

**მონო- და პოლივალენტური ლითონების კონდენსირებული
ფოსფატების სინთეზი, თვისებებისა და შემადგენლობის
კვლევისათვის ოპტიმალური მეთოდების შემუშავება**

მ. ავალიანი^{1,*}, გ. თოდრაძე², ე. შაფაქიძე², ვ. კვესელავა¹

¹რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიის და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო
[*avaliani21@hotmail.com](mailto:avaliani21@hotmail.com)

²ა. თვალჭრელიძის სახ. მინერალური ნედლეულის კავკასიის ინსტიტუტი
ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
თბილისი, საქართველო

მიღებულია 2019 წლის 15 სექტემბერს

ანოტაცია

ბოლო წლებში დიდი ყურადღება ექცევა კონდენსირებული ფოსფატების ანუ არაორგანული პოლიმერების მიზანმიმართულ სინთეზსა და კვლევას, რაც მნიშვნელოვანია ახალი ტექნიკის სხვადასხვა დარგის განვითარებისათვის. წინამდებარე ნაშრომში მიმოხილულია ამ ახალი კონდენსირებული ნაერთების $M^I_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ (სადაც M^I არის Ag, ხოლო M^{III} – Ga და Sc) მრავალკომპონენტური სისტემებში მაღალტემპერატურული (100 – 600 °C) სინთეზის მიმართულებით ჩატარებული კვლევები. ეს ტექნოლოგია დაფუძნებულია პოლიფოსფორმჟავათა ხსნარ-ნალღობებიდან კონდენსაციის გზით ახალი კომპოზიტების – არაორგანული ოლიგომერების, ციკლური ნაერთებისა და გრძელჯაჭვიანი პოლიმერების მიღებაზე. არა მხოლოდ სინთეზირებულია დღემდე უცნობი ორმაგი კონდენსირებული ოლიგო-, პოლი- და ციკლოფოსფატები, არამედ დადგენილია მათი სტრუქტურა და გამოკვლეულია მათი თვისებები. განსაზღვრულია მათი კრისტალიზაციის ოპტიმუმი განსაზღვრა შედგენილობის კვლევისათვის საუკეთესოდ მისადაგებული მეთოდები, შემუშავებულია ანალიზის მეთოდები. საკრისტალიზაციო პირობებისა და პროდუქტის თვისებების გაანალიზებით შესაძლებელია მიზნობრივი თვისებების მქონე ახალი არაორგანული პოლიმერების სინთეზი და მონოკრისტალების ჩამოყალიბების რეჟიმების დადგენა.

1. შესავალი

ფოსფორი დედამიწაზე იყო ჯერ კიდევ 4.5 მილიარდი წლის წინათ, როდესაც ის ლავის ოკეანეს წარმოადგენდა. არიზონას უნივერსიტეტის მკვლევართა აზრით, მილიონობით წლების განმავლობაში ფოსფორით მდიდარმა მეტეორიტების წვიმამ გაზარდა ფოსფორის რაოდენობა პლანეტაზე.

როგორც განაცხადა ცნობილმა ასტროფიზიკოსმა ჰუბერტ რივესმა თავის ნაშრომში „ყველაზე ლამაზი ამბავი მსოფლიოში“ (H. Reeves. The Most Beautiful Story in

the World. 2004): „ჩვენ ვარსკვლავთა მტვერი ვართ“. ამ მტერის ერთ-ერთი მდგენელი = ფოსფორი – თავისი ცხოველმყოფელობით უმნიშვნელოვანესია დედამიწაზე, რადგან ითვლება მთელი ეკოსისტემების სათანადო ფუნქციონირების ერთერთ ფუძემდებელ ელემენტად. ფოსფორი შეუცვლელია, როგორც ცოცხალი ორგანიზმების მაკავშირებელი საკვები ჯაჭვების მეშვეობით. ის ფაქტიურად მთელი ბიომრავალფეროვნების არსებობის დამზღვევის როლს თამაშობს.

მრავალი ექსპერტის აზრით, შესაძლოა, რომ ძალიან მალე ფოსფორი გახდეს უფრო ძვირადღირებული, ვიდრე ოქრო, ვერცხლი ან ურანი.

ფოსფორი თამაშობს მნიშვნელოვან როლს ცოცხალი არსებების ბიოლოგიაში. იგი ქმნის დნმ-ისა და რნმ-ის „ხერხემალს“, რომელიც დაკავშირებულია გრძელჯაჭვიან მოლეკულურ და გენეტიკურ ბაზებთან. ფოსფორი ასევე მნიშვნელოვანია მეტაბოლიზმისათვის. შეიძლება ითქვას, რომ ფოსფორი – ეს არის სიცოცხლის არქიტექტურის ნაწილი: ფოსფორი შედის უჯრედის კედლების ფოსფოლიპიდურ კომპონენტებში, ძვლებისა და კბილების შემადგენლობაში.

უკანასკნელ ხანებში გაერო და საერთაშორისო სამეცნიერო საზოგადოებები პროგნოზირებენ, რომ დედამიწაზე არსებული ფოსფორის ნაკლებობა დაახლოებით 100 – 130 წლის შემდეგ გლობალურ შიმშილს გამოიწვევს. ისინი დასძენენ : „იმის გამო, რომ ფოსფორი უმნიშვნელოვანესია სიცოცხლის არსებობისთვის, აუცილებელია კაცობრიობამ ისწავლოს მისი შენახვა და უკეთესად გადამუშავება“.

სწორედ ფოსფორშემცველი ნაერთების გადამუშავებას და ახალი ნაერთების სინთეზს ეძღვნება წინამდებარე სამუშაო, უფრო კონკრეტულად, არაორგანული პოლიმერების კლასის წარმომადგენლების – ერთ- და სამვალენტიანი ლითონების შემცველი ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატების მიღებას, მათი შედგენილობის დადგენას ანალიზის ოპტიმალური მეთოდიკების შემუშავებით.

თანამედროვე მსოფლიოს სამეცნიერო წრეებში დიდი ყურადღება ეთმობა არაორგანული პოლიმერების მიზანმიმართულ სინთეზს, აგებულების დადგენასა და თვისებების შესწავლას [1 – 4]. კონდენსირებულ ნაერთთა თვისებებს რაც შეეხება, უნდა აღინიშნოს, რომ საკმაოდ მაღალი კატალიზური აქტივობა ახასიათებს ვანადიუმის ფოსფატებს, რომლებიც ანალოგიურად გალიუმის ფოსფატებისა, გამოიყენება ორგანული სინთეზის რეაქციებში. ევროპიუმის კონდენსირებული ფოსფატები პერსპექტიულია როგორც ფოტო- და კათოდლუმინესცენტური მასალები, ხოლო სკანდიუმის ფოსფატების საფუძველზე მიღებულია იზოტოპების დასაფიქსირებელი მატრიცები, მაღალტემპერატურული შემკვრელი მასალები, ზეგამტარები. იშვიათი ელემენტების ბაზაზე შექმნილი ფოსფორშემცველი ლუმინოფორები ფრიად საინტერესოა ახალი ტექნიკის დარგებისათვის. ზოგიერთი ეს ნაერთი ნაწარმასაღადაც კი მოიაზრება [4 - 6]. პოლიფოსფატებში ფოსფორის მაღალი შემცველობისა და მათი თერმომედეგობის გათვალისწინებით ისინი გამოიყენება როგორც საბაზისო შემადგენელი კომპონენტი ფოსფორული მინების წამოებისას. ლუმინესცენციის ჩაქრობის დაბალი კონცენტრაციული მაჩვენებელი და მაღალი კვანტური გამოსავალი განსაზღვრავს მაღალკონდენსირებული ულტრაფოსფატების, ასევე Nd-ისა და ტუტე ლითონების ორმაგი პოლიფოსფატების გამოყენებას კვანტურ ელექტრონიკაში, კერძოდ, მინიატურული ლაზერული მოწყობილობების დასამზადებლად [3, 7 - 11], რაც უდავოდ გამართლებულია ეკოლოგიური თვალსაზრისითაც.

კონდენსირებული ფოსფატების ქიმიის სწრაფი განვითარება ბოლო ათწლეულებში განპირობებულია არაორგანული პოლიმერებისადმი, როგორც ნაერთთა

ახალი კლასისადმი, დიდი ინტერესით და კვლევის პროგრესული მეთოდების დანერგვით, აგრეთვე, კრისტალოქიმიის დარგში უახლესი მიღწევებით.

უკანასკნელ ხანებში ერთ- და სამვალენტური ლითონების დღემდე უცნობი კონდენსირებული ნაერთების მიღების ექსპერიმენტები ტარდებოდა ი. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში. მ. ავალიანის ხელმძღვანელობით ჩამოყალიბებული სამეცნიერო ჯგუფის კვლევის საგანს სწორედ კონდენსირებული ფოსფატების სინთეზის პირობების დეტალური შესწავლა წარმოადგენდა. კვლევებმა შედეგი გამოიღო და საერთაშორისო დონის მეცნიერთა ყურადღებას მიიპყრო. პირველად მსოფლიოში მოხდა ფრიად საინტერესო და უნიკალური თვისებების მქონე სხვადასხვა არაორგანული პოლიმერის – მაგალითად, გალიუმის, ალუმინისა და, ზოგიერთ შემთხვევაში, ინდიუმის ტუტე ლითონის ზოგიერთი ორმაგი ფოსფატების სინთეზი და კვლევა [3, 7 – 14].

ინტერესი ამ ტიპის ნაერთების მიმართ განპირობებულია მათი გამოყენების ფართო შესაძლებლობებით. კვლევებით დადგენილია, აგრეთვე, რომ ციკლურ ორმაგ კონდენსირებულ ნაერთებს აქვთ სტრუქტურულად საკმაოდ დიდი – $5.2 \text{ \AA}$ დიამეტრის ღრუები, რომლებიც მათი დაბალმოლეკულური გაზების დსმყოფ ადსორბენტად გამოყენების კარგ შესაძლებლობას იძლევიან [14, 15]. ფოსფატები გამოიყენება აგრეთვე მედიკამენტების სახით და კბილების მაცემენტებელ მასალებად მედიცინაში [16 – 20].

წინამდებარე ნაშრომი ფუნდამენტური კვლევების სფეროს მიეკუთვნება. იგი დაფუძნებულია $M^{II}_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ მრავალკომპონენტური სისტემებში ახალი კონდენსირებული ნაერთების – არაორგანული პოლიმერების მიღებაზე მაღალტემპერატურული ($100 - 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$) სინთეზით. ტექნოლოგია ემყარება პოლიფოსფორმჟავათა ხსნარ-ნალღობებიდან კონდენსაციის გზით დღემდე უცნობი ფორმების – არაორგანული ოლიგომერების, ციკლური ნაერთების ან გრძელჯაჭვიანი პოლიმერული ნაერთების მიღებას.

კვლევის მიზანს შეადგენს ერთ- და სამვალენტური ლითონების შემცველი არაორგანული პოლიმერების – კონდენსირებული ფოსფატების მიღება და მათი შედგენილობის კვლევისათვის ანალიზის ოპტიმალური მეთოდების დადგენა და შესაძლების შემთხვევაში შერჩევა.

კონდენსირებული ფოსფატების სინთეზი და ფუნდამენტური შესწავლა განხორციელებულია ექსპერიმენტების მთელ სერიათა საფუძველზე. დაგროვილია მნიშვნელოვანი სამეცნიერო გამოცდილება პერსპექტიული ორმაგი კონდენსირებული ოლიგო-, პოლი- და ციკლოფოსფატების სინთეზის, მათი აგებულების დადგენისა და თვისებების შესწავლის სფეროში. მიზნად დასახული იყო დღემდე უცნობი, ერთ- და სამვალენტური ლითონების ორმაგი კონდენსირებული ნაერთების მიღება მრავალკომპონენტური სისტემების $M^{II}_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ კვლევისას ტემპერატურულ ინტერვალში $330 - 340 \text{ }^{\circ}\text{C}$, სადაც M^I არის Ag, ხოლო $M^{III} - Ga$ და Sc.

პრობლემის კვლევის წინაისტორია ასეთია. პოლივალენტური ლითონების კონდენსირებული ფოსფატების სინთეზსა და კვლევას თავდაპირველად საფუძველი ჩაეყარა გერმანიაში ბერლინის ქიმიის ცენტრალურ ინსტიტუტში და ჰალეს კვლევით ცენტრში (დოქტორები ტილო და გრუნცე) და პარალელურად ყოფილ საბჭოთა კავშირში მოსკოვის ნ. კურნაკოვის სახ. ზოგადი და არაორგანული ქიმიის ინსტიტუტში (აკად. ი. ტანანაევის მკვლევართა ჯგუფი) [2 – 6], ასევე საფრანგეთის უნივერსიტეტებსა და კვლევით ინსტიტუტებში [3, 7 – 9].

ბოლო ათწლეულის მანძილზე ახალი – დღემდე უცნობი ერთ- და სამვალენტიანი ლითონების კონდენსირებული ნაერთების მიღების ექსპერიმენტები ტარდებოდა ი. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში. აქ ჩამოყალიბებული ჯგუფის კვლევის საგანს სწორედ კონდენსირებული ფოსფატების სინთეზის პირობების დეტალური შესწავლა წარმოადგენდა. თუმცა, შესწავლილი იქნა არასრულად – მხოლოდ გარკვეულ ტემპერატურულ ინტერვალში.

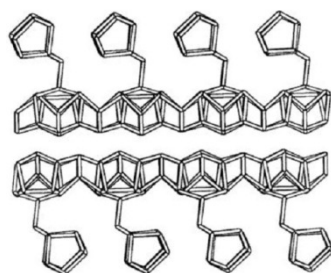
წინამდებარე სამუშაოს სიახლე მდგომარეობს არსებული ხარვეზის გამოსწორებაში, კონკრეტულად კი სისტემის $M_2O-M^{III}_2O_3-P_2O_5-H_2O$ კვლევა ტემპერატურულ ინტერვალში 100 – 600 °C ახალი კონდენსირებული ნაერთების მიღების მიზნით და ამ ნაერთების აგებულების დადგენა ქიმიური და რენტგენოფაზური ანალიზების დახმარებით.

გარდა ამისა, კვლევის არსებული მეთოდიკების ურთიერთშედარებით შერჩეულია კონდენსირებულ ნაერთებში ფოსფორის, ერთ- და სამვალენტიანი ლითონების განსაზღვრის ოპტიმალური მეთოდიკები. დამუშავებულია საკითხზე არსებული როგორც ბეჭდვითი სამეცნიერო ლიტერატურის მონაცემები, ასევე – ინტერნეტით მოძიებული უახლესი სამეცნიერო პუბლიკაციები.

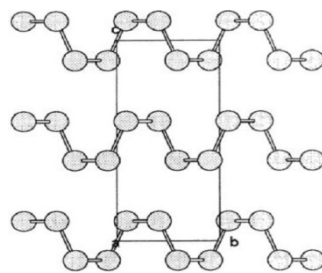
2. ფოსფორის, მისი ალოტროპული სახეობებისა და ძირითადი ნაერთების შესახებ თანამედროვე შეხედულების მოკლე მიმოხილვა

ბუნებაში ფოსფორი არ არსებობს თავისუფალ მდგომარეობაში. ფოსფორი სხვადასხვა კომბინაციის სახით ხშირად გვხვდება მცენარეული და ცხოველური წარმოშობის ნაერთებში. ის ასევე გვხვდება ფოსფატების სახით, როგორიცაა აპატიტის (კალციუმის ფოსფატის ფორმა) მთიანი ქანების ფორმირები, რომელთა დიდი საზადოები მოიპოვება ამერიკის შეერთებულ შტატებში (ტენესისა და ფლორიდის შტატები), ზოგიერთ ადგილას ჩრდილოეთ აფრიკაში და წყნარი ოკეანის კუნძულებზე.

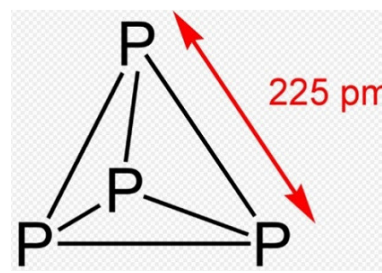
ფოსფორის ალოტროპული სახეობებია წითელი, შავი და თეთრი ფოსფორი. მათი აგებულებები მოცემულია სურათებზე 1 – 3 [1, 2].



სურათი 1. P-P ბმები წითელ ფოსფორში.



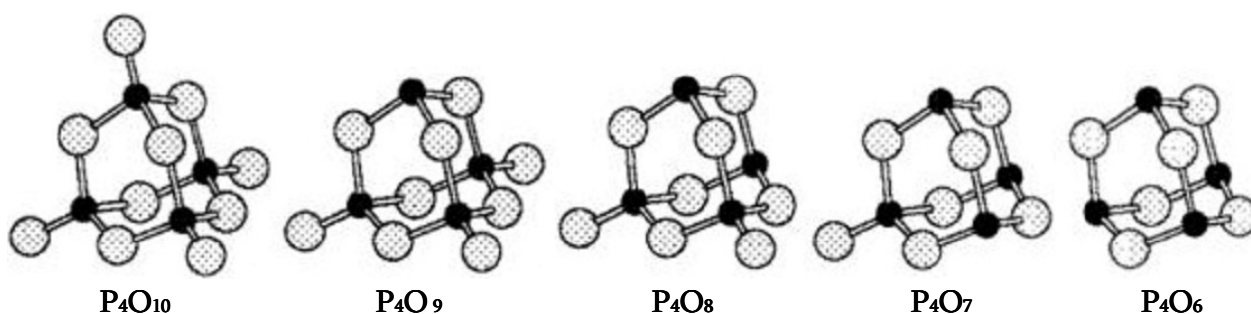
სურათი 2. შავი ფოსფორის ორთორომბული ფორმა.



სურათი 3. თეთრი ფოსფორის ტეტრაედრული კონფიგურაცია.

არსებობს იისფერი ფოსფორიც. ფოსფორის ყველა ზემოთ მოტანილი ფორმა მყარია, გაზური ფოსფორი არსებობს დიფოსფორის სახით ანდა – ატომურ მდგომარეობაში.

მოკლედ დავახასიათოთ ფოსფორის ჟანგბადური ნაერთები და მათი აგებულება. ფოსფორის ხუთი ოქსიდის ფორმულა და აგებულება მოცემულია სურათზე 4.



სურათი 4. ფოსფორის ოქსიდების აგებულება.

ფოსფორის(III) ოქსიდი, P_4O_6 (ტეტრაფოსფორ ჰექსოქსიდი) და ფოსფორის(V) ოქსიდი, P_4O_{10} (ტეტრაფოსფორ დეკოქსიდი) წარმოადგენენ ფოსფორის ოქსიმჟავების ანჰიდრიდებს. ისინი ადვილად შედიან რეაქციაში წყალთან. P_4O_{10} კარგი წყალწარმთმევი აგენტია. მას შეუძლია წყალი წაართვას აზოტმჟავას HNO_3 .

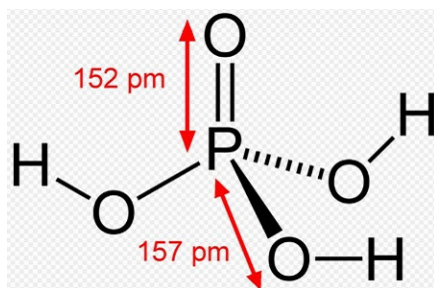
P_4O_6 -ის სტრუქტურა მსგავსია P_4 ტეტრაედრული კონფიგურაციისა, სადაც ყოველი P-P ბმა მყარდება ჟანგბადის მეშვეობით. აგრეთვე აღსანიშნავია, რომ P_4O_{10} -ის აღნაგობა მსგავსია P_4O_6 -ის აღნაგობისა. განსხვავება მხოლოდ იმაშია, რომ ფოსფორის ყოველი ატომი დამატებითი ორმაგი ბმით უშუალოდ უკავშირდება ჟანგბადის ატომს.

ცხრილი 1. ფოსფორის მჟავები.

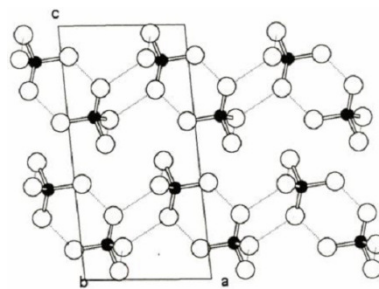
დაჟანგულობის ხარისხი	ფორმულა	დასახელება	მჟავური პროტონი	ნაერთები
+ 1	H_3PO_2	ჰიპო-ფოსფოროვანი მჟავა	1	საშუალო და მჟავა მარილები
+ 3	H_3PO_3	ფოსფოროვანი მჟავა	2	მარილები
+ 5	$(HPO_3)_n$	მეტაფოსფორ-მჟავა	n	მარილები ($n = 3, 4$)
+ 5	$H_5P_3O_{10}$	ტრიფოსფორ-მჟავა	3	საშუალო და მჟავა მარილები (ტრიფოსფატები)
+ 5	$H_4P_2O_7$	ჰიპოფოსფორ-მჟავა	4	საშუალო და მჟავა მარილები (დიფოსფატები)
+ 5	H_3PO_4	ფოსფორ-მჟავა	3	საშუალო და მჟავა მარილები

ფოსფორის ოქსიმჟავები შეიცავენ მჟავურ პროტონებს, რომლებიც უკავშირდებიან ჟანგბადს და არამჟავურ წყალბადის ატომებს, რომლებიც პირდაპირ უკავშირდებიან ფოსფორის ატომს. ფოსფორი წარმოქმნის სხვადასხვა ოქსიმჟავებს, რომელთაგან უმნიშვნელოვანესია სამი: ჰიპოფოსფოროვანი მჟავა, ფოსფოროვანი მჟავა და ორთო-ფოსფორმჟავა (იხ. ცხრილი 1).

ორთოფოსფორმჟავას აგებულება მოტანილია სურათებზე 5 და 6.



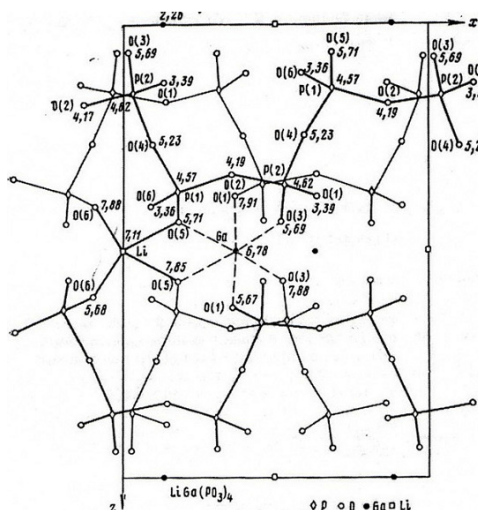
სურათი 5. ორთოფოსფორ-
მჟავას სივრცული აგებულება.



სურათი 6. ორთოფოსფორ-
მჟავას სქემატური აგებულება
a b c სიბრტყეზე.

3. კონდენსირებული ფოსფატები და მათი სინთეზი ფოსფორმჟავის ხსნარ-ნალღობებიდან

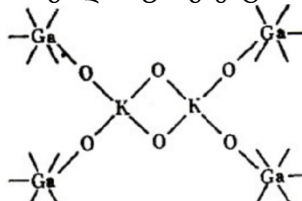
ფოსფორს და მის ნაერთებს აქვთ პოლიმერიზაციის / კონდენსაციის უნარი, ზოგიერთი მკვლევარი ბევრ ანალოგიას ხედავს ფოსფორს, ნახშირბადასა და სილიციუმს შორის, მათი ნაერთების მკვეთრად გამოხატული კონდენსაციის / პოლიმერიზაციის უნარის გამო [1 – 5].



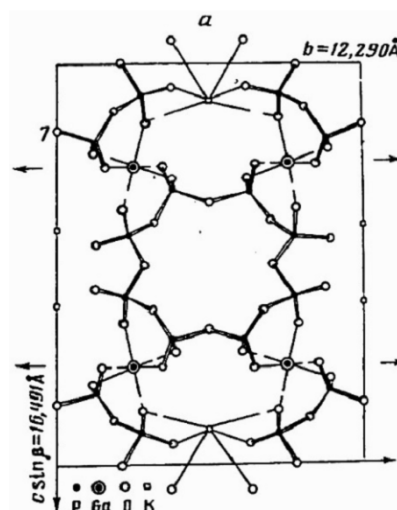
სურათი 7. ლითიუმ-გალიუმის
გრძელჯაჭვიანი პოლიფოსფატის
სტრუქტურა x ღერძის გასწვრივ.



სურათი 8. ლითიუმ-
გალიუმის
გრძელჯაჭვიანი
პოლიფოსფატის
სტრუქტურის
ელემენტარული
რგოლის ფრაგმენტი.



სურათი 9. კალიუმ-
გალიუმის ორმაგი
ციკლოქტაფოსფატის
სტრუქტურის
ელემენტარული
რგოლის ფრაგმენტი.



სურათი 10. კალიუმ-გალიუმის
ორმაგი ციკლოქტაფოსფატის
სტრუქტურა x ღერძის გასწვრივ.

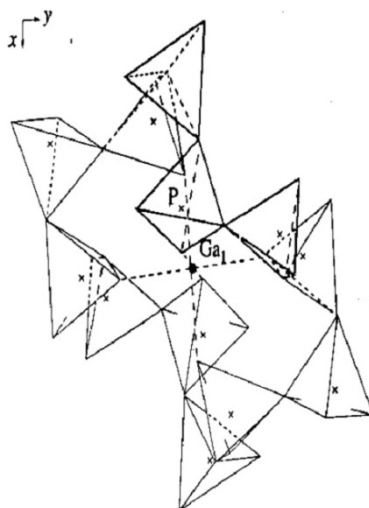
კონდენსირებული ფოსფატების შესახებ ინფორმაციის პირველწყაროდ მიჩნეულია ბერცელიუსი [1]. მის შემდეგ დროის საკმაოდ დიდი პერიოდი გავიდა, სანამ ნაერთთა ამ კლასის მიმართ ინტერესი გააქტიურდებოდა. ეს ინტერესი მე-20 საუკუნის 90-იანი წლებისათვის უფრო თვალსაჩინო გახდა. 21-ე საუკუნის ბოლო ათწლეულში კი კონდენსირებულმა ნაერთებმა, როგორც არაორგანულმა პოლიმერებმა, მრავალი ქვეყნის მეცნიერთა კიდევ უფრო მეტი ყურადღება მიიპყრო, რასაც მოწმობს მათი სამეცნიერო პუბლიკაციები. აქვე უნდა ითქვას, რომ შედარებით ნაკლებად არის

შესწავლილი მრავალვალენტიანი ლითონების კონდენსირებული ფოსფატები. კიდევ უფრო მწირია მათი სინთეზისა და კვლევის შესახებ დასაბუთებული მონაცემები. თუმცა, საკმაოდ ფართოდაა გაშუქებული ზოგადად ფოსფატების გამოყენების სფეროები [2 – 7, 12 – 15, 21].

როგორც ზემოთ აღინიშნა, უკანასკნელი ათწლეულის მანძილზე ახალი – დღემდე უცნობი ერთ- და მრავალვალენტიანი ლითონების კონდენსირებული ნაერთების მიღების ექსპერიმენტები ტარდებოდა ი. ჯავახიშვილის სახ. სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში. კვლევებმა შედეგი გამოიღო და საერთაშორისო დონის მეცნიერთა აღიარება მოიპოვა, რაზეც მეტყველებს მათი ციტირებები სინთეზირებულ ციკლურ და პოლიმერულ ნაერთებზე [1, 2, 15 – 19]. აღსანიშნავია ფრიად საინტერესო და უნიკალური თვისებების მქონე ლითიუმ-გალიუმის გრძელჯაჭვიანი პოლიფოსფატისა და კალიუმ-გალიუმის ციკლოოქტაფოსფატის სინთეზი და კვლევა. შესწავლილია მათი შესაბამისი სტრუქტურები (იხ. **სურათები 7 – 10**).

ქართველი მეცნიერების მიერ ი. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტში სინთეზირებული კალიუმ-გალიუმის ორმაგი ციკლოოქტაფოსფატის შესახებ მონაცემები და სტრუქტურის აღწერა შესულია ამერიკის შეერთებული შტატების NASA-ის მონაცემთა ბაზაში, ამ ნაერთის უნიკალურობის და საინტერესო თვისებების გამო.

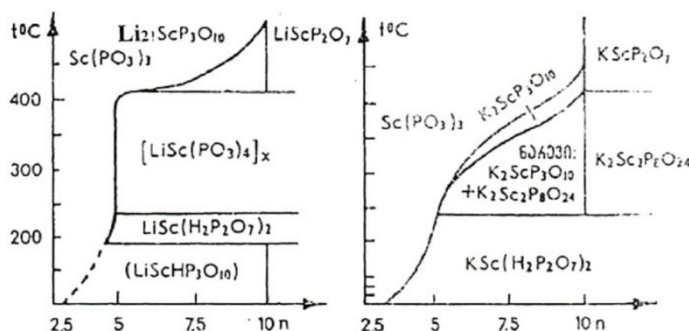
ინტერესი ამ ტიპის ციკლური თუ გრძელჯაჭვიანი ნაერთების მიმართ განპირობებულია მათი გამოყენების ფართო შესაძლებლობებით. კვლევებით დადგენილი იქნა აგრეთვე, რომ ციკლურ ორმაგ კონდენსირებულ ნაერთებს აქვთ სტრუქტურულად საკმაოდ დიდი, $5.2 \text{ \AA}$ დიამეტრის, ღრუები, რომლებიც მათი ადსორბენტად გამოყენების კარგ შესაძლებლობას იძლევა დაბალმოლეკულური გაზების დასაყოფად [8 – 11, 14, 17, 21]. მსგავსი არაორგანული ორმაგი ციკლური ნაერთი საერთოდ არ ყოფილა ადრე სინთეზირებული.



სურათი 11. ცეზიუმ-გალიუმის ორმაგი ციკლო-
დოდეკაფოსფატის სტრუქტურა x y სიბრტყეზე.

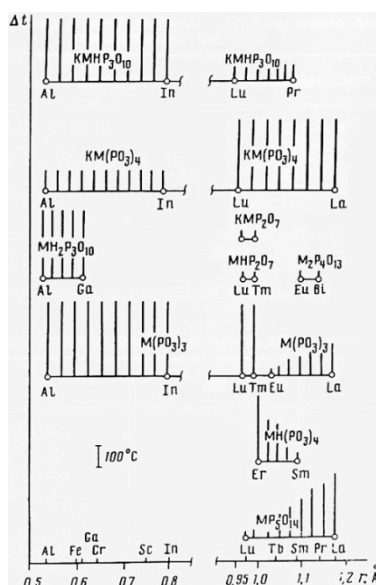
სინთეზირებულია, აგრეთვე, ორმაგი ციკლოდოდეკაფოსფატებიც, თუმცა, მონაცემები მათზე ძალიან მცირეა, ასეთი ტიპის ნაერთთა იშვიათობის გამო. მხოლოდ

ვანადიუმისა და გალიუმის ორმაგი ციკლოდოდეკაფოსფატები არის ცნობილი [1, 2, 21 – 23]. მ. ავალიანის მიერ თანაავტორებთან ერთად შესწავლილი იქნა ცეზიუმ-გალიუმის შემცველი სისტემა სხვადასხვა ტემპერატურულ ინტერვალში და შრომებში [11, 22 – 24] დაფიქსირებულია ცეზიუმ-გალიუმის ორმაგი ციკლოდოდეკაფოსფატის სინთეზისა და სტრუქტურის (სურათი 11) შესახებ ინფორმაცია.



სურათი 12. სკანდიუმისა და ტუტე ლითონის შემცველი სისტემების კვლევისას 100 – 500 °C ტემპერატურულ ინტერვალში მიღებული არაორგანული პოლიმერები.

ზემოთ აღნიშნულ ინსტიტუტში მიღებულია სხვადასხვა არაორგანული პოლიმერი ერთ- და სამვალენტიანი ლითონების კომბინაციით. მაგალითისთვის მოვიტანთ სკანდიუმისა და ტუტე ლითონის ორმაგი ფოსფატის სინთეზისა და კვლევის შედეგებს სქემის სახით (სურათი 12). აბსცისთა ღერძზე დატანილია საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობა $n = M_2O / Sc_2O_3$, ხოლო ორდინატთა ღერძზე – სინთეზის ტემპერატურა. სურათიდან ჩანს, თუ რომელ ტემპერატურაზე და რა საწყისი თანაფარდობებისას არის სინთეზირებული ორმაგი მჟავა ტრიფოსფატები $M^I ScHP_3O_{10}$, ორმაგი მჟავა დიფოსფატები $MSc(H_2P_2O_7)_2$, ციკლოქტაფოსფატი $M^I_2ScP_8O_{24}$ და პოლიფოსფატი $(MSc(PO_3)_4)_x$.



სურათი 13. კონდენსირებული ფოსფატების აგებულების დამოკიდებულება ნაერთებში შემავალი ლითონის იონურ რადიუსზე.

სხვადასხვა მკვლევარების მიერ მიღებული ერთ- და სამვალენტური ლითონების ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატების აგებულების დამოკიდებულება იონურ რადიუსზე სქემატურად იხ. **სურათზე 13**. შრომებში [1, 2, 10, 24 – 26] გაკეთებულია დასკვნა, რომ რაც მეტია იონური რადიუსი და სინთეზის ტემპერატურა, მით მეტია დიდი ციკლების ან გრძელჯაჭვიანი პოლიმერული ნაერთების წარმოქმნის ალბათობა.

საინტერესოა გაირკვეს, თუ რატომ არის ესოდენ პერსპექტიული კონდენსირებული ფოსფატები ანუ არაორგანული პოლიმერები? უპირველესად, როგორც ზემოთ იყო აღნიშნული, ეს გამოიხატება მათი გამოყენების ფართო შესაძლებლობებში ფოტო- და კათოდლუმინესცენტურ მასალებად, მაღალეფექტურ, ეკოლოგიურად სუფთა კატალიზატორებად, მაცემენტებელ და შემკვრელ აგენტებად. პოლიფოსფატებში ფოსფორის მაღალი შემცველობის და მათი თერმომედეგობის გათვალისწინებით ისინი გამოიყენება, როგორც საბაზო კომპონენტები ფოსფორული მინების წარმოებისას. მაღალი კვანტური გამოსავალი განსაზღვრავს ულტრაფოსფატებისა და ორმაგი პოლიფოსფატების გამოყენებას კვანტურ ელექტრონიკაში, რაც სავსებით გამართლებულია ეკოლოგიური თვალსაზრისითაც. უნიკალური არაორგანული პოლიმერები – კონდენსირებული ფოსფატები – გამოიყენება კვების მრეწველობაში, სარეცხი საშუალებების წარმოებისას და ა.შ.

მრავალი კონდენსირებული ფოსფატი უნიკალური და საინტერესო თვისებებით გამოირჩევა სწორედ იმის გამო, რომ ისინი მიეკუთვნებიან არაორგანული პოლიმერების კლასს, რომელთაც განსაკუთრებულად მდიდარი და რთული ქიმიური ბუნება აქვთ და საინტერესო თვისებების მრავალფეროვანი ერთობლიობა ახასიათებთ, რაც განაპირობებს მათი გამოყენების კიდევ უფრო დიდ პერსპექტივებს სამომავლოდ.

სინთეზირებული სამვალენტური ლითონის ორმაგი კონდენსირებული ნაერთების გამოცდისას კატალიზურ აქტიურობაზე დადგინდა, რომ ისინი აქტიურობით აღემატებიან ცეოლიტურ კატალიზატორს. ზოგი მათგანი საუკეთესო კატალიზატორია ოლეფინური ნახშირწყალბადების მიღებისას. ამ ნაერთებს გააჩნიათ სტრუქტურულად დიდი ღრუები, რაც მათი ადსორბენტად გამოყენების კარგ შესაძლებლობას იძლევა დაბალმოლეკულური გაზების დასაყოფად, ამასთანავე ფრიად გამართლებულია მათი გამოყენება ნანოტექნოლოგიებისა და ახალი მიდგომების განვითარების ჭრილში [5, 6]. ფოსფატები გამოიყენება აგრეთვე მედიკამენტების სახით და კბილების მაცემენტებელ მასალებად მედიცინაში [13, 16, 19, 20].

უნდა აღინიშნოს, რომ საკმაოდ მაღალი კატალიზური აქტიურობა ახასიათებთ ვანადიუმის ფოსფატებს, რომლებიც, ანალოგიურად გალიუმის ფოსფატებისა, გამოიყენება ორგანული სინთეზის რეაქციებში. ევროპიუმის კონდენსირებული ფოსფატები პერსპექტიულია როგორც ფოტო- და კათოდლუმინესცენტური მასალები, ხოლო სკანდიუმის ფოსფატების საფუძველზე მიღებულია იზოტოპების დასაფიქსირებელი მატრიცები, მაღალტემპერატურული შემკვრელი მასალები, ზეგამტარები, იშვიათი ელემენტების ბაზაზე შექმნილი ფოსფორშემცველი ლუმინოფორები ფრიად საინტერესოა ახალი ტექნიკის დარგებისათვის. საკმაოდ ბევრი ასეთი ნაერთი ნაწარმასადაც მოიაზრება [5, 6, 11 – 15]. ლუმინესცენციის ჩაქრობის დაბალი კონცენტრაციული მაჩვენებელი და მაღალი კვანტური გამოსავალი განსაზღვრავს მაღალკონდენსირებული ულტრაფოსფატების, ასევე Nd-ისა და ტუტე ლითონების ორმაგი პოლიფოსფატების გამოყენებას კვანტურ ელექტრონიკაში, კერძოდ, მინიატურული ლაზერული დანადგარების დასამზადებლად, რაც უდავოდ გამართლებულია ეკოლოგიური თვალსაზრისითაც.

ზემოთ მოტანილი ლიტერატურის მიმოხილვიდან გამომდინარე, შეიძლება ითქვას, რომ კონდენსირებული ფოსფატები მეტად საინტერესო არაორგანული პოლიმერების კლასია, რომელთაც უნიკალური და რთული ქიმიური ბუნება აქვთ. ამასთან ერთად, მათ ისეთი თვისებების სპექტრი ახასიათებთ, რომელთა გათვალისწინებითაც მათი გამოყენების ფართო პერსპექტივები უდავოა. ამას ამტკიცებს მსოფლიოს მეცნიერთა დიდი ინტერესი ასეთი ნაერთების სინთეზის და მათი გამოყენებადობის გზების ძიების მიმართ.

4. სინთეზირებულ კონდენსირებულ ნაერთთა შედგენილობაში შემავალი სამვალენტური ლითონების განსაზღვრის ძირითადი მეთოდები

სამეცნიერო ლიტერატურაში მონაცემები კონდენსირებულ ნაერთთა შედგენილობაში შემავალი სამვალენტური ლითონების განსაზღვრის ძირითადი ხერხების შესახებ არც თუ მრავალფეროვანია. შეიძლება აღინიშნოს ლ. კომისაროვას მონოგრაფია, მ.-ტ. ავერბუხ-პუშოს და ა. დიურიფის შრომები, რომლებშიც მხოლოდ ზოგადი, მწირი ინფორმაციაა მოტანილი [1, 2, 17, 18]. დეტალურად განვიხილეთ ვრცელი შრომები [26, 29], რომლებშიც აღწერილია კონდენსირებულ ფოსფატებში კონკრეტულად გალიუმის, ინდიუმისა და სკანდიუმის გრავიმეტრულად განსაზღვრის მეთოდიკა. ცხრილში 2 მოტანილია სკანდიუმის განსაზღვრის გრავიმეტრული მეთოდების ნეგატიური მხარეები [23, 27].

ცხრილი 2. სკანდიუმის განსაზღვრის გრავიმეტრული მეთოდები.

მეთოდი	ნეგატიური მხარეები
ჰიდროქსიდის სახით დალექვა	ნალექი ოქსიდამდე Sc_2O_3 უნდა იყოს გამომწვარი
თიოსულფატის გამოყენება	ძნელია სკანდიუმის გამოყოფა; რჩება გოგირდი
სილიკატურ-ფტორიდულ-წყალბადური	ძნელია სკანდიუმის გამოყოფა; რჩება SiF_6^{2-}
ტარტრატული ფუძე-მეთოდი	ნალექი ოქსიდამდე Sc_2O_3 უნდა იყოს გამომწვარი; აქვს მაღალი წონითი ფაქტორი
ოქსალატების დალექვა	არარაოდენობრივი მეთოდია
დალექვა პირიდინის ბუფერით	ნალექი ოქსიდამდე Sc_2O_3 უნდა იყოს გამომწვარი

ლიტერატურული მონაცემების სკრუპულოზური გაანალიზების შედეგად დავასკვნით, რომ ყველაზე უპრიანი იქნებოდა სამვალენტური ლითონების განსაზღვრა ოქსიქინოლინის გრავიმეტრული მეთოდით [23, 27, 28]. ცხრილში 3 ასახულია სხვადასხვა ფაქტორის გავლენა ნალექის შედგენილობაზე და ანალიზის სიზუსტეზე. ეს ფაქტორებია: ბუფერის ოდენობა, აღებული წონაკის მასა, დამლექვის pH-ის გავლენა, საკვლევი ხსნარის pH დალექვამდე, ხსნარის pH-ის გავლენა გამოლექვის შემდეგ, ნალექის დაყოვნების დრო და სხვა.

ცხრილი 3. სხვადასხვა ფაქტორის გავლენა ნალექის შედგენილობასა და ანალიზის სიზუსტეზე.

ექსპერიმენტის #	წონაკი, გ	ოქსიდის ოდენობა, მლ	ბუფერის რაოდენობა, მლ NH_4OH CH_3COOH	ნალექის რაოდენობა, გ	pH დალექვამდე	pH დალექვის შემდეგ	სკანდოუმის თეორიული რაოდენობა: Sc, გ ან Sc_2O_3 , %	გამოსავალი: Sc, გ ან Sc_2O_3 , %	შენიშვნა – სხვა ფაქტორების გავლენა
1	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 0.2018	5.0	NH_4OH CH_3COOH 15 30	0.0585	6.0	9.0	Sc 0.0044	Sc 0.0042	ცხელი ხსნარის გაფილტვრა
2	–	6.0	15 30	0.0609	6.0	8.0	–	Sc 0.0044	ხსნარის გაფილტვრა დალექვიდან 30 წთ შემდეგ
3	–	8.0	15 30	0.0567	6.0	8.5	–	Sc 0.0041	გაფილტვრა დალექვის შემდეგ; ცხელ წყალში ხსნადობა მეტია – შედეგი დაქვეითებულია
4	–	8.2	20 30	0.0757	6.0	8.0	–	Sc 0.0054	გაფილტვრა დალექვიდან 2.5 სთ შემდეგ; მატება, გამოწვეული ოქსიდის კრისტალიზაციით
5	–	9.0	15 30	0.0646	6.0	8.0	–	Sc 0.0046	ხსნარის გაფილტვრა დალექვიდან 15 – 20 წთ შემდეგ
6	–	10.0	20 30	0.0649	6.0	8.2	–	Sc 0.0046	
7	–	10.0	20 30	0.0649	6.0	8.2	–	Sc 0.0046	
8	$\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 0.2960	10.0	26 30	0.0985	1.2	8.5	Sc_2O_3 24.56	Sc_2O_3 24.60	დიდი რაოდენობით იქნა აღებული ბუფერი: pH=1 ($t_{\text{სინთ.}}=255^\circ\text{C}$)
9	«	8.0	25 30	0.1000	1.2	8.5	Sc_2O_3 24.56	Sc_2O_3 25.00	
10	$\text{Na}_3\text{ScP}_8\text{O}_{23}$ 0.1613	3.5	15 30	0.0142	6.0	8.5	Sc_2O_3 5.20	Sc_2O_3 3.60	არასრული დალექვა ოქსიდის სიმცირის გამო ($t_{\text{სინთ.}}=410^\circ\text{C}$)
11	0.1613	4.5	15 30	0.0180	6.0	8.5	–	Sc_2O_3 4.10	გაფილტვრა დალექვიდან 3 წთ შემდეგ
12	0.2189	5.0	–	0.0132	6.2	8.5	–	Sc_2O_3 4.03	გაფილტვრა დალექვიდან 4 წთ შემდეგ
13	0.2187	6.0	–	0.0119	6.2	8.5	–	Sc_2O_3 4.03	გაფილტვრა დალექვიდან 4 წთ შემდეგ
14	0.2189	6.0	«	0.0129	6.2	8.5	–	Sc_2O_3 4.17	გაფილტვრა დალექვიდან 5 წთ შემდეგ
15	0.1613	8.0	–	0.1118	6.2	8.5	–	Sc_2O_3 5.01	გაფილტვრა დალექვიდან 10 – 15 წთ შემდეგ
16	0.1613	8.0	–	0.1121	6.0	8.5	–	Sc_2O_3 5.02	გაფილტვრა დალექვიდან 15 – 20 წთ შემდეგ

ჩვენს მიერ განხილული და აპრობირებულია სამეცნიერო ლიტერატურაში არსებული ვერცხლის განსაზღვრის ატომურ-აბსორბციული და მოცულობითი მეთოდები და ფოსფორის განსაზღვრის ფოტომეტრული და გრავიმეტრული მეთოდები [25 – 27, 29 – 37].

5. მეთოდები

საწყისი მასალა – საწყისი კომპონენტები იყო: H_3PO_4 (85 %), $AgNO_3$, M_2O_3 ხოლო სინთეზის ტემპერატურული ინტერვალი – 100 – 600 °C.

სინთეზირებული არაორგანული პოლიმერების ანუ მიღებული კონდენსირებული ფოსფატების შედგენილობის დასადგენად გამოყენებულ იქნა გრავიმეტრული, ფოტომეტრული, მოცულობითი და ატომურ-აბსორბციული ანალიზის მეთოდები.

არსებული სამეცნიერო ლიტერატურის ანალიზის საფუძველზე ჩვენ მიერ სამვალენტო ლითონების განსაზღვრისთვის გრავიმეტრული – ოქსიქინოლინის მეთოდი შერჩეულ იქნა შემდეგი არგუმენტების გათვალისწინებით:

- შედარებით მცირე წონაკის გამოყენების შესაძლებლობა;
- ანალიზის ძალიან მაღალი სიზუსტე და საუკეთესო განმეორებადობა;
- განსაზღვრის შედარებით მარტივი მეთოდი.

კონდენსირებულ ნიმუშებში Ga-ის, In-ისა და Sc-ის გრავიმეტრული განსაზღვრის პარალელურად, ეს ლითონები ასევე განისაზღვრება კომპლექსომეტრიით, სპექტროფოტომეტრიითა და რენტგენოსპექტრალური ანალიზით (ამ შემთხვევაში, კვლევა შესრულდა JEOL JSM-6510LV X-MaxN20 რენტგენის ანალიზატორით). ლიტერატურის მონაცემებზე [25 – 37] დაყრდნობით შეიძლება ითქვას, რომ აღნიშნული სამვალენტო ლითონების გრავიმეტრული განსაზღვრა ორთო-ოქსიქინოლინის გამოყენებით სრულიად გამართლებულია და ოპტიმალურია. დასკვნა მართებულია მიღებული შედეგებიდან და ყველა ზემოთ ჩამოთვლილი მეთოდის ურთიერთშედარებიდან გამომდინარე.

ვეცადეთ ერთგვარი დეტალიზაცია და ზოგიერთი კორექცია შემოგვეტანა ლიტერატურაში აღწერილ მეთოდებში და გადაგვემოწმებინა ზემოთ აღნიშნული გრავიმეტრული მეთოდის გამოყენება კონკრეტულად ჩვენ მიერ სინთეზირებული ორმაგი კონდენსირებული ფოსფატების ნიმუშებში სკანდიუმისა და გალიუმის გრავიმეტრული განსაზღვრისათვის, აგრეთვე, შეგვეჯერებინა ის სხვა ცნობილ მეთოდებთან. ნაერთები შესწავლილ იქნა რენტგენოფაზური ანალიზის მეშვეობითაც. ფხვნილის დიფრაქციული ინტენსივობის მონაცემების შეგროვება განხორციელდა DRON-3M რეფრაქტომეტრზე ანოდირ Cu- K_α გამოსხივებით ინტერვალში $2\theta = 10 - 60^\circ$, დეტექტორის სიჩქარეზე $2^\circ/\text{წთ}$. იზომებოდა ფარდობითი ინტენსივობა I/I_0 . გამოყენებულია სტანდარტული მონაცემების მოდელი – American Society for Testing and Materials (ASTM).

მეთოდიკების შესაბამისი ხსნარების წინასწარი მომზადება

0.10 – 0.15 გ წონაკს ვადუღებთ კალიუმის ტუტესთან ერთად ან, რაც კიდევ უკეთესია, შევალღობთ 3 – 4 მარცვალ კალიუმის ტუტესთან. შემდეგ ვახდენთ ჰიდროლიზირებას კონცენტრირებულ მარილმჟავასთან ერთად გაცხელებით და მიღებულ ხსნარს შეგრილების შემდეგ შევავსებთ 50 მლ-მდე საზომ კოლბაში. ეს ხსნარი გამოიყენება როგორც ფოსფორის, ასევე – გალიუმის განსაზღვრისათვის.

ფოსფორის განსაზღვრა ქინოლინ-მოლიბდატური მეთოდით

წინასწარ მომზადებული ზემოთ აღწერილი ხსნარიდან ვიღებთ ალიქვოტურ ნაწილს 5 მლ-ის ოდენობით, რომელსაც დავამატებთ დაახლოებით 200 მლ გამოხდილ წყალს და ვაცხელებთ ადუღებამდე. შემდეგ ვამატებთ 25 მლ მოლიბდატურ რეაქტივს და თანდათანობით, წვეთ-წვეთობით, ვამატებთ ქინოლინის ხსნარს. იწყება დალექვა. ნალექს ვაყოვნებთ დაახლოებით საათნახევრით, შემდეგ ვფილტრავთ ფორებიან ტიგელში G4. გაფილტრულ ნალექს ვაშრობთ საშრობ კარადაში 130 – 140 °C-ზე დაახლოებით 1 სთ-ის განმავლობაში. ფოსფორზე გადათვლის ფაქტორია 0.0321.

გალიუმის განსაზღვრის მეთოდიკა ორთო-ოქსიქინოლინით

წინასწარ მომზადებული ზემოთ აღწერილი ხსნარიდან ვიღებთ ალიქვოტურ ნაწილს – 15 მლ-ს, რომელსაც დავამატებთ დაახლოებით 100 მლ გამოხდილ წყალს. ვამატებთ დაახლოებით 3 – 4 ან 5 მლ ორთო-ოქსიქინოლინს, ვაცხელებთ 70 – 80 °C-მდე და წვეთ-წვეთობით ვამატებთ ამიაკის ხსნარს (1:1) სრულ დალექვამდე. ხსნარის ფერი ნალექს ზემოთ უნდა იყოს ბაცი ყვითელი. ამიაკის დამატებიდან 30 – 40 წმ-ის შემდეგ გამოიყოფა ლიმონისფერი ფანტელისებრი ნალექი. დალექილი მასა ანუ ხსნარ-ნალექი უნდა დავტოვოთ წყლის აბაზანაზე 2 სთ-ის განმავლობაში. შემდეგ უნდა გადმოიდგას და დაყოვნდეს 6 – 12 სთ-ის განმავლობაში. გაფილტვრა ხორციელდება G3 ფოროვან ტიგელში წყლის ტუმბოს მეშვეობით, თბილი წყლით. ნალექის გაშრობა ხდება 120 – 130 °C-ზე. Ga-ზე გადათვლის ფაქტორია 0.1389.

5 %-იანი 8-ოქსიქინოლინის ხსნარი 2N ძმარმჟავაში წინასწარ უნდა იქნას მომზადებული.

დასაღებად ზოგჯერ ამატებენ არა ამიაკის ხსნარს, არამედ – ბუფერს, რომელიც შედგება 15 მლ 2N NH₄OH-ისა და 30 მლ 2N CH₃COONH₄-ისაგან. ბუფერი ისეა შერჩეული, რომ დალექვის შემდეგ pH იყოს 6.5-დან 8.2-მდე. თუ pH 8.8-ზე მეტია, მაშინ მინარევის სახით AgQ₃·2H₂O გამოილეკება, რომელსაც მოყავისფრო ფერი აქვს.

6. კვლევის შედეგები და მათი განხილვა

ორმაგი კონდენსირებული ნაერთების სინთეზის მიზნით ჩატარებულია სკანდიუმის შემცველი მრავალკომპონენტური სისტემების M^{II}O–M^{III}₂O₃–P₂O₅–H₂O (სადაც M^I არის Ag, ხოლო M^{III} – Ga და Sc) კვლევა ტემპერატურულ ინტერვალში 330 – 340 °C. ვინაიდან ექსპერიმენტების პროცესში ტემპერატურული ინტერვალი საკმაოდ მაღალი იყო და, როგორც ცნობილია, ფოსფორმჟავა განიცდის კონდენსაციას, ფაქტიურად სინთეზი მიმდინარეობდა პოლიფოსფორმჟავების ხსნარ-ნალღობებიდან. ექსპერიმენტები ტარდებოდა სხვადასხვა მოლური თანაფარდობისას. კონკრეტულად კი ის ვარირებდა: $n = \text{Ag}/\text{M}^{\text{III}} = 1.5\text{-დან } 10.0\text{-მდე}$ სხვადასხვა ექსპერიმენტის დროს. თუმცა, მოლური თანაფარდობა მუდმივი იყო ერთისა და იმავე ცდის პირობებში. ნარევი თავსდებოდა მინა-გრაფიტის ტიგელებში (პარალელურ ცდებში გამოიყენებოდა, აგრეთვე, ნიკელის ტიგელები), რომლებიც, თავის მხრივ, თავსდებოდა თერმოსტატირებულ მუფელის ღუმელში. სადღეღამისო ექსპერიმენტებში გახურება წარმოებდა 3-დან 10 დღემდე, რათა დეტალურად დადგენილიყო შედეგების კორელაცია ტემპერატურასთან, ექსპერიმენტის ხანგრძლივობასთან და კომპონენტების თანაფარდობასთან. სინთეზების მეორე სერიის ხანგრძლივობა უკვე 28 დღეს შეადგენდა. დადასტურდა ჩვენი მოსაზრება, რომ გახურების ხანგრძლივობის ზრდით მატულობს ორმაგი პოლი- ან ციკლოფოსფატების მიღების ალბათობა.

ცხრილი 4. პირველად სინთეზირებული გალიუმ-ვერცხლისა და სკანდიუმ-ვერცხლის ტეტრაფოსფატების რენტგენოფაზური ანალიზის მონაცემები და მათი შედარება სხვა მსგავს ნაერთებთან და ვერცხლის ტრიფოსფატის ASTM-11-642-ის მონაცემებთან.

AgScHP ₃ O ₁₀		Ag ₅ P ₃ O ₁₀		AgSc(H ₂ P ₂ O ₇) ₂ ·(1-2)H ₂ O		NaSc(H ₂ P ₂ O ₇) ₂ ·(1-2)H ₂ O		AgScP ₄ O ₁₂		AgGaP ₄ O ₁₂		NaGaP ₄ O ₁₂	
d _a /n	l/h	d _a /n	l/h	d _a /n	l/h	d _a /n	l/h	d _a /n	l/h	d _a /n	l/h	d _a /n	l/h
–	–	4.81	20	–	–	–	–	4.69	5	4.67	7	4.71	8
4.04	24	–	–	4.04	25	–	–	–	–	4.43	15	4.43	25
–	–	–	–	–	–	4.17	41	–	–	4.20	19	4.27	30
–	–	–	–	–	–	4.00	37	3.94	5	3.94	27	3.94	49
–	–	–	–	–	–	–	–	3.83	100	3.83	80	3.80	15
–	–	3.69	5	–	–	3.67	10	3.63	10	–	–	3.65	8
–	–	3.60	5	–	–	3.59	4	3.56	10	–	–	3.53	5
–	–	–	–	3.43	33	3.49	25	–	–	–	–	–	–
3.36	72	3.37	10	–	–	3.35	29	3.37	31	3.38	38	3.35	16
–	–	3.29	10	3.32	24	–	–	–	–	–	–	3.29	5
3.20	29	3.21	15	–	–	3.24	96	–	–	–	–	3.14	5
–	–	3.15	25	3.08	33	3.18	8	–	–	3.08	23	3.08	10
3.03	9	3.04	15	3.02	30	–	–	3.03	80	3.03	100	3.03	100
–	–	2.96	50	2.98	100	2.98	100	–	–	2.82	18	–	–
–	–	–	–	–	–	2.96	19	–	–	2.75	40	–	–
2.84	100	2.86	95	2.82	55	2.82	52	2.83	19	–	–	2.85	20
–	–	2.76	50	–	–	–	–	2.77	20	2.69	15	2.76	10
–	–	2.72	50	2.74	28	2.74	7	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	–	–	2.70	14	2.68	25	2.56	13	–	–
2.64	77	2.60	100	2.64	23	2.62	5	–	–	–	–	2.63	10
2.59	69	–	–	–	–	2.58	4	2.56	15	2.40	19	2.56	3
2.52	14	2.52	30	2.54	32	2.55	7	2.49	16	–	–	2.48	7
2.43	7	2.46	15	–	–	2.47	4	2.41	26	–	–	2.40	3
2.37	8	2.38	10	–	–	2.39	7	–	–	–	–	–	–
–	–	2.33	5	–	–	2.33	6	2.33	6	2.25	15	2.32	29
–	–	–	–	2.31	32	2.30	4	–	–	–	–	–	–
–	–	–	–	2.25	18	–	–	2.25	16	2.15	11	2.20	16
2.21	20	–	–	2.22	18	2.17	12	2.20	12	–	–	–	–
2.13	31	2.15	5	–	–	–	–	–	–	2.06	6	2.14	5
–	–	2.10	5	–	–	2.10	18	–	–	2.03	5	2.13	3
–	–	–	–	2.03	9	2.07	6	2.07	2	–	–	–	–
2.03	20	2.00	10	–	–	2.04	7	–	–	–	–	2.05	3
–	–	1.96	15	–	–	2.02	18	2.00	5	1.89	8	–	–
1.93	11	1.94	5	–	–	1.95	11	1.92	7	–	–	–	–
1.89	10	1.89	15	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
–	–	1.88	10	1.83	21	–	–	1.87	6	1.68	8	1.87	3
1.76	6	–	–	1.75	11	–	–	1.86	6	–	–	1.85	6
1.67	18	–	–	1.68	22	–	–	1.69	6	–	–	–	–
1.64	18	–	–	1.66	28	–	–	–	–	–	–	–	–
1.62	18	–	–	1.64	33	–	–	–	–	–	–	–	–

დადგინდა, რომ სისტემაში მონოვალენტური ლითონების არყოფნის შემთხვევაში სკანდიუმი წარმოქმნის ფოსფორშემცველ ნაერთებს: დაბალ ტემპერატურაზე სკანდიუმის მჟავა ტრიფოსფატს, ხოლო შედარებით მაღალ ტემპერატურაზე – გრძელჯაჭვიან პოლიფოსფატს $\text{Sc}(\text{PO}_3)_3$. სკანდიუმის მჟავა ტრიფოსფატს $\text{ScH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$, მსგავსად ავტორების მიერ სინთეზირებული გალიუმის ტრიფოსფატისა $\text{GaH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}(1-2)\text{H}_2\text{O}$ [3, 4, 7], სავარაუდოდ, აქვს მკვეთრად გამოხატული იონთმიმომცვლელი თვისებები. ეს დასკვნა კეთდება ამ ნაერთთა გარკვეული იზომორფიზმიდან გამომდინარე. სწორედ ამიტანა განპირობებული მათი გამოყენების ფართო პერსპექტივები, როგორც არაორგანული იონთმიმომცვლელისა.

ცხრილი 5. გალიუმ-ვერცხლის ციკლოდოდეკაფოსფატის რენტგენოფაზური ანალიზის მონაცემები და მათი შედარება ცეზიუმ-გალიუმის ანალოგიურ ციკლოდოდეკაფოსფატთან.

$\text{Cs}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$		$\text{AgGaP}_4\text{O}_{12} + \text{Ag}_3\text{Ga}_3\text{P}_{12}\text{O}_{36}$	
d_h/n	I/I_0	d_h/n	I/I_0
5.09	14	4.69	5
–	–	–	–
4.00	24	3.94	5
–	–	–	–
3.86	100	3.83	100
–	–	–	–
3.59	5	–	–
3.50	20	3.63	10
–	–	3.56	10
3.25	24	3.37	31
3.14	20	–	–
2.94	40	3.03	80
2.83	68	2.83	19
2.76	7	2.77	20
2.68	14	2.68	25
–	–	2.56	15
–	–	2.49	16
2.40	6	2.41	26
2.36	40	2.33	6
2.33	10	2.25	16
2.27	7	2.20	12
2.17	4	–	–
2.14	5	2.07	2
–	–	2.00	5
–	–	1.92	7
–	–	1.87	6
–	–	1.86	6
–	–	1.69	6

სარეაქციო არეში Ag-ის შეტანისას აღებულ იქნა რამდენიმე მოლური თანაფარდობა: 15:2.5:1, 15:5:1, 15:7.5:1, 15:10:1, 15:5:1.5 და 15:7.5:1.5. ეს განპირობებული იყო საწყისი კომპონენტების ურთიერთკორელაციის ოპტიუმის ძიებით.

სინთეზირებულია უაღრესად საინტერესო ორმაგი არაორგანული პოლიმერი – ციკლოტეტრაფოსფატი, რომელიც იზომორფულია ადრე მიღებული ნატრიუმ-გალიუმის ციკლოტეტრაფოსფატისა [22, 23]. სკანდიუმ-ვერცხლის შემცველი მსგავსი ნაერთები ლიტერატურაში არაა აღწერილი.

ჩვენ მიერ სინთეზირებული კონდენსირებული ნაერთების რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგები ასეთია. რენტგენოგრამები ჩაწერილია DPOH-3M ტიპის რენტგენულ დიფრაქტომეტრზე $\text{Cu-K}\alpha$ ანოდის გამოსხივებით, $2\theta = 100 - 600^\circ$ დიაპაზონში. დეტექტორის სიჩქარეა $2^\circ/\text{წთ}$. საანალიზო ნიმუშებში საწყისი არაორგანული რეაქტივები (Ga_2O_3 , Sc_2O_3 , AgNO_3 და მათი ჰიდრატები) არ აღინიშნება. მიღებულ რენტგენოგრამებზე ფაზათა იდენტიფიცირება მოხდა ამერიკის დიფრაქციული მონაცემების საერთაშორისო ცენტრის (American Society for Testing and Materials – ASTM) ეტალონებთან შედარებით. ვინაიდან კათიონთა აღნიშნული კომბინაციის (Ag-Sc) შემცველი სტანდარტული ორმაგი ფოსფატების (აგრეთვე, დი- და ტრიფოსფატების) რენტგენოფაზური მონაცემები ფაქტიურად არ არის შესწავლილი, მიღებული რენტგენოგრამები შედარდა ნიმუშებთან ახლომდგომი სინთეზირებული ნაერთების სტანდარტულ მონაცემებთან (d_α/n მანძილია კრისტალური მესრის სიბრტყეთა შორის, ხოლო I/I_0 – ფარდობითი ინტენსივობა) – იხ. ცხრილები 4 და 5, და სინთეზის პირობების გათვალისწინებით დადგინდა მიღებული ნიმუშების სავარაუდო შედგენილობა, რაც დადასტურდა კლასიკური ქიმიური მეთოდებითაც.

მოტანილი ცხრილიდან 4 ჩანს გალიუმ-ვერცხლისა და სკანდიუმ-ვერცხლის ტეტრაფოსფატების ურთიერთიზომორფიზმი და მათი მსგავსება, ფაქტიურად იზომორფულობა, ქართველი მკვლევრების [3, 7, 10] მიერ ადრე მიღებულ ნატრიუმ-გალიუმის ტეტრაფოსფატთან. მოლური თანაფარდობისას $n = \text{Me}^{\text{I}}/\text{Me}^{\text{III}} = 7.5$ და 27 – 28 დღიანი სინთეზით მიღებულია გალიუმ-ვერცხლის ციკლოდოდეკაფოსფატი, რომელიც კრისტალდება ციკლოტეტრაფოსფატის მიწარევით (ცხრილი 5).

ექსპერიმენტის დეტალები

როგორც ზემოთ იქნა აღნიშნული, სინთეზები ტარდებოდა მინა-გრაფიტის ტიგელში, 85 %-იანი H_3PO_4 -ის თანაობისას, რომელსაც ემატებოდა ტუტე ლითონთა ოქსიდები ან AgNO_3 , აგრეთვე, შესაბამისად, Ga-ის ან Sc-ის ოქსიდები იმის მიხედვით, თუ რომელი მრავალკომპონენტური სისტემები გვქონდა გამიზნული შესასწავლად.

ექსპერიმენტების ტემპერატურული ინტერვალი კვლავ $100 - 600^\circ\text{C}$ -ს შეადგენდა, სადღეღამისო ცდების ხანგრძლივობა კი – 3-დან 25 დღეს.

ჩვენს მიერ სინთეზირებული ნიმუშების წყალხსნარში გადასაყვანად ვერცხლის ტიგელში მოთავსებულ კარგად გაფხვიერებულ 0.15 გ საანალიზო წონაკს ემატებოდა გალიუმის ტუტის 10 – 15 მარცვალი, რამდენიმე წვეთი გამოხდილი წყალი და ენერგიულად მორევის შემდეგ მასა თავსდებოდა 400°C -მდე წინასწარ გახურებულ მუფელის ღუმელში 5 – 10 წთ ერთგვაროვანი მასის მიღებამდე. გაციების შემდეგ ნალღობს ვამატებდით 10 – 12 მლ გამოხდილ წყალს შენაღლობის სრულ გახსნამდე და გადაგვქონდა მინის ცეცხლგამძლე ჭიქაში. გასანეიტრალებლად ხსნარს ემატებოდა 10 მლ კონცენტრირებული აზოტმჟავა (ცხადია, შესამჟავებლად არ შეიძლება მარილმჟავას გამოყენება, რადგან სინთეზირებული ნაერთები შეიცავენ ვერცხლის იონებს, რომლებიც ქლორ-იონთან ნალექს წარმოქმნიან). მიღებულ საანალიზო ხსნარს ვაცხელებდით თითქმის ამოშრობამდე და გადაგვქონდა 50 მლ-იან საზომ კოლბაში, საიდანაც ვიღებდით ალიქვოტებს ფოსფორის, ვერცხლის, სკანდიუმისა და გალიუმის განსასაზღვრად.

ფოსფორის განსაზღვრა

ფოსფორის განსაზღვრის მრავალი მეთოდია ცნობილი. ჩვენს მიერ სინთეზირებული ნიმუშების საანალიზოდ არჩეულ იქნა წონითი მეთოდი $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -ის სახით და ფოტომეტრული მეთოდი ფოსფორვანადიუმი-მოლიბდენის კომპლექსური ნაერთის სახით.

ფოსფორის განსაზღვრა ფოტომეტრული მეთოდით

ეს მეთოდი გულისხმობს ყვითელი შეფერილობის ფოსფორვანადიუმ-მოლიბდენის კომპლექსის წარმოქმნას, რომლის შედგენილობა შეესაბამება ფორმულას: $\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_2(\text{V}_2\text{O}_5)_3$. შეფერვის მაქსიმალური ინტენსივობა მიიღწევა 1N HNO_3 არეში.

ცხრილი 6. ფოსფორის(V) ოქსიდის საკალიბრო გრაფიკის მონაცემები.

სმ ³ / 50 სმ ³	P_2O_5 მგ / 50 სმ ³	$L = 1$ სმ	$L = 2$ სმ
1.0	0.1	0.030	0.060
2.0	0.2	0.060	0.120
3.0	0.3	0.090	0.180
4.0	0.4	0.120	0.235
5.0	0.5	0.150	0.290
6.0	0.6	0.180	0.350
7.0	0.7	0.205	–
8.0	0.8	0.235	–
9.0	0.9	0.265	–

საკალიბრო გრაფიკის აგება

50 მლ-იან საზომ კოლბებში მიკრობიურეტიტ აღებული იქნა 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 და 9.0 მლ სტანდარტული ხსნარები, რომელთა 1 მლ შეიცავს 0.1 მგ ფოსფორის(V) ოქსიდს $\text{TP}_2\text{O}_5 = 0.1$ მგ/მლ. ამას ემატებოდა მცირეოდენი წყალი, 2.5 მლ აზოტმჟავა $d = 1.40$. სამუშაო ხსნარი A მლ, შევსებულ იქნა ჭდემდე და 15 წთ-ის შემდეგ იზომებოდა ოპტიკური სიმკვრივე ხელსაწყოზე KFK-2 ტალღის სიგრძეზე 440 ნმ (ლურჯი შუქფილტრი). შესადარებელი ხსნარის მიმართ $L = 10$ ან 20 მმ. შესადარებელ ხსნარად გამოყენებულ იქნა საკალიბრო გრაფიკის პირველი წერტილი, რომელიც მომზადებულია იგივე პირობებში ფოსფორის სტანდარტული ხსნარის გარეშე. მიღებული შედეგები მოტანილია ცხრილში 6.

ცხრილი 7. საკვლევ ნიმუშში P_2O_5 -ის შემცველობა.

ნიმუში და საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობა	ოპტიკური სიმკვრივე $L = 10$ მმ	შემცველობა ალიქვოტურ ნაწილში P_2O_5 , მგ	P_2O_5 , %	P, %
P/Ag/Sc 15:5:1	0.285	0.95	60.0	26.2
P/Ag/Sc 15:7.5:1	0.280	0.93	58.7	25.6
P/Ag/Ga 15:5:1	0.255	0.86	54.0	23.7
P/Ag/Ga 15:7.5:1	0.260	0.89	56.4	24.6
–	0.015	0.05	–	–

ანალიზის მსვლელობა

წინასწარ მომზადებულ საკვლევი ხსნარებიდან პიპეტით ვიღებდით 5 მლ ალიქვოტს, გადაგვექონდა ცეცხლგამძლე ჭიქაში, ვამატებდით 5 – 10 მლ აზოტმჟავას $d = 1.40$, ვაშრობდით მშრალ ნაშთამდე, ვამატებდით 2.5 მლ აზოტმჟავას, 8 მლ სამუშაო ხსნარს (A), გადაგვექონდა 50 მლ-იან საზომ კოლბაში, ვავსებდით ჭდემდე და 15 წთ-ის შემდეგ ვახდენდით შეფერვის ინტენსივობის შემოწმებას ისევე, როგორც გრაფიკის აგებისას. იგივე ხსნარებით იმავე პირობებში ვატარებდით ბრმა ცდებს. ფოსფორის შემცველობა ათვლებოდა საკალიბრო გრაფიკზე. შედეგები მოცემულია ცხრილში 7.

საანალიზო ნიმუშში ფოსფორისა და ფოსფორის(V) ოქსიდის გამოსათვლელად ვისარგებლეთ ფორმულით: $\% P_2O_5 = (A - a) \cdot 100 / m_1$, სადაც m_1 არის საანალიზო ხსნარის ალიქვოტში ნიმუშის მასა მგ-ში: $0.3 \text{ მგ} \cdot 5 = 1.5 \text{ მგ}$; A – საკალიბრო გრაფიკზე საანალიზო ხსნარის ალიქვოტში ნაპოვნი ფოსფორის(V) ოქსიდის შემცველობა მგ-ში, ხოლო a – საკალიბრო გრაფიკზე ბრმა ცდის ალიქვოტში ნაპოვნი P_2O_5 -ის შემცველობა მგ-ში. ფოსფორზე გადასათვლელი კოეფიციენტი გამოიანგარიშება ფორმულის მიხედვით: $Mr(P_2O_5) = 142$, $Ar(P) = 31$ და $K = 42 / 142 \approx 0.436$.

ფოსფორის განსაზღვრის გრავიმეტრული

მეთოდი – დალექვა $Mg_2P_2O_7$ -ის სახით

საკვლევ ნიმუშში ფოსფორის განსაზღვრის გრავიმეტრული მეთოდი ეფუძნება ნიმუშის დაშლისას წარმოქმნილი ორთოფოსფატის დალექვაზე ამონიუმის მოლიბდატის $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$ სახით აზოტმჟავისა და ამონიუმის ნიტრატის თანაობისას. ნალექის შედგენილობა დამოკიდებულია დალექვის პირობების, რეაქტივის შედგენილობისა და სხვა ნივთიერებების არსებობაზე. დალექვისას ფოსფორის განსაზღვრის ხელშემშლელი ელემენტების უმეტესობა რჩება სარეაქციო არეში. ფოსფორის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის აუცილებელია P:Mo თანაფარდობის 1:12 დაცვა, რაც ანალიზის მსვლელობაში რთული მისაღწევია. ამიტომ, ჩვენი აზრით, სავსებით უპრიანია წარმოქმნილი ნალექის გახსნა ამიაკში და ფოსფორის ხელახლა დალექვა მაგნეზიალური ხსნარის $MgNH_4PO_4$ სახით. შემდეგ ხდება მიღებული ნალექის ხელახალი გადალექვა, შემდგომი გახურება და მიღებული მაგნიუმის დიფოსფატის $Mg_2P_2O_7$ აწონვა. ორგანიკა ხელს უშლის ფოსფორის განსაზღვრას, ამიტომ თუ საკვლევ ნიმუშში მოსალოდნელია მისი არსებობა, მას წინასწარ აშორებენ ნიმუშის ფაიფურის ტიგელში გახურებით. რეკომენდებულია ფილტრი ნალექით მოთავსდეს ფაიფურის ტიგელში და ფრთხილად მოხდეს მისი დაფერფლვა მუფელის ღუმელში. ნალექის ჩაფერფლის შემდგომ მასა უნდა გახურდეს 20 – 25 წთ 900 – 1000 °C პირობებში. ამ დროს მიმდინარე რეაქცია შემდეგია: $2(MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O) \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + 13H_2O$.

ცხრილი 8. გრავიმეტრული მეთოდით
ფოსფორის განსაზღვრის შედეგები.

ნიმუში და საწყისი კომპონენტების მოლური თანაფარდობა	შემცველობა ალიქვოტურ ნაწილში	P_2O_5 , %	P, %
P/Ag/Sc 15:5:1	0.0143	61.0	26.6
P/Ag/Sc 15:7.5:1	0.0140	59.5	26.0
P/Ag/Ga 15:5:1	0.0128	54.4	23.8
P/Ag/Ga 15:7.5:1	0.0135	57.4	25.1

P_2O_5 -ზე გადასათვლელად $Mg_2P_2O_7$ -ის მასა მრავლდება კოეფიციენტზე 0.6379. მიღებული შედეგებით გამოითვლება ფოსფორის(V) ოქსიდის შემცველობა. გრავიმეტრული მეთოდით ფოსფორის განსაზღვრის შედეგები მოცემულია ცხრილში 8.

ვერცხლის განსაზღვრა

საკვლევი ნიმუშის შედგენილობიდან და შემცველობიდან გამომდინარე ლიტერატურაში ვერცხლის განსაზღვრის სხვადასხვა მეთოდია აღწერილი. საანალიზო ნიმუშებში ვერცხლის განსაზღვრად შერჩეულ იქნა ატომურ-აბსორბციული და მოცულობითი მეთოდები.

ვერცხლის განსაზღვრის ატომურ-აბსორბციული მეთოდი

მეთოდს საფუძვლად უდევს ატომურ-აბსორბციულ ხელსაწყოზე ატომური შთანთქმის ინტენსივობის განსაზღვრა. რეზონანსული გამოსხივების წყაროდ გამოიყენება სპეციალური ვერცხლის ნათურა. ატომიზაციისათვის საანალიზო ხსნარის გაფრქვევა ხდებოდა ჰაერ-აცეტილენის არეში.

სტანდარტული ხსნარის (ხსნარი A) მომზადება შემდეგნაირად ხდებოდა. ქიმიურად სუფთა (99.99 %) ვერცხლის მავთულის წონაკი მოთავსებულ იქნა ცეცხლგამძლე ჭიქაში და გაიხსნა 10 მლ აზოტმჟავაში (1:1). თანდათანობით გაცხელებისას ხსნარს ემატებოდა 20 – 25 მლ გამოხდილი წყალი და შემდეგ ხდებოდა მისი შესაბამისი რაოდენობის გადატანა საზომ კოლბაში (500 მლ), რომელიც ჭდემდე ივსებოდა მარილმჟავით (1:3). ამგვარად მიღებული ხსნარის 1 მლ შეიცავს 200 მკგ ვერცხლს.

სამუშაო სტანდარტული ხსნარის მომზადების პროცედურა კი ასეთია. 100 მლ-იან საზომ კოლბებში მოთავსებული იქნა 0.2, 0.5, 1, 2, 2.5, 4 და 5 მლ სტანდარტული ხსნარი A, რომელიც შევსებული იქნა ჭდემდე მარილმჟავის (1:4) ხსნარით. მიღებული ხსნარები შეიცავს, შესაბამისად, 0.4, 1.0, 2.0, 4.0, 5.0, 8.0 და 10.0 მკგ ვერცხლს 1 მლ-ში. ეს ხსნარები მდგრადია 2 თვის განმავლობაში. ყოველი სტანდარტული და საანალიზო ხსნარის ოპტიკური სიმკვრივე განისაზღვრა ერთდროულად და თითოეული 3-ჯერ. ჩვენ მიერ ჩატარდა მომზადებული ხსნარების ატომურ-აბსორბციული ანალიზი. მათი შთანთქმის ინტენსივობა ბევრად გასცდა საკალიბრო გრაფიკის მონაცემებს 10 მკგ/მლ (სმ³). შესაბამისად, საკვლევ ხსნარში ვერცხლის შემცველობა არის ~ 10 % ან მეტი.

ვერცხლის ასეთი შემცველობისათვის მაღალი სიზუსტის შედეგების მისაღებად განსაზღვრის მოცულობითი მეთოდია რეკომენდებული. ხსნარში ვერცხლის შემცველობის რაოდენობრივად დასადგენად ფოლგარდის მეთოდი იქნა გამოყენებული.

ვერცხლის განსაზღვრის მოცულობითი მეთოდი

მოცულობითი მეთოდით ვერცხლი შეიძლება განისაზღვროს როგორც პირდაპირი, ისე – უკუტიტრირებით. ვერცხლის განსაზღვრის უკუტიტრირების მეთოდი (მორის მეთოდი) დაფუძნებულია ნატრიუმის ქლორიდის ტიტრიალი ხსნარის დადგენაზე. ვერცხლის ნიტრატის განეიტრალეზულ ხსნარს მუდმივი მორევით ემატებოდა ნატრიუმის ქლორიდის სიჭარბე და ინდიკატორი – კალიუმის ქრომატი და ხდებოდა გატიტრვა ვერცხლის ნიტრატის ტიტრიალი ხსნარით ვერცხლის ქრომატის მდგრადი აგურისფერი შეფერილობის მიღებამდე.

ვერცხლის განსაზღვრის პირდაპირი ტიტრირების მეთოდი (ფოლგარდის მეთოდი) დაფუძნებულია ვერცხლისა და როდანიდის იონების მოქმედებისას მცირედ ხსნადი ნალექის წარმოქმნაზე $Ag^+ + SCN^- = AgSCN$. ინდიკატორად ჩვენს მიერ გამოყენებული იქნა რკინა-ამონიუმის შაბის ხსნარი. ექვივალენტობის წერტილის

მიღწევისას როდანიდ იონების (SCN^-) სიჭარბე რკინის იონებთან (Fe^{3+}) შედარებით^ა წარმოქმნის წითელი შეფერილობის FeSCN^{2+} ხსნად კომპლექსს.

ტიტრირება ჩატარდა ოთახის ტემპერატურაზე (25°C) განზავებულ აზოტმჟავა არეში. გაკეთდა დასკვნა, რომ ოპტიმალურია $0.2 - 0.4\text{ N}$ აზოტმჟავა ვინაიდან კონცენტრირებული აზოტმჟავა აფერხებს რკინის როდანიდის წარმოქმნას, უფრო მაღალი ტემპერატურა კი იწვევს ხსნარის გაუფერულებას. ანალიზის მსვლელობისას AgSCN თეთრი ფერის ნალექის წარმოქმნა გრძელდება მანამ, სანამ საანალიზო ხსნარს დაემატება ვერცხლის იონების ექვივალენტური რაოდენობის კალიუმის ან ამონიუმის როდანიდის ტიტრიალი ხსნარი.

ანალიზის მსვლელობა

ტიტრის დასადგენისას საანალიზოდ ხდება ვერცხლის ნიტრატის 0.025 N ხსნარის ალიქვოტის 5 მლ -ის აღება, რომელსაც ემატება 4 მლ რკინა-ამონიუმის შაბის ხსნარი, გამოხდილი წყალი (100 მლ) და განზავებული აზოტმჟავა გაუფერულებამდე, მიკრობიურეტიდან წვეთ-წვეთობით ხდება ამონიუმის როდანიდის ხსნარის დამატება მდგრადი ბაცი ვარდისფერის მიღებამდე. ერთდროულად ხდებოდა სამი პარალელური განსაზღვრა. დადგინდა ტიტრირების კოეფიციენტი და ტიტრი $T = 2.6323\text{ მგ}$. ნიმუშებში ვერცხლისა და მისი ოქსიდის შემცველობა მოცემულია ცხრილში 9.

ცხრილი 9. ნიმუშებში ვერცხლისა და ვერცხლის ოქსიდის შემცველობა, დადგენილი მოცულობითი მეთოდით.

ნიმუში	0.025 N ამონიუმის როდანიდის მოცულობა, მლ	Ag_2O , %	Ag, %
P/Ag/Sc 15:5:1	1.30	24.5	22.81
P/Ag/Sc 15:7.5:1	1.24	23.3	21.7
P/Ag/Ga 15:5:1	1.34	25.2	23.5
P/Ag/Ga 15:7.5:1	1.28	24.2	22.5

გალიუმისა და სკანდიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრა

გალიუმისა და სკანდიუმის რაოდენობრივი განსაზღვრის მრავალი მეთოდია ცნობილი. კონკრეტულ მეთოდს ირჩევენ საკვლევი ობიექტის შედგენილობის გათვალისწინებით, მოსალოდნელი შემცველობიდან გამომდინარე და სიზუსტისადმი წაყენებული მოთხოვნების შესაბამისად. ლიტერატურულ მონაცემებზე დაყრდნობით ჩვენ მიერ სინთეზირებულ კონდენსირებულ ფოსფატებში გალიუმისა და სკანდიუმის განსაზღვრად შეირჩა გრავიმეტრული მეთოდი. მეთოდის არსი მგგომარეობს იმაში, რომ გალიუმი და სკანდიუმი სუსტ მჟავა ნეიტრალურ და სუსტ ამიაკურ ხსნარებში ოქსიქინოლინით გარკვეული რაოდენობით ილექება. საკვლევი ხსნარებიდან ხდებოდა 15 მლ ალიქვოტის აღება, რომელსაც ემატებოდა ხოლმე 100 მლ გამოხდილი წყალი, 5 მლ ორთო-ოქსიქინოლინი, ხდებოდა მისი გაცხელება $70 - 80^\circ\text{C}$ -მდე და წვეთ-წვეთობით ამიაკის ხსნარის ($1:1$) დამატება სრულ დალექვამდე. ამიაკის დამატებიდან $30 - 40\text{ წმ}$ -ის შემდეგ გამოიყოფა ფანტელისებრი ლიმონისფერი ნალექი. ეს ხსნარ-ნალექი უნდა დაყოვნდეს წყლის აბაზანაზე $1 - 2\text{ სთ}$ -ის განმავლობაში და გაიფილტროს დალექვიდან $6 - 12\text{ სთ}$ -ის შემდგომ. ნალექი შრება დაახლოებით 120°C -ზე. გალიუმისა და სკანდიუმის განსაზღვრის შედეგები მოცემულია ცხრილში 10.

ცხრილი 10. გალიუმისა და სკანდიუმის განსაზღვრის შედეგები.

ნიმუში	მოლური თანაფარდობა	P ₂ O ₅ ფოტომეტრული განსაზღვრა	P ₂ O ₅ წონითი განსაზღვრა	Ag ₂ O მოცულობითი განსაზღვრა	Sc ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃
P/Ag/Sc	15:5:1	60.0	61.0	24.5	14.3	–
P/Ag/Sc	15:7.5:1	58.7	59.5	23.3	15.8	–
P/Ag/Ga	15:5:1	54.0	54.4	25.2	–	21.8
P/Ag/Ga	15:7.5:1	56.4	57.4	24.2	–	20.7

ქიმიური ანალიზის ექსპერიმენტული სამუშაოები შესრულდა მ. ავალიანის, ნ. ღონაძისა და მ. გველესიანის მიერ რ. აგლაძის სახ. არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტის ადგილობრივი წიაღისეულისა და მინერალური ნედლეულის ქიმიური გადამუშავების ლაბორატორიაში და, აგრეთვე, საგამოცდო ცენტრის „გეოანალიტიკა“ აკრედიტირებულ ლაბორატორიაში (GACTL-0117) გ. თოდრაძის მიერ დაკალიბრებულ ხელსაწყოების გამოყენებით სერტიფიცირებული რეაქტივების გამოყენებით.

7. დასკვნები

განხორციელებულია არაორგანული პოლიმერების, კონკრეტულად კი – კონდენსირებული ფოსფატების, სინთეზი და ფუნდამენტური კვლევა. ექსპერიმენტების მთელი სერიების საფუძველზე დაგროვილია მნიშვნელოვანი სამეცნიერო გამოცდილება პერსპექტიული ორმაგი კონდენსირებული ოლიგო-, პოლი- და ციკლოფოსფატების სინთეზის, მათი აგებულების დადგენისა და თვისებების შესწავლის სფეროში.

ტექნოლოგია ემყარება პოლიფოსფორმჟავათა ხსნარ-ნალღობებიდან კონდენსაციის გზით ახალი. დღემდე უცნობი, კონდენსირებული ფორმების – არაორგანული ოლიგომერების, ციკლური ნაერთებისა და გრძელჯაჭვიანი პოლიმერული ნაერთების მიღებას.

განხორციელებულია პოლიკომპონენტური სისტემების M^{II}O–M^{III}₂O₃–P₂O₅–H₂O კვლევა ტემპერატურულ ინტერვალში 100 – 600 °C. აგრეთვე, ჩატარებულია მიღებული ნაერთების ქიმიური ანალიზი, შედარებულია კვლევის არსებული მეთოდები და შერჩეულია კონდენსირებულ ნაერთებში ფოსფორისა და სამვალენტო ლითონების განსაზღვრის ოპტიმალური მეთოდები. პირველადაა სინთეზირებული სკანდიუმ-ვერცხლისა და გალიუმ-ვერცხლის ორმაგი ციკლოტეტრაფოსფატები, აგრეთვე, მრავალი ოლიგო-, ციკლო- და პოლიფოსფატი, რომლებიც შეიცავენ მონო- და პოლივალენტურ ლითონებს.

გარდა გრავიმეტრული, ფოტომეტრული, მოცულობითი, ატომურ-აბსორბციული მეთოდებისა, ნაერთები აგრეთვე შესწავლილია რენტგენოფაზური და რენტგენოსპექტრალური ანალიზების მეშვეობით. მიღებული შედეგები გაანალიზებულია და შედარებულია სამეცნიერო პუბლიკაციებში არსებულ მონაცემებთან და მოტანილია ინდივირებული რენტგენოგრამები.

მიღებული პოლიმერების საკრისტალიზაციო პირობებისა და პროდუქტის თვისებების გაანალიზებით შესაძლებელი ხდება მიზნობრივი თვისებების მქონე ახალი

არაორგანული პოლიმერების სინთეზი და მათი მონოკრისტალების ჩამოყალიბების რეჟიმების დადგენა.

გარდა ამისა, აღნიშნული ფუნდამენტური კვლევების გაღრმავება შესაძლებლობას იძლევა არაორგანული პოლიმერების ნაერთთა ქიმიადში შეიქმნას / სრულყოფილ იქნას მონაცემთა ბაზა (თუნდაც ე.წ. ETDEWEB ენერგეტიკულ მონაცემთა ბაზა), ჩვენი კვლევის შედეგად გატარებულია პარალელი სხვა მრავალვალენტური ლითონთა კონდენსირებულ ნაერთებთან გარკვეული თვისებების მქონე მიზნობრივი პროდუქტის მიღების მეთოდის სრულყოფის მიზნით.

დამოწმებანი

- [1] A. Durif. Crystal Chemistry of Condensed Phosphates, 2014, City, Plenum Press.
- [2] M.-Th. Averbuch-Pouchot, A. Durif. Topics in Phosphate Chemistry, 1996, Singapore, World Scientific.
- [3] M. Avaliani, N. Barnovi, N. Esakia, Sh. Makhatadze. Apropos of inorganic polymers. Condensed phosphates as inorganic polymers and various domains of their applications, Proc. Georgian Natl. Acad. Sci. (Chem. Ser.), 2015, 41, 3, 227-231.
- [4] M. Avaliani, D. Dzanashvili, E. Shapakidze, N. Esakia. New inorganic polymers: Condensed phosphates and diverse spheres of their applications. In: Abs. 26th Ann. World Forum Adv. Mater. "Polychar", 2018, 1, 101-101.
- [5] G. A. Bandurkin, N. N. Chudinova, G. V. Lysanova, V. A. Krut'ko, K. K. Palkina, M. G. Komova. Heavy lanthanide phosphates: Nanostructuring during their solid-phase synthesis. Russian J. Inorg. Chem., 2006, 51, 9, 1473-1482.
- [6] N. N. Chudinova, E. V. Murashova, A. B. Yluikhin. Double cyclohexaphosphates of cesium and divalent metals. Inorg. Mater., 2003, 39, 12, 1298-1302.
- [7] M. Avaliani, M. Gvelesiani, B. Purtseladze, V. Kveselava, P. Nikoleishvili, G. Gorelishvili, R. Chagelishvili, N. Barnovi. Inorganic Polymers double condensed phosphates of mono- and polyvalent metals – General overview. In: Proc. Int. Conf. "Innov. Technol. Metall. & Mater. Sci.", 2015, Tbilisi, 124-128.
- [8] მ. ავალიანი, ნ. ბარნოვი, მ. გველესიანი, ნ. ესაკია. ერთ- და სამვალენტური მეტალების კონდენსირებული ფოსფატების ქიმია. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2017, 17, 1, 6-11.
- [9] M. Avaliani, E. Shapakidze. Areas of crystallization of double condensed phosphates of Ag and trivalent metals. J. Chem. Sci., 2018, 9, 63-63.
- [10] M. Avaliani, E. Shapakidze, N. Barnovi, D. Dzanashvili, G. Todradze, V. Kveselava, N. Gongadze. Regiocontrolled synthesis of double condensed oligo-, poly-, and cyclophosphates, their characterization and possible solid-state applications. Nano Studies, 2019, 19, 273-284.
- [11] მ. ავალიანი. კონდენსირებული ფოსფატების პრაქტიკული გამოყენების აქტუალობის საკითხი. კრ.: მე-5 რესპ. კონფ. ქიმიაში (მოხს. თეზისები), 2004, თბილისი, ი. ჯავახიშვილის სახ. თსუ, 15-17.
- [12] მ. ავალიანი, მ. გველესიანი, ვ. გაფრინდაშვილი. არაორგანული ფოსფატური ოლიგომერებისა და პოლიმერების სინთეზი. კრ.: მე-5 რესპ. კონფ. ქიმიაში (მოხს. თეზისები), 2004, თბილისი, ი. ჯავახიშვილის სახ. თსუ, 13-15.

- [13] მ. ავალიანი. სამვალენტური და პოლივალენტური მეტალების პრაქტიკული გამოყენების საკითხისთვის. საქართველოს მეცნ. ეროვ. აკად. მაცნე (ქიმიის სერია), 2004, 30, 1/2, 36-39.
- [14] მ. ავალიანი, მ. გველესიანი, ვ. გაფრინდაშვილი. არაორგანული პოლიმერების – კონდენსირებული ფოსფატების სინთეზი და კვლევა. საქართველოს მეცნ. ეროვ. აკად. მაცნე (ქიმიის სერია), ტ.31, 2005, 3/4, 233-236.
- [15] M. Avaliani. About development in chemistry and application of condensed phosphates. In: Abs. Int. Conf. GEOHET, 2011, Tbilisi, I. Javakhishvili TSU, 162-163.
- [16] T. P. Marsh. Studies into the Ion Exchange and Intercalation Properties of $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PhD Thesis), 2011, Birmingham, Univ. Birmingham.
- [17] E. V. Murashova, N. N. Chudinova. Double phosphates of cesium–indium. J. Inorg Mater., 2001, 37, 12, 1521-1524.
- [18] Л. Н. Комиссарова. Неорганическая и аналитическая химия скандия, 2006, Москва, Эдиториал.
- [19] K. Hore. The Investigation of Condensed Phosphates of Alkaline Earth Metals for Use as Biomaterials (Res. Theses), 2011, Birmingham, Univ. Birmingham.
- [20] T. V. Kulakovskaya, V. M. Vagabov, I. S. Kulaev. Inorganic polyphosphate in industry, agriculture and medicine: Modern state and outlook. Process Biochem., 2012, 47, 1, 1-10.
- [21] მ. ავალიანი, მ. გველესიანი. ცეზიუმ–გალიუმის და ცეზიუმ–ინდიუმის კონდენსირებული ფოსფატების საკრისტალიზაციო არეები და წარმოქმნის კანონზომიერებანი. საქართველოს მეცნ. ეროვ. აკად. მაცნე (ქიმიის სერია), 2006, 32, 1/2, 52-56.
- [22] M. Avaliani. Investigation and thermal behaviour of double condensed compounds of gallium, scandium and silver. Nano Studies, 2018, 17/18, 21-24.
- [23] M. Avaliani, E. Shapakidze, N. Barnovi, M. Gvelesiani, D. Dzanashvili. About new inorganic polymers-double condensed phosphates of silver and trivalent metals. J. Chem. Chem. Eng., 2017, 11, 60-64.
- [24] P. Zanello. Chains, Clusters, Inclusion Compounds, Paramagnetic Labels, 2012, Elsevier.
- [25] I. V. Tananaev. Some Aspects of the Chemistry of Phosphates and Their Practical Application. Problems of Chemistry and Chemical Technology, 1987, Moscow, Nauka.
- [26] M. Avaliani. General overview of synthesis and properties of a new group of inorganic polymers – Double condensed phosphates. In: Proc. Int. Conf. Adv. Mater. Technol., 2015, Tbilisi, Universal, 240-245.
- [27] მ. ავალიანი, ვ. კვესელავა, ნ. ესაკია. გალიუმის, ინდიუმის და სკანდიუმის განსაზღვრა ორმაგ კონდენსირებულ ფოსფატებში ოქსიქინოლინის მეშვეობით. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, 2018, 1, 17-26.
- [28] Р. Берг. Применение оксикинолина в аналитической химии, 1937, Москва, ОНТИ.
- [29] М. Э. Брицке. Атомо-абсорбционный спектрохимический анализ, 1982, Москва, Наука.
- [30] И. Г. Юделевич, З. А. Старцева. Атомно-абсорбционное определение благородных металлов, 1981, Москва, Наука.
- [31] R. E. Humphrey, M. R. Maniscalco, W. Hinze. Determination of silver by potentiometric titration with sodium thiosulfate. Microchem. J., 1971, 16, 3, 410-418.

- [32] А. П. Крешков. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Количественный анализ, 1971, Москва, Химия.
- [33] А. А. Пупышев. Атомно-абсорбционный спектральный анализ, 2009, Москва, Техносфера.
- [34] J. W. Robinson, S. E. Frame, G. M. Frame II. Undergraduate Instrumental Analysis, 2014, CRC Press.
- [35] П. П. Коростелев. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии, 1985, Москва, Металлургия.
- [36] А. И. Бусев. Аналитическая химия индия, 1958, Москва, Изд. АН СССР.
- [37] D. Ch. Harris. Quantitative Chemical Analysis. Gravimetric Analysis, Precipitation Titrations and Combustion Analysis, 2010, W. H. Freeman & Co.