ერთად გამოსავლიანობის ზრდის ეფექტის აბსოლუტური მნიშვნელობაც რამდენადმე კლებულობს.

ჩატარდა იმ ფაქტორების დაწვრილებითი ანალიზი, რომლებიც განსაზღვრავენ ტუტე ნეიტრალიზაციის დროს ტუტე წყალსპირტიანი ხსნარების გამოყენებით არაჰიდრატირებული მზესუმზირისა და ბამბის ზეთების გამოსავლიანობის ზრდის ეფექტს.

აღნიშნულმა მოვლენამ საშუალება მოგვცა ტუტე წყალსპირტიანი ხსნარების გამოყენებით დაგვეუმჯავებინა არაჰიდრატირებული მზესუმზირისა და ბამბის ზეთების ტუტე ნეიტრალიზაციის ტექნოლოგია.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. С.Н. Бурнашева. Исследование процесса рафинации хлопкового масла. Автореф. Дис. Канд. Техн. наук – Ташкент, 1961, с. 5-7.
2. Я.А.Конева, У.И.Тросько. Поведение фосфолипидов при влажно-тепловой обработке хлопковых семян и мятки. Масло-жировая промышленность, 1972, № 8, с. 17.
3. Лежаич И., Мезен И. и др. Влияние фосфолипидов на процесс рафинации растительных масел. Ленинград, Стеклогр. Изд., 1973, с. 4-8.

THE REFINING PROCESS OF SUNFLOWER AND COTTON OILS

Manana Siradze, Nino Neparidze, Irma Goksadze, Eka Chkhaidze, Otar Diogidze*

Georgian Technical University

**Batumi State Maritime Academy*

SUMMARY

The new technology of alkaline neutralization of sunflower and cotton oils by using water-alcohol solvent have developed. As alcohol the aliphatic alcohol used with suppression regulation of the emulgative action of phospholipids. The increasing of the yield of refined oils by 2-3% is the advantage of new technology.

ПРОЦЕСС РАФИНАЦИИ ПОДСОЛНЕЧНОГО И ХЛОПКОВОГО МАСЕЛ

М.Г.Сирадзе, Н.С.Непаридзе, И.Б.Гоксадзе, Е.Т.Чхаидзе, С.Ш.Диогидзе*

Грузинский Технический Университет

**Государственная Морская Академия г. Батуми*

РЕЗЮМЕ

Разработана технология щелочной нейтрализации подсолнечного и хлопковых масел с применением водно-спиртовых растворов щелочей. В качестве спиртов применены алифатические спирты, обеспечивающие подавление эмульгирующего действия фосфолипидов. Преимущество разработанной технологии проявляется в увеличении выхода рафината не менее чем на 2-3%.

ОСОБЕННОСТИ РОСТА КРИСТАЛЛОВ β -БОРА

М.Е.Антадзе, Д.Л.Габуня, О.А.Цагарейшвили, Л.С.Чхарტიшвили

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

Изучены особенности роста моно- и поликристаллов β -бора, полученных плавкой в тиглях нитрида бора и бестигельной электронно-лучевой плавкой. На поверхности слитка поликристаллического бора, плавленного в тигле из нитрида бора, в зависимости от условий плавки и размеров слитка, наблюдаются - шестигранные и ромбические кристаллы, следы выхода двойников и ограненные монокристаллические выступы. На поверхности стержней, полученных зонной плавкой, отмечаются ступени роста кристалла, а на поверхности разрыва стержней обнаружено большое количество микро- и макродвойников и дефекты, характерные для реальной структуры β -бора.

Свойства кристаллов в значительной степени зависят не только от химического состава, но и от совершенства их структуры. Технологические трудности получения кристаллов β -ромбоэдрического бора (β -бора) – высокая температура плавления, большая реакционная способность по отношению к различным материалам в расплавленном состоянии, высокое сродство к газовым примесям и в особенности к кислороду, низкая теплопроводность и связанные с ней трудности создания малых и устойчивых градиентов температур при плавке, обуславливают возникновение большого количества дефектов в поли- и монокристаллических образцах β -бора. Их наличие оказывает существенное влияние на свойства кристаллов β -бора. Поэтому выяснения влияния условий получения на структурное состояние и особенности роста кристаллов β -бора, приобретает определенный интерес. Эти знания могут быть использованы при выборе метода и разработке технологии получения различных структурных форм бора, в том числе и нанокристаллических.

В настоящей работе показаны особенности роста кристаллов β -бора, полученных плавкой в тиглях из нитрида бора и бестигельной электронно-лучевой зонной кристаллизацией.

При кристаллизации бора в тиглях на поверхности слитка наблюдается многообразие структурных форм, зависящее от размера тигля и условий плавки. Так, при кристаллизации в инертной атмосфере поверхность слитков получалась выпуклой, а в вакууме – вогнутой. В результате термического травления [1], для поверхности поликристаллических слитков (рис.1) характерно наличие пяти- и крупных шестиугольных кристаллов (рис.1,а), поликристаллических структур в виде впадин, выступов (рис.1,б) и ступеней роста (рис.2).

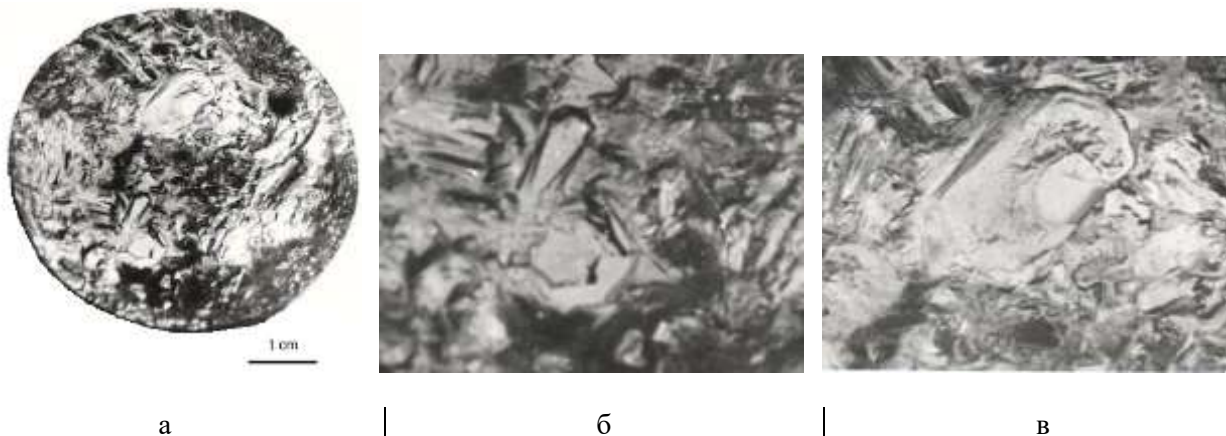
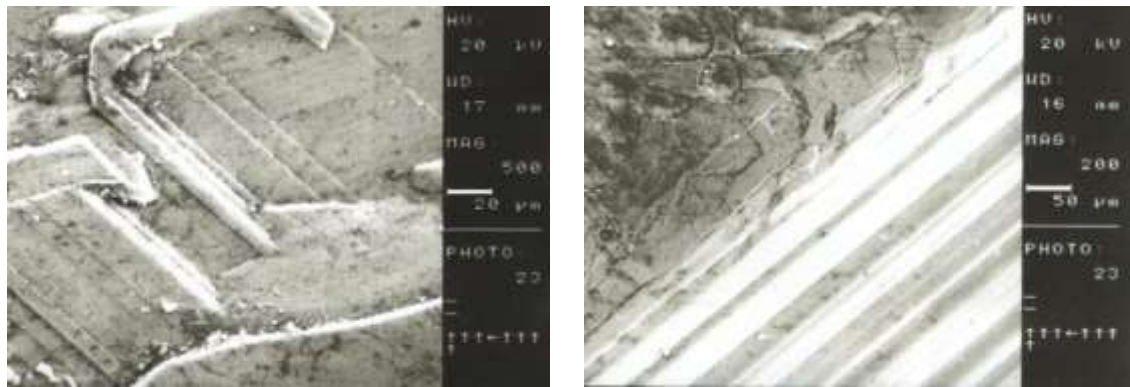


Рис. 1. Макроповерхность слитка бора при кристаллизации в тиглях нитрида бора

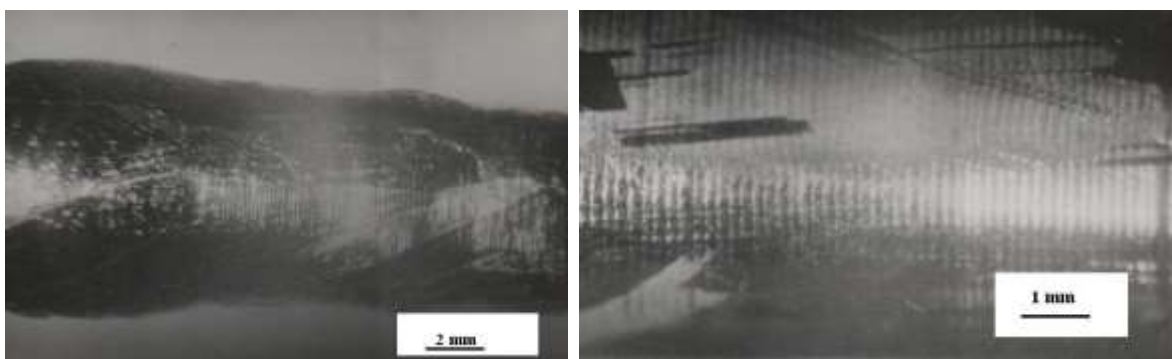


a

ბ

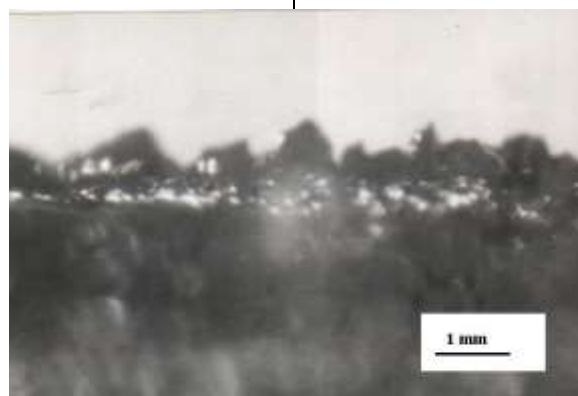
რის. 2. მიკროპოверхნობა ბორი კრისტალიზაციის დროს ნიტრიდის ბორის ტიგლებში

При электронно-лучевой бестигельной зонной плавке кристаллов β -бора, в особенности стержней диаметром >3 мм, из-за трудности достижения оптимального сочетания всех технологических параметров, получали крупнокристаллические образцы (рис.3,а) с отдельными монокристаллическими участками (рис.3,б). На поверхности таких образцов отчетливо наблюдаются следы выхода двойников, страты, обусловленные вращением кристалла и наличием в нем примесей, монокристаллические выступы в виде мелких кристаллов (рис.3,в).



a

ბ



ვ

რის. 3. მიკროპოверхნობა ზონოპლავილილი სტერჟნი β -ბორი

Из-за значительных термических напряжений, возникающих в виду низкой теплопроводности β -бора, достаточно толстые в диаметре (> 5 мм) стержни, полученные электронно-лучевой зонной плавкой, часто раскалываются. На плоскостях спайности (рис.4,а) образовавшейся при этом,

наблюдается большое количество ступеней роста и линии скольжения (рис.4,б.), а так же макро- и микродвойники, обычно характерные для структуры зонноплавленных образцов β -бора.

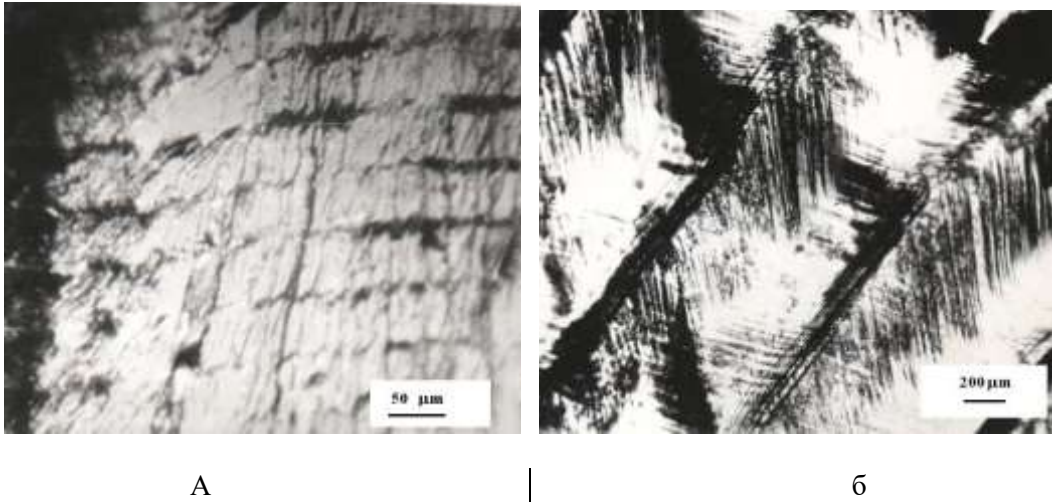


Рис. 4. Поверхность спайности β -бора после естественного раскалывания

Вышеперечисленные технологические трудности, связанные с особенностями свойств β -бора, являются причиной значительной дефектности его слитков и зонноплавленных стержней. Немаловажную роль в формировании их структуры должно играть и наличие в исходных материалах тугоплавких (выше температуры плавления бора) примесей и фаз. Они могут выступать как центры кристаллизации, вокруг которых будут формироваться другие структуры β -бора.

Вблизи границы температурного порога пластичности ($\sim 1800^\circ\text{C}$) [2], из-за возникновения больших температурных градиентов в виду низкой теплопроводности бора, деформация кристаллов β -бора сопровождается процессом двойникования. Это и является основной причиной наличия большого количества макро- и микродвойников в слитках и поликристаллических зонноплавленных стержнях β -бора.

Можно констатировать, что при естественном раскалывании поверхность образовавшего скола имеет характер металлического типа со следами пластической деформации и двойникования. После зонной плавки образцов трещина отрыва проходит через весь кристалл по ряду плоскостей спайности. Установлено, что плоскостью спайности является плоскость (0001). Она перпендикулярна фронту кристаллизации и на ней обнаружено большое количество двойников роста.

Двойникование в кристаллах β -бора, выращенных таким способом происходит по плоскостям ромбоэдра (0111) и (1101), а направлением роста кристаллов является направление $\langle 0112 \rangle$. При этом следует отметить, что наблюдаемые на рис.4,б линии не следы скольжения, а двойники.

Плотность дислокации в β -боре достаточно большая, однако в следах скольжения они обнаруживаются довольно редко. Полосчатое строение, наблюдаемое на поверхности кристалла и скола, вызвано примесями и связано с вращением затравки при зонной кристаллизации. Наблюдаемые усадка или наоборот - выступы могут свидетельствовать, что при охлаждении кристаллы подпитываются жидкостью слитка или находящийся вблизи поверхности пар завершает процесс роста.

В рассмотренных случаях, по-видимому, реализуется рост кристаллов по механизму пар-жидкость-кристалл (ПЖК). При этом могут действовать два механизма роста: (1) -однонаправленный рост, предполагающий действие осевой винтовой дислокации, как источника незарастающей ступени и (2) ПЖК - механизм, основанный на каталитическом действии подпитывания кристалла жидкой фазой, способный объяснить «одномерный» рост, а также многочисленные (морфологические, структурные и др.) особенности, наблюдаемые при кристаллизации β -бора. В случае, когда оба механизма действуют одновременно, результат определяется в решающей степени жидкой фазой.

Знание особенностей роста кристаллов β -бора указанными способами будет способствовать созданию условий для получения кристаллов β -бора с меньшим количеством дефектов.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Г.В.Цагарейшвили, К.М.Жгенти, М.Е.Антадзе, Д.Н.Цикаридзе, Ф.Н.Тавадзе. К вопросу термохимического взаимодействия кристаллического бора с рубином. Бор, получение, структура и свойства. Изд. «Мецниереба», Тбилиси, 1974, ст.59-62.
2. Г.В.Цагарейшвили, А.Г.Хведелидзе, Г.А.Бережкова, В.В.Говоров, Н.Н. Войнова. Некоторые механические свойства кристаллов β -ромбоэдрического бора. Бор, получение, структура и свойства. Изд. «Наука», М. 1974, ст.121-128.

 β -ბორის კრისტალების ზრდის თავისებურებები

მარინა ანთაძე, დომენტი გაბუნია, ოთარ ცაგარეიშვილი, ლევან ჩხარტიშვილი
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესწავლილია ბორის ნიტრიდის ტიგელში და უტიგელო ელექტრონულ სხივური დნობით მიღებული β -ბორის მონო და პოლიკრისტალების ზრდის თავისებურებები. ბორის ნიტრიდის ტიგელში გადამდნარი პოლიკრისტალური ბორის სხმულის ზედაპირზე ჩანს დნობის პირობებისა და სხმულის ზომაზე დამოკიდებული სხვადასხვა სტრუქტურული ფორმა – ექვსკუთხა და რომბული კრისტალები, ორეულების გამოსვლის კვალი და მცირე დაწახნაგებული მონოკრისტალური წანაზარდები. ზონური დნობით მიღებულ კრისტალების ღეროების ზედაპირზე შეიმჩნევა კრისტალის ზრდის საფეხურები, ხოლო ღეროების გახლეჩვის ზედაპირზე აღმოჩენილია დიდი რაოდენობით მიკრო- და მაკროორეულები და β -ბორის რეალური სტრუქტურისათვის დამახასიათებელი სტრუქტურული დეფექტები.

FEATURES OF β -BORON CRUSTALS GROWTH

Marina Antadze, Domenti Gabunia, Otar Tsagareishvili, Levan Chkhartishvili
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

There are studied the free growth of β -B single- and poly-crystals during the melting of boron in a boron nitride crucible or its electron-beam crystallization. In the process of crystallization in boron nitride crucibles, for β -B ingot surface structures it is observed a variety of forms depending on the size of the ingot and also melting conditions (vacuum or inert gas environment). As for the polycrystalline ingot surfaces, they are characterized as consisting of large hexagonal crystals and structures in form of pits and protrusions. On the surface of these samples, there are distinctly visible protrusions in the form of small single crystals, trace outputs of twins and strata encountered during the seed rotation at the crystallization. On the surfaces of cohesion, at cracking of the thick enough rods (in diameter >5 mm) due to the significant thermal stresses caused by the low thermal conductivity of β -B, there is found a large number of macro-and micro-twins and growth steps characteristic of common structure of real β -B crystals.

გიორგი ციციშვილის ხსოვნას



მიმდინარე წლის 24 ოქტომბერს სრულდება გამოჩენილი ქართველი მეცნიერისა და საზოგადო მოღვაწის, მსოფლიოში აღიარებული ქიმიკოსის, აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის დაბადების 100 წლისთავი.

გიორგი ციციშვილის იუბილე უკვე აღინიშნა რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიამ - საერთაშორისო კონფერენციის „ადსორბციის თეორიის, ფორიანობისა და ადსორბციული სელექტიურობის აქტუალური პრობლემები“ (2015 წლის 13-17 აპრილი, მოსკოვი - კლიაზმა) ერთი დღე მიეძღვნა მის ხსოვნას და პროფესორმა ა.ა.ფომკინმა წაიკითხა მოხსენება „გიორგი ვლადიმერის ძე ციციშვილის ცხოვრება და მოღვაწეობა“.

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მიერ გამოჩენილი მეცნიერის უკვდავსაყოფად დაარსებულია აკადემიკოს გიორგი ციციშვილის სახელობის პრემია ქიმიის

დარგში, მიმდინარე წლის ოქტომბერში ჩატარდება საიუბილეო სხდომები საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნულ აკადემიასა და პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში.

IN MEMORY OF GIORGI TSITSISHVILI

In October the year 2015 will mark 100 years since the birth of the prominent Georgian scientist and public figure, internationally acclaimed chemist, member of National Academy of Sciences of Georgia Giorgi Tsitsishvili. Jubilee of academician Giorgi Tsitsishvili already marked by the Russian Academy of Sciences – one day of the International Conference “Actual Problems of Theory of Adsorption, Porosity and Adsorptive Selectivity” (13-17 April 2015 year, Moscow-Klâzma) was dedicated to his memory, and Professor A.A.Fomkin read report about the life and work of Giorgi Tsitsishvili. In memory of an outstanding scientist, National Academy of Sciences of Georgia established an award named after academician Giorgi Tsitsishvili in chemistry area; in October of the current year in the Georgian National Academy of Sciences and the Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry will be held commemorative meetings.

В ПАМЯТЬ ГЕОРГИЯ ВЛАДИМИРОВИЧА ЦИЦИШВИЛИ

В октябре 2015 года исполняется 100 лет со дня рождения выдающегося грузинского учёного и общественного деятеля, всемирно признанного химика, академика Георгия Владимировича Цицишвили. Юбилей Георгия Владимировича уже отмечен Российской Академией наук – на международной конференции «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» (13-17 апреля 2015 года, Москва – Клязма) один день был посвящён его памяти, а профессор А.А.Фомкин прочитал доклад и жизни и деятельности Г.В.Цицишвили. В память о выдающемся учёном Национальная Академия наук Грузии учредила премию имени академика Георгия Цицишвили в области химии; в октябре текущего года в Национальной Академии наук Грузии и Институте физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили состоятся юбилейные заседания.

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. Chemical Abstracts-სა (ინგლისურ ენაზე) და საქართველოს რეფერატულ ჟურნალში (ქართულ და ინგლისურ ენებზე) სტატიის რეფერირებისათვის ავტორი ვალდებულია გაითვალისწინოს შინაარსობრივი რეზიუმეების მომზადება ორივე ენაზე.

სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებული საფასური უნდა იყოს გადარიცხული სსიპ საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ანგარიშზე, მიმღები ბანკი – სახელმწიფო საზინა, მიმღების დასახელება – საზინის ერთიანი ანგარიში, ბანკის კოდი – TRESGE22, მიმღების სახაზინო კოდი – 708777499, დანიშნულება – ჟურნალ “მაცნეს” ქიმიის სერიაში სტატიის გამოქვეყნების ჰონორარი. აუცილებელია მიეთითოს ავტორის გვარი ვინც იხდის თანხას.

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. For references of the article in the Chemical Abstracts (in English) and in the Georgian Abstracts Journal (in Georgian and in English) authors are obliged to foresight substantial summaries in both languages.

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. Для реферирования статьи в Chemical Abstracts (на английском языке) и Грузинском реферативном журнале (на английском и грузинском языках) авторам следует предусмотреть содержательные резюме на обоих языках.