

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 3(59)/2010
Серия **ХИМИЯ**

Шілде–тамыз–қыркүйек
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Июль–август–сентябрь
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГКП **Қарагандинский государственный университет
имени Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор
Е.К.КУБЕЕВ,
академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

Зам. главного редактора М.Ж.Буркеев, д-р хим. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов,	научный редактор д-р хим. наук, проф.;
З.М.Мулдахметов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
А.М.Газалиев,	акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
С.М.Адекенов,	акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
К.Х.Токмурзин,	акад. НАН РК, д-р хим. наук, проф.;
А.П.Прокофьев,	чл.-корр. РАН, д-р хим. наук, проф. (Россия);
Ма Фэн-Юнь,	профессор (КНР);
Р.Р.Рахимов,	профессор (США);
М.Б.Баткибекова,	д-р хим. наук, проф. (Кыргызстан);
С.А.Безносюк,	д-р физ.-мат. наук, проф. (Россия);
Б.Ф.Минаев,	д-р хим. наук, проф. (Украина);
Н.У.Алиев,	д-р хим. наук, проф.;
Р.Ш.Еркасов,	д-р хим. наук, проф.;
В.П.Мальшев,	д-р техн. наук, проф.;
Л.К.Салькеева,	д-р хим. наук, проф.;
Е.М.Тажбаев,	д-р хим. наук, проф.;
А.К.Ташенов,	д-р хим. наук, проф.;
А.Б.Татеева,	отв. секретарь канд. хим. наук

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28
Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.
E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz

Редакторы *Ж.Т.Нұрмұханова*
Редактор *И.Д.Рожнова*
Техн. редактор *В.В.Бутиякин*

Издательство Карагандинского
государственного университета
им. Е.А.Букетова
100012, г. Караганда,
ул. Гоголя, 38,
тел., факс: (7212) 51-38-20
e-mail: izd_kargu@mail.ru

Басуға 23.09.2010 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 13,12 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 469.

Подписано в печать 23.09.2010 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 13,12 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 469.

Отпечатано в типографии
издательства КарГУ
им. Е.А.Букетова

© Карагандинский государственный университет, 2010

Зарегистрирован Министерством культуры, информации и общественного согласия Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 1131–Ж от 10.03.2000 г.

МАЗМҰНЫ

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Пустолайкина И.А.</i> Қарапайым айналмалы реакциялар кинетикасын квантты-химиялық зерттеу	4
<i>Әмерханова Ш.К., Белгібаева Д.С., Тәжімбетова Н.Ж., Татибаева М.С.</i> Полимер-тұзды композициясының гидродинамикалық сипаттамасы	12
<i>Борисенко А.В., Винс Е.С.</i> Газразрядты аумақта көміртек диоксидінің диссоциациялануының кластерлі механизмі туралы	17
<i>Шамбилова Г.К.</i> Полимер – N-метилморфолин-N-оксид жүйесінің фазалық тепе-теңдігі мен морфологиялық ерекшеліктері.....	23

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Кездікбаева А.Т., Қасенов Б.К., Матаев М.М.</i> GdMgBiO ₄ қос висмутит қасиеттерін синтездеу және зерттеу	27
<i>Нұркина С.</i> Кальций олигофосфатын алу және $\tilde{n} = 5$ қатысында қыздыру арқылы ауыстыру ...	33
<i>Көкібасова Г.Т., Макенбаева М.К.</i> Модульдік оқыту технологиясы химияны оқытуда.....	39
<i>Көкібасова Г.Т., Оразбекова М.С.</i> «Оқу мен жазу арқылы сыни тұрғыдан ойлауды дамыту» технологиясын химияны оқытуда қолдану	46
<i>Қуанышева А.С., Ниязбекова А.Б., Даулетқалиева С.С.</i> Титанил және ванадил дифосфатты кешендерімен болат коррозиясын ингибирлеу	54
<i>Қуанышева Г.С., Ниязбекова А.Б., Даулетқалиева С.С.</i> Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ -H ₂ O-CrCl ₃ жүйесіндегі кешен түзілу процестерін зерттеу	60

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

<i>Исабаева М.Б., Ғазалиев А.М., Ыбыраев М.К., Бакбардина О.В., Есқалиев А.С.</i> Пиразол негізді дәрілік заттар және оның жаңа туындылары.....	65
<i>Сахатова Г.С.</i> Карбон қышқылдардың шығуы мен сапасына катализаторлардың әсері.....	70
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Әли С.И., Ван Херк А.М.</i> Бос полиэтилцианоакрилатты нанокапсулалардың синтезі және сипаттамасы	75

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Пустолайкина И.А.</i> Квантово-химическое изучение кинетики простейшей реакции обмена.....	4
<i>Амерханова Ш.К., Бельгибаева Д.С., Тажимбетова Н.Ж., Татибаева М.С.</i> Гидродинамические характеристики полимерно-солевых композиций	12
<i>Борисенко А.В., Винс Е.С.</i> О кластерном механизме диссоциации диоксида углерода в газоразрядной зоне.....	17
<i>Шамбилова Г.К.</i> Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер – N-метилморфолин-N-оксид.....	23

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Кездікбаева А.Т., Қасенов Б.К., Матаев М.М.</i> Синтез и исследование свойств двойного висмутита GdMgBiO ₄	27
<i>Нуркина С.</i> Получение и превращения при нагревании аморфного олигофосфата кальция с $\tilde{n} = 5$	33
<i>Кокибасова Г.Т., Макенбаева М.К.</i> Использование технологии модульного образования в химии.....	39
<i>Кокибасова Г.Т., Оразбекова М.С.</i> Использование технологии метода «Развитие критики мышления при помощи чтения и написания» в химии.....	46
<i>Қуанышева А.С., Ниязбекова А.Б., Даулетқалиева С.С.</i> Ингибирование коррозии стали дифосфатными комплексами титанила и ванадила.....	54
<i>Қуанышева Г.С., Ниязбекова А.Б., Даулетқалиева С.С.</i> Изучение процессов комплексообразования в системе Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ -H ₂ O-CrCl ₃	60

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

<i>Исабаева М.Б., Ғазалиев А.М., Ибраев М.К., Бакбардина О.В., Есқалиев А.С.</i> Лекарственные средства на основе пиразола и его новые производные	65
<i>Сахатова Г.С.</i> Влияние различных катализаторов на выход и качество карбоновых кислот	70
<i>Жапарова Л.Ж., Тажбаев Е.М., Бүркеев М.Ж., Али С.И., Ван Херк А.М.</i> Синтез и характеристика пустых полиэтилцианоакрилатных нанокапсул.....	75

Шамбилова Г.К. Балқыған күйінен және ерітінділерінен қалыптасқан механикалық шарттарда полимерлердің кристалдануы 80

Мұратбекова А.А., Шамбилова Г.К., Татеева А.Б. Кристалосольватты жүйелердің құрылымдық-морфологиялық ерекшеліктері 84

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Кәрімова А.Б., Рахимжанова Н.Ж., Халикова З.С., Кочегина Е.В. Күшәнді технологиялық күкіртқышқылды ерітінділерінен қорғасын гидросокарбонатымен алу 88

Яқунжан Турсун, Дилнур Талип, Абликим Абулиз, Аблиз Юмит, Татеева А.Б., Байкенова Г.Ф., Құдайберген Г.К., Агабекова А.Б., Есенбаева К.К. Қыс мезгіліндегі Үрімшедегі суда ерігіш РМ₁₀ и РМ_{2,5} иондық компоненттердің химиялық сипаттамасы 95

ҒЫЛЫМИ МЕКТЕП

Рустембеков К.Т. ҚарМУ-дегі халькогендер химиясы саласындағы академик Е.А.Бөкетовтың шығармашылық ойларының дамуы 100

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР 104

Шамбилова Г.К. Кристаллизация полимера из расплавленного состояния и из его растворов в условиях наложенного механического поля.. 80

Муратбекова А.А., Шамбилова Г.К., Татеева А.Б. Структурно-морфологические особенности систем, содержащих кристаллосольваты 84

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Каримова А.Б., Рахимжанова Н.Ж., Халикова З.С., Кочегина Е.В. Извлечение мышьяка из технологических серноокислых растворов гидросокарбонатом свинца 88

Yakunjan Tursun, Dilnur Talip, Ablikim Abuliz, Abliz Yimit, Tateeva A.B., Baikenova G.G., Kudaibergen G.K., Agabekova A.B., Esenbaeva K.K. Chemical characterization of water-soluble ionic component of atmospheric PM₁₀ and PM_{2,5} in winter in Urumqi 95

НАУЧНАЯ ШКОЛА

Рустембеков К.Т. Развитие творческих идей академика Е.А.Букетова в области химии халькогенов в КарГУ 100

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ 104

И.А.Пустолайкина

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: irinamorozo@mail.ru)

Квантово-химическое изучение кинетики простейшей реакции обмена

Полуэмпирическим методом AM1 квантово-химического пакета программ HyperChem оценено изменение полной энергии системы $H_2 + H\cdot$ в ходе реакции обмена. Построена поверхность потенциальной энергии исследуемой реакции. Определены исходное, переходное и конечное состояния системы. Обозначен путь реакции. Построен график зависимости полной энергии системы от координаты реакции. Определена энергия активации реакции.

Ключевые слова: кинетика, теория активных столкновений, значение полной энергии.

С изучением кинетики химических реакций тесно связаны такие направления развития современной химии и химической технологии, как: разработка рациональных принципов управления химическими процессами; стимулирование полезных, торможение и подавление нежелательных химических реакций; создание новых и усовершенствование существующих процессов и аппаратов в химической технологии; изучение поведения химических продуктов, материалов и изделий из них в различных условиях применения и эксплуатации. Уравнения, характеризующие протекание во времени химических реакций, часто используются и для описания ряда физических процессов (распад радиоактивных ядер, деление ядерного горючего), а также для количественной характеристики развития некоторых биохимических, в том числе ферментативных, и других биологических процессов (нормальный и злокачественный рост тканей, развитие лучевого поражения, кинетические критерии оценки эффективности лечения). Химическая кинетика лежит в основе исследования сложных процессов горения газов и взрывчатых веществ, приходит на помощь при изучении процессов в двигателе внутреннего сгорания [1].

Предсказание скорости химической реакции, а также выяснение зависимости этой скорости от условий проведения реакции — одна из важных задач химической кинетики — науки, изучающей закономерности протекания реакций во времени. Не менее важна и вторая задача, стоящая перед химической кинетикой — изучение механизма химических реакций, т.е. детального пути превращения исходных веществ в продукты реакции [2].

На сегодняшний день существуют две простейшие теории химической кинетики: теория активных столкновений и теория активированного комплекса. Их основная задача — предложить способ расчета константы скорости элементарной реакции и ее зависимости от температуры, используя различные представления о строении реагентов и пути реакции.

Исторически первой теорией, на основании которой можно было рассчитывать скорости химических реакций, была теория столкновений. В конце XIX в. Я.Вант-Гофф и С.Аррениус сформулировали основные законы, управляющие простыми химическими реакциями, и дали трактовку этих законов, исходя из молекулярно-кинетической теории [1]. Теория активных столкновений основана на подсчете числа столкновений между реагирующими частицами, которые представляются в виде твердых сфер. Теория активных столкновений показала, что элементарная химическая реакция протекает через стадию активации реагирующих молекул, а константа скорости реакции определяется частотным (число столкновений) и энергетическим (энергия активации E_a) факторами. Однако дан-

ная теория, опирающаяся только на законы классической механики и молекулярно-кинетические представления, не позволяет раскрыть природу активного состояния, а следовательно, и определить пути теоретического расчета или оценки таких факторов, как энергия и энтропия активации [3].

Дальнейшее развитие теории химической кинетики привело к созданию в начале XX в. Г.Эйрингом и М.Поляни на базе квантовой механики и статистической физики теории абсолютных скоростей реакций, открывающей перспективы расчёта скоростей простых реакций, исходя из свойств реагирующих частиц. Основное положение теории активированного комплекса химических реакций заключается в том, что всякий элементарный химический акт протекает через переходное состояние (активированный комплекс), когда в реагирующей системе исчезают отдельные связи в исходных молекулах и возникают новые связи, характерные для продуктов реакции [4]. В теории абсолютных скоростей химических реакций можно выделить две основные задачи: расчет поверхности потенциальной энергии элементарного акта и расчет вероятности образования и времени существования переходного состояния. Первая задача связана с решением уравнения Шредингера для системы частиц, образующих активированный комплекс. Данная проблема достаточно сложна и в настоящее время приближенно решается методами квантовой химии с помощью современных компьютеров.

Целью своей работы мы ставили квантово-химическое изучение кинетики простейшей реакции обмена $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$ с позиции теории активированного комплекса. Для достижения поставленной цели нами предполагается построить поверхность потенциальной энергии элементарной реакции обмена $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$ и исследовать ее: найти исходное, конечное и переходное состояния рассматриваемой реакции; обозначить путь реакции; построить сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции; оценить энергию активации.

Поверхность потенциальной энергии представляет собой многомерный геометрический объект. Потенциальная поверхность молекулы, состоящей из N атомов, определяется в пространстве, размерность которого равна $(3N - 6)$. Такую поверхность в принципе нельзя изобразить в трехмерном пространстве, поэтому для наглядного представления многомерной поверхности обычно используют одно- или двумерные проекции, например, упрощенное изменение координаты реакции или сечения потенциальной поверхности [5].

Основные элементы поверхности потенциальной энергии — стационарные точки (минимумы и седловые точки), хребты и долины — непосредственно связаны с описанием устойчивых состояний химической системы и переходов между ними, т.е. химических реакций.

Среди различных типов точек потенциальной поверхности интерес представляют только два: минимум, для которого частоты всех нормальных колебаний (собственных значений матрицы силовых постоянных) положительны, и седловая точка, или переходное состояние, для которого одно из собственных значений матрицы вторых производных отрицательно. Эти две точки являются стационарными, т.е. в минимуме и в переходном состоянии все силы на атомах (первые производные от энергии) равны нулю. В минимуме любое изменение геометрии молекулы приводит к увеличению энергии. В седловой точке (см. рис. 1) смещение по координате одного из нормальных колебаний понижает энергию, в то время как смещение по другому направлению увеличивает энергию.

Структуры, в которых несколько значений матрицы вторых производных имеют отрицательные значения, не являются ни минимумами, ни переходными состояниями [7].

Понятие поверхности потенциальной энергии применяют во многих областях теоретической химии (молекулярная спектроскопия, безызлучательные квантовые переходы, межмолекулярные взаимодействия, конформационный анализ и др.). Наиболее плодотворно его применение в теории химических реакций и в химической кинетике. Природа поверхности потенциальной энергии имеет важное значение в расчетах молекулярных систем [8].

Рассмотрим простейшую элементарную реакцию обмена:



Кинетика этой реакции хорошо изучена. Впервые попытка приближенного расчета поверхности потенциальной энергии этой реакции методом валентных связей была сделана Эйрингом и Поляни [7]. Более точные расчеты были произведены методом МО ССП [9]. Было показано, что наиболее вероятной структурой переходного состояния для реакции (1) должна быть линейная структура $(\text{H}-\text{H}-\text{H})^\ddagger$. При этом энергия отталкивания ядер минимальная. Теоретически рассчитанное значение E_a для реакции (1) было определено равным 41 кДж/моль, в то время как опытное значение энергии активации составляет $E_a = 35,5 \pm 2,1$ кДж/моль. Полученное совпадение расчетного значения E_a и значения энергии, оцененного опытным путем, можно считать хорошим.

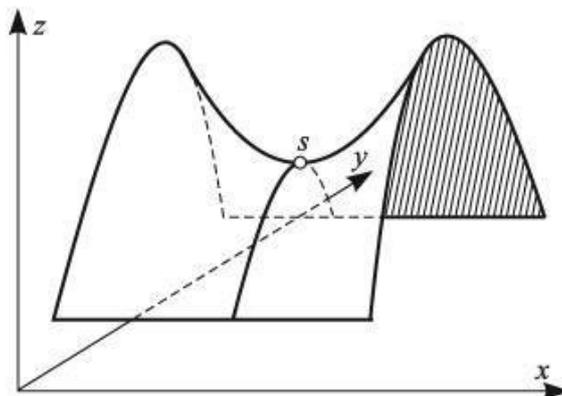


Рисунок 1. К понятию «седловая точка» (S — седловая точка) [6]

Представлялось интересным изучение кинетики реакции (1) методами современной квантовой химии. На сегодняшний день методы квантовой химии получили широкое распространение в численном моделировании электронной и атомной структур сложных систем молекулярных, кристаллических и переходных (нано-) размеров. Это связано с технологическим развитием соответствующего математического обеспечения. Сейчас в мире функционирует достаточно много современных вычислительных комплексов, реализующих методы квантовой химии, однако для широкого круга пользователей наиболее доступно использование этих методов в известной квантово-химической программе HyperChem [10]. Бесплатную демонстрационную версию этой программы можно получить на сайте корпорации Hypercube (<http://www.hyper.com>).

Для выполнения квантово-химических расчетов в программе HyperChem нами был выбран полумпирический метод AM1, так как данный метод используется для молекул, содержащих элементы из главных подгрупп 1 и 2 групп периодической системы, и считается одним из наиболее точных (согласующихся с экспериментом) методов расчета [11].

Условимся, что рассматриваемая элементарная реакция (1) является адиабатической, т.е. реагенты в основном и конечном состояниях находятся в основном электронном состоянии. Будем рассматривать взаимодействие между молекулой H_2 и атомом $H\cdot$, когда центры всех атомов находятся на одной прямой. Для удобства пронумеруем атомы водорода в рассматриваемой системе от 1 до 3:



Обозначим расстояние между центрами $H1$ и $H2$ через $R(H1-H2)$, а расстояние между центрами $H2$ и $H3$ — через $R(H2-H3)$.

Потенциальная энергия E системы $H1-H2$ и $H3$ будет выражаться функцией от $R(H1-H2)$, $R(H2-H3)$ и угла между ними. При фиксированном значении валентного угла, равного 180° , потенциальная энергия системы E будет зависеть только от $R(H1-H2)$ и $R(H2-H3)$:

$$E = f(R(H1-H2), R(H2-H3)). \quad (3)$$

Зависимость E от $R(H1-H2)$ и $R(H2-H3)$, представленная графически в трехмерном пространстве, и есть поверхность потенциальной энергии рассматриваемой реакции обмена $H_2 + H\cdot \rightarrow H\cdot + H_2$.



$$R(H1-H2)=0,2 \text{ \AA}; R(H2-H3)=2,0 \text{ \AA}$$

Рисунок 2. Исходная конфигурация расчетной системы



$$R(H1-H2)=2,0 \text{ \AA}; R(H2-H3)=0,2 \text{ \AA}$$

Рисунок 3. Конечная конфигурация расчетной системы

Предварительные расчеты, выполненные для молекулы водорода H_2 методом AM1 в программе HyperChem, показали: минимум потенциальной энергии для системы H_2 соответствует межъядерному расстоянию, равному $r_e = 0,68 \text{ \AA}$; разрыв химической связи в молекуле водорода начинается с

межатомного расстояния, равного 2 Å. Исходя из этих значений мы установили граничные условия расчета:

- 1) Исходная конфигурация: $R(\text{H1—H2}) = 0,2 \text{ \AA}$ и $R(\text{H2—H3}) = 2,0 \text{ \AA}$ (рис. 2);
- 2) Конечная конфигурация: $R(\text{H1—H2}) = 2,0 \text{ \AA}$ и $R(\text{H2—H3}) = 0,2 \text{ \AA}$ (рис. 3).

С целью оптимизации времени выполнения расчетов нами был выбран шаг по координатам реакции $R(\text{H1—H2})$ и $R(\text{H2—H3})$ в 0,2 Å. В результате расчета 100 точек, соответствующих изменению геометрической конфигурации реакционной системы $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$, нами были получены полные энергии E_{total} для каждой из них (табл.).

Т а б л и ц а

Изменение значений полной энергии системы (E_{total} , ккал/моль) в ходе реакции обмена $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$

$R(\text{H}_2\text{-H}_3)$ \backslash $R(\text{H}_1\text{-H}_2)$	2 Å	1,8 Å	1,6 Å	1,4 Å	1,2 Å	1 Å	0,8 Å	0,6 Å	0,4 Å	0,2 Å
0,2 Å	-734,84	-734,7	-733,9	-731,7	-728,2	-722,6	-708,4	-668,4	-570,1	-360,71
0,4 Å	-855,47	-855,5	-855,07	-853,8	-851,8	-848,2	-838,2	-809,3	-735,3	-570,1
0,6 Å	-896,28	-896,5	-896,3	-895,7	-895,3	-894,5	-889,2	-868,6	-809,3	-668,4
0,8 Å	-893,69	-894	-894,1	-894,3	-895,6	-898,7	-900,7	-889,2	-838,2	-708,5
1 Å	-870,6	-871,7	-872,3	-873,6	-877,8	-887,4	-898,7	-894,5	-848,2	-722,6
1,2 Å	-843,22	-844	-845,7	-849,7	-859,6	-877,7	-895,6	-895,3	-851,8	-728,2
1,4 Å	-819,3	-821,5	-825,5	-833,6	-849,7	-873,6	-894,3	-895,7	-853,8	-731,6
1,6 Å	-802	-809,6	-815,01	-825,6	-845,7	-872,3	-894,1	-896,2	-855	-733,8
1,8 Å	-800	-803,6	-809,6	-821,5	-844,07	-871,7	-894	-896,4	-855,5	-734,7
2 Å	-797	-800	-791,9	-819,3	-843,22	-870,6	-893,6	-896,3	-855,47	-734,8

На основании полученной таблицы значений полной энергии расчетной системы в программе MS Excel нами была построена поверхность потенциальной энергии реакции обмена $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$ (рис. 4).

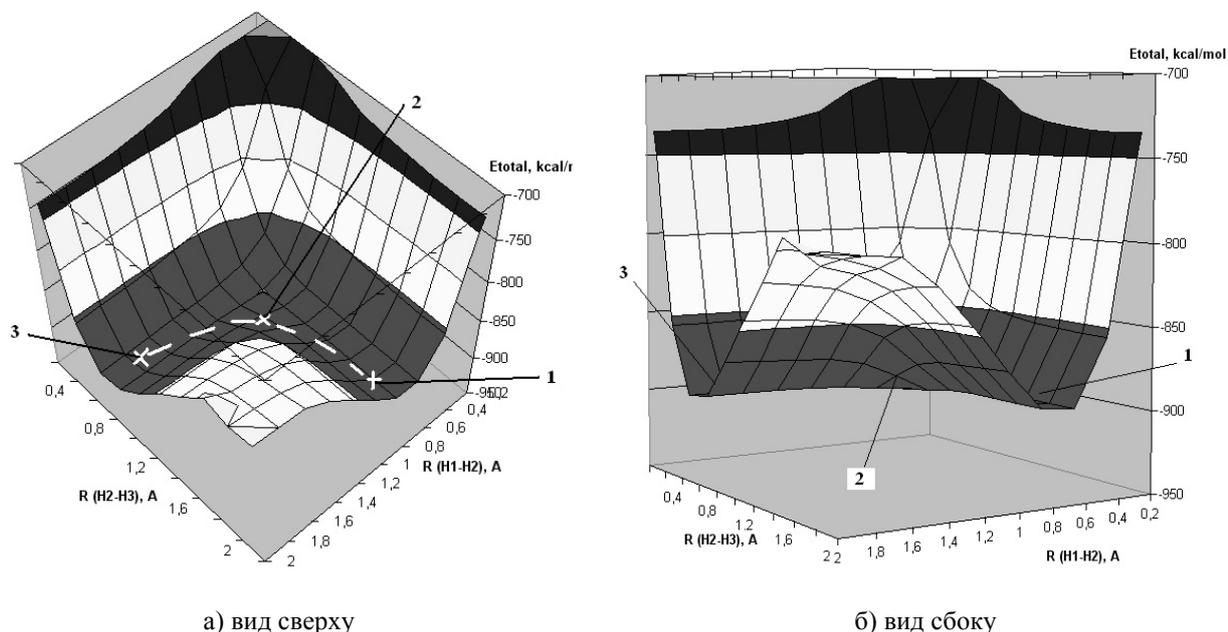


Рисунок 4. Поверхность потенциальной энергии реакции обмена $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$

Далее нам предстояло провести анализ полученной поверхности потенциальной энергии: найти исходное, конечное и переходное состояния рассматриваемой реакции; обозначить путь реакции; построить сечение поверхности потенциальной энергии вдоль пути реакции; оценить энергию активации.

Представленная на рисунке 4 диаграмма подобна топографической карте. Рассмотрим, как будет изменяться внутренняя энергия системы при столкновении молекулы H1—H2 с атомом H3 .

Полная энергия исходного состояния системы, отвечающая равновесной геометрической конфигурации $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$, соответствует минимуму энергии: $E_{\text{total}} = -896,5$ ккал/моль. Примем за исходное состояние системы состояние, обозначенное на рисунке 4 точкой 1. В этом состоянии атом H_3 находится на расстоянии $R(\text{H}_2\text{—H}_3) \approx 2$ Å. Энергия межмолекулярного взаимодействия между молекулой H_2 и атомом $\text{H}\cdot$ невелика, поэтому внутреннюю энергию системы можно принять равной энергии исходного состояния. При приближении атома $\text{H}\cdot$ к молекуле H_2 преодолеваются силы отталкивания, обусловленные обменным взаимодействием. Внутренняя энергия системы при этом возрастает. Точка, характеризующая состояние системы, будет двигаться по линии минимальных энергетических градиентов, изображенной на рисунке 4 пунктиром. В интервале между точками 1 и 3 система находится на перевале, разъединяющем исходное и конечное состояния.

Для нахождения на поверхности потенциальной энергии реакции обмена $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$ седловой точки (рис. 4), отвечающей переходному состоянию системы, нами были сделаны диагональные сечения таблицы значений полной энергии расчетной системы (табл.):

а) первое диагональное сечение — по диагонали с правого верхнего угла ($E_{\text{total}} = -360,71$ ккал/моль) к левому нижнему углу ($E_{\text{total}} = -797$ ккал/моль);

б) второе диагональное сечение — по диагонали с левого верхнего угла ($E_{\text{total}} = -734,7$ ккал/моль) к правому нижнему углу ($E_{\text{total}} = -734,7$ ккал/моль).

По полученным точкам были построены графики (рис. 5).

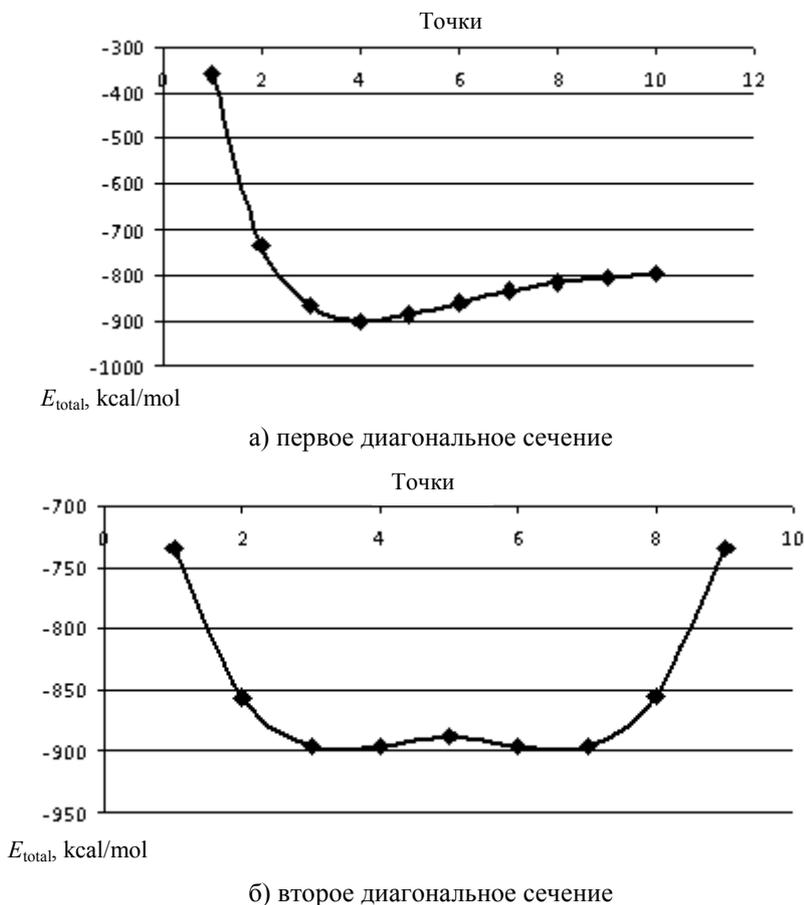


Рисунок 5. Диагональные сечения таблицы значений полной энергии расчетной системы $\text{H}_2 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{H}_2$

Точка, отвечающая минимуму энергии на сечении а) и имеющая меньшее значение энергии на «горбе» сечения б), есть так называемая «точка мини-макса» или «седловая точка». Именно она соответствует точке 2 — точке переходного состояния системы. В переходном состоянии геометрическая конфигурация соответствует линейному активированному комплексу $\text{H}_1\text{—H}_2\text{—H}_3$, межатомные расстояния $R(\text{H}_1\text{—H}_2) = R(\text{H}_2\text{—H}_3) = 1,0$ Å; полная энергия системы в переходном состоянии равна

$E_{\text{total}} = -887,4$ ккал/моль. Геометрическая конфигурация переходного состояния расчетной системы представлена на рисунке 6.

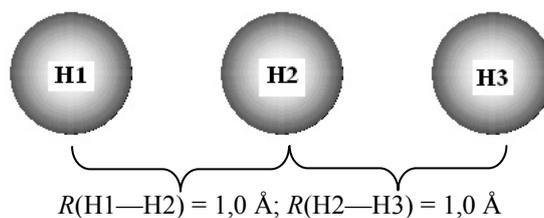


Рисунок 6. Геометрическая конфигурация переходного комплекса H1—H2—H3

На вершине энергетического барьера пути химической реакции $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$, в точке 2 (рис. 4), при $R(\text{H1-H2}) = R(\text{H2-H3}) = 1,0 \text{ \AA}$ атомы H1 и H3 энергетически тождественны. Система находится в переходном состоянии. Однако в состоянии атомов H1 и H2 есть существенное различие. Атом H3 продолжает движение по направлению к атому H2 за счет кинетической энергии поступательного движения, а атом H1 совершает колебательное движение относительно атома H2. На вершине потенциального барьера возникает взаимодействие в форме притяжения между атомом H3 и молекулой H1—H2, обусловленное обменным взаимодействием энергетических уровней молекулы H1—H2 и атома H3.

На пути от точки 2 к точке 3 энергия отталкивания переходит в энергию поступательного движения молекулы H2—H3 и атома H1. Внутренняя энергия системы уменьшается до энергии конечного состояния (молекулы H2—H3 и атома H1), равной $E_{\text{total}} = -896,5$ ккал/моль. В точке 3 система находится в состоянии молекулы H2—H3 и атома H1 (конечное состояние системы).

Таким образом, нами были определены исходное, переходное и конечное состояния исследуемой системы, а также обозначен путь реакции. Следующим этапом анализа построенной поверхности потенциальной энергии станет построение графика зависимости полной энергии системы $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$ от координаты реакции.

Любое изменение состояния исследуемой системы описывается движением точки, определяемой уравнением (3), по поверхности потенциальной энергии. Точка, отвечающая состоянию реагирующей системы, движется по поверхности потенциальной по пути минимальных энергетических затрат, по линии минимальных энергетических градиентов. Линию, которую описывает эта точка на поверхности потенциальной энергии, называют путем реакции или координатой реакции. На рисунке 7 представлен график зависимости потенциальной энергии исследуемой системы от координаты реакции.

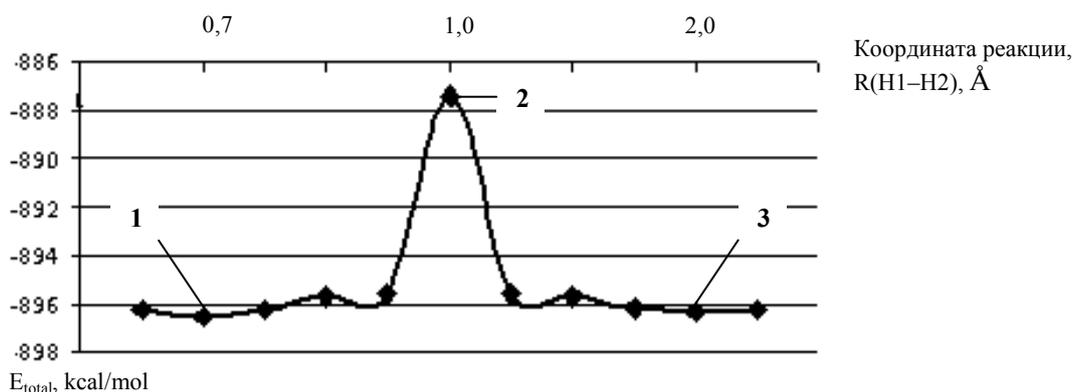


Рисунок 7. Зависимость полной энергии системы $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$ от координаты реакции

Путь простейшей реакции обмена $\text{H}_2 + \text{H}\cdot$ (рис. 7) будет представлять собой движение точки по кривой потенциальной энергии из исходного состояния 1, через вершину энергетического барьера переходного состояния 2, к конечному состоянию системы 3. Разность между энергией основного

состояния переходного комплекса E_0^\ddagger (Н1—Н2—Н3) и энергией исходных реагирующих веществ (E_0 (Н1—Н2) + E_0 (Н3)) дает истинную энергию активации реакции:

$$E_a = E_0^\ddagger$$
 (Н1—Н2—Н3) — (E_0 (Н1—Н2) + E_0 (Н3)). (4)

Выше нами было показано:

– энергия переходного комплекса E_0^\ddagger (Н1—Н2—Н3) = –887,4 ккал/моль;

– энергия исходных реагирующих веществ (E_0 (Н1—Н2) + E_0 (Н3)) = –896,5 ккал/моль.

Тогда энергия активации для рассматриваемой реакции обмена $H_2 + H\cdot$ составит:

$$E_a = -887,4 + 896,5 = 9,1 \text{ ккал/моль} = 38,1 \text{ кДж/моль.}$$

Опытное значение энергии активации данной реакции $E = 35,5 \pm 2,1$ кДж/моль. То есть совпадение расчетного значения E_a и значения энергии, полученного опытным путем, можно считать хорошим. Зная энергию активации, можно вычислить константу скорости реакции при любой температуре, а это позволит, в свою очередь, предсказать скорость химической реакции в любых условиях.

Таким образом, на основании выполненных квантово-химических расчетов нами была построена поверхность потенциальной энергии для простейшей реакции обмена $H_2 + H\cdot$. В результате анализа полученной поверхности потенциальной энергии были: определены исходное, переходное и конечное состояния системы; обозначен путь реакции; построен график зависимости полной энергии системы $H_2 + H\cdot$ от координаты реакции; определена энергия активации реакции. Хорошее согласование полученных данных с экспериментальными свидетельствует об адекватности использованной методики квантово-химического изучения кинетики реакции обмена, которая в дальнейшем может быть использована при изучении кинетики более сложных систем.

References

- 1 Great Soviet Encyclopedia / Ed. by A.M.Prokhorov. — 3rd edition. — Volumes 1-30. — Moscow: Soviet Encyclopedia, 1969. — P. 78
- 2 Leenson I.A. Chemical reactions: the thermal effect, balance, speed. — Moscow: Astrel, 2002. — 192 p.
- 3 Eremin E.N. Fundamentals of Physical Chemistry: Theory and problems: a textbook for high schools. — Moscow: Exam, 2005. — 480 p.
- 4 Emanuel N.M., Knorre D.G. Course of Chemical Kinetics. — 4th edition, revised and enlarged. — Moscow: High school, 1984. — 483 p.
- 5 Bazilevskiy M.V., Rjabov V.M. The methods of quantum chemistry in the theory of intermolecular interactions and solid // Modern Problems of Quantum Chemistry. — Leningrad, 1987. — P. 3–56.
- 6 von Petersdorff, Tobias. Critical Points of Autonomous Systems // Differential Equations for Scientists and Engineers (Math 246 lecture notes). — 2006 <<http://www.wam.umd.edu/~petersd/stab.html>>
- 7 Physical chemistry. — 2 volumes // Under the editorship of Krasnov K.S. — 3rd edition, corrected. — Moscow: High school, 2001. — 512 p., 319 p.
- 8 Denisov E.T., Sarkisov O.M., Lihtenshtein G.I. Chemical kinetics. — Moscow: Chemistry, 2000. — 568 p.
- 9 Umanskiy S.Y. The theory of elementary act of chemical transformation in the gas. — Moscow: Moscow State Univ., 2000. — 286 p.
- 10 Solovev M.M. Computer Chemistry. — Moscow: SOLON-Press, 2005. — 536 p.
- 11 Stepanov N.F. Quantum mechanics and quantum chemistry. — Moscow: Mir, 2001. — 518 p.

И.А.Пустолайкина

Қарапайым айналмалы реакциялар кинетикасын квантты-химиялық зерттеу

Алмасу реакция барысындағы $H_2 + H\cdot$ жүйесінің толық энергия өзгерісі HyperChem программасының квантты-химиялық пакетінің AM1 жартылай эмпирикалық әдісімен бағаланды. Зерттелетін реакция потенциалдық энергиясының беттік ауданы құрастырылды. Жүйенің бастапқы, ауыспалы және соңғы күйлері анықталды. Реакцияның жолы белгіленді. Жүйенің толық энергиясының реакция координатасынан тәуелділік графигі салынды. Реакцияның активтену энергиясы зерттелді.

I.A.Pustolaikina

Quantum-chemical study of the simplest metathesis kinetics

Change in the total energy of the system $H_2 + H\cdot$ during the exchange reaction is estimated using semiempirical method AM1 quantum-chemical program package HyperChem. Potential energy surface of the reaction is plot. Initial, transitional and final states of the system are defined. The dependence of the total energy of the reaction coordinate is constructed. Activation energy determined.

Ш.К.Амерханова, Д.С.Бельгибаева, Н.Ж.Тажимбетова, М.С.Татибаева

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)

Гидродинамические характеристики полимерно-солевых композиций

На примере хлорида натрия вискозиметрическими и денсиметрическими способами исследована ассоциация поливиниловых спиртов с низкомолекулярными соединениями. В соотношении 3:1 и 1:1 получены устойчивые комплексы, которые видны по изменению вязкости. Впервые исследованы гидродинамические свойства в присутствии сильных электролитов и без них. Рассчитаны кинетические свойства процессов ассоциации поливиниловых спиртов с ионами электролитов.

Ключевые слова: ассоциация поливиниловых спиртов, вязкость, комплексы, гидродинамические свойства, ионы электролита.

Медицина в настоящее время вышла на новый качественный уровень, и это связано, прежде всего, с открытием и более широким применением наночастиц, как металлической, так и органической природы. Это и дезинфицирующие и антибактериальные свойства наночастиц серебра, противоопухолевые препараты на основе наночастиц золота и других благородных металлов [1], а также адресная доставка лекарственных препаратов, в основе которой лежат специфические свойства органических молекул, причем полимеры занимают в этом ряду не последнее место.

Но в то же время необходим учет взаимодействий, происходящих в организме при введении данных препаратов, динамики их распределения и механизма вывода из организма. В этом плане весьма перспективным направлением является моделирование биологических систем, анализ физико-химических параметров при изменении состава изучаемых объектов.

По данным литературных источников [2–4], кровезаменителями являются введенные в кровяное русло кровезамещающие жидкости (водные растворы высокомолекулярных веществ), временно выполняющие роль крови как своеобразного «жидкого органа». Особые требования к полимерам-кровезаменителям: длительно удерживаться в кровяном русле, для чего молярная масса полимера должна быть достаточно высокой; полностью выводиться из организма или вступать в обмен веществ; обладать постоянными физико-химическими свойствами (осмотическим давлением, вязкостью и др.), близкими по значению соответствующим показателям плазмы крови.

Как известно, доставка лекарственных препаратов к пораженному органу в организме производится посредством кровеносной системы или в частном случае — крови, при этом одними из лучших заменителей плазмы крови являются разбавленные растворы поливинилового спирта (как дезинтоксикаторы $M_r = 10000$) либо физиологический раствор (0,9 % раствор хлорида натрия). Все кровезаменители готовят на физиологическом растворе с доведением pH до 5–7 [2]. Поэтому определение гидродинамических параметров смесей полимер — сильный электролит является актуальным не только с химической, но и с медицинской точки зрения.

Экспериментальная часть

Вискозиметрические исследования проводились с использованием вискозиметра марки ВПЖ-2 по следующей методике [5–6]. Используемые реактивы (хлорид натрия (NaCl) «х.ч.», $C = 0,001$ М), поливиниловый спирт ($M = 2,0053 \cdot 10^4$ г/моль), $C = 0,001, 0,1, 10$ г/л. Молекулярная масса поливинилового спирта определялась вискозиметрическим методом [7]. Растворы были приготовлены путем растворения точной навески в дистиллированной воде. Используемые реактивы имели квалификацию «х.ч.», «ч.д.а.» и «ос.ч.».

Обсуждение результатов

Особое внимание следует уделить физико-химическим свойствам (осмотическое давление, вязкость полимеров), для плазмы крови вязкость в 1,8–2,2 раза больше, чем для воды. Результаты измерения вязкости и плотности растворов поливинилового спирта в интервале концентраций 10^{-2} – 10^{-7} г/л при 298 К приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Плотность, удельная и относительная вязкость растворов ПВС при 298 К

$C(\text{ПВС}), \%$	$d_{20}^4, \text{г/см}^3$	$\eta/\eta_0, \text{сПз}$	$\eta_{\text{вд}}, \text{сПз}$	$\eta_{\text{вд}}/C$
10^{-2}	0,9112	1,0158	0,0158	1,58
10^{-3}	0,9113	0,9879	-0,0121	-6,05
10^{-4}	0,9112	0,9693	-0,0307	-102,33
10^{-5}	0,9095	0,9647	-0,0353	-883,72
10^{-6}	0,9096	0,9609	-0,0391	-7813,95
10^{-7}	0,9095	0,9581	-0,0419	-69767,40

Из данных таблицы видно, что увеличение концентрации способствует возрастанию вязкости и, как следствие, изменению гидродинамических размеров. Сравнивая полученные данные с вязкостью плазмы крови, можно сделать вывод, что наиболее близкой концентрацией ПВС является 10^{-1} – 10^{-2} г/л.

Авторами [8] методом динамического светорассеяния (ДСР) изучен характер агрегации макромолекул ПВС в растворе в зависимости от концентрации полимера c , температуры раствора T , времени выдержки раствора τ и типа растворителя. Выявлено, что для слабо концентрированных растворов ПВС (> 6 г/л) наблюдается только один пик, отвечающий гидродинамическому радиусу изолированной цепи макромолекулы $R_h = 14,8$ нм.

Как отмечалось ранее [2], все заменители плазмы готовятся на физиологическом растворе, который содержит 0,9 % NaCl (0,156 моль/л). В связи с этим возникает вопрос, как присутствие хлорида натрия в достаточно высокой концентрации сказывается на реологических свойствах растворов плазмозаменителей, и в частности поливинилового спирта. Для ответа на этот вопрос были проведены исследования вязкости и других реологических характеристик растворов поливинилового спирта в присутствии хлорида натрия ($C = 0,001$ М), в качестве варьируемых параметров определены соотношения поливиниловый спирт:раствор электролита 3:1; 1:1; 1:3, концентрация полимера 10; 0,1; 0,001 г/л, температура 298–328 К (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Удельная и относительная вязкость растворов ПВС в присутствии хлорида натрия при 298 К

	$\tau_{\text{ср}}, \text{с}$	$\eta/\eta_0, \text{сПз}$	$\eta_{\text{вд}}, \text{сПз}$	$\eta_{\text{вд}}/C$
0,0001 % ПВС	2,084	0,9693	-0,0307	-306,98
ПВС:NaCl				
3:1	2,116	0,9842	-0,0158	-210,853
1:1	2,030	0,9442	-0,0558	-1116,28
1:3	2,062	0,9591	-0,0409	-1637,21
0,01 % ПВС	2,184	1,0158	0,0158	1,58
ПВС:NaCl				
3:1	2,156	1,0028	0,0028	0,3721
1:1	2,160	1,0047	0,0047	0,9302
1:3	2,072	0,9637	-0,0363	-14,51
1 % ПВС	3,234	1,5042	0,5042	0,5042
ПВС:NaCl				
3:1	2,548	1,1851	0,1851	0,2468
1:1	2,346	1,0912	0,0912	0,1823
1:3	2,348	1,0921	0,0921	0,3684

Показано, что введение сильного электролита в случае низких концентраций раствора полимера приводит к снижению вязкости раствора, что говорит о незначительном изменении конформаций макромолекулярных цепей во всем интервале соотношений. Следовательно, раствор электролита не взаимодействует с функциональными группами поливинилового спирта.

Обратная картина наблюдается при добавлении электролита (хлорида натрия) к более концентрированному раствору полимера: имеет место повышение вязкости, причем максимальное значение характерно для соотношения ПВС:NaCl, равного 1:1 для 0,01 % ПВС.

Далее по формуле Флори-Фокса [9] были рассчитаны невозмущенные размеры макромолекул. Результаты отражены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Изменение гидродинамических характеристик растворов смесей ПВС:NaCl при T = 298 К

Раствор	$[\eta]$, см ³ /г	$M \cdot 10^{-4}$, г/моль	$\langle \bar{h} \rangle^2$, м	$n \cdot 10^{-2}$	$\sin \theta/2$	l	$(\langle \bar{h} \rangle^2)^{1/2}$, нм
Исходн. ПВС	0,16	2,053	$1,00 \cdot 10^{-12}$	4,66	0,2201	0,154	408
ПВС:NaCl							
3:1	0,37	2,053	$1,94 \cdot 10^{-12}$	4,66	0,2201	0,154	1392,347
1:1	0,94	2,053	$3,58 \cdot 10^{-12}$	4,66	0,2201	0,154	1892,664

Показано, что для поливинилового спирта среднеквадратичное расстояние между концами принимает высокие значения, следовательно, макромолекула полимера является жесткой. Это обусловлено наличием боковых заместителей, образующих водородные связи как между собой, так и растворителем, которые увеличивают потенциальный барьер вращения. Расстояние от макромолекулярной цепи до центра тяжести клубка составляет 408 нм.

Как видно из данных таблицы 3, имеет место увеличение невозмущенных размеров макромолекул при добавлении сильного электролита, что говорит о протекании процессов экранирования макромолекулярных цепей за счет электростатических взаимодействий.

Однако указанные выше системы уже являются многокомпонентными, поэтому требуют оптимизирования как во времени, так и в количестве опытов, а следовательно, применения метода математического планирования [10] (табл. 4).

Т а б л и ц а 4

Изменение реологических свойств растворов смеси поливиниловый спирт:электролит (C(NaCl)=0,001 моль/л)

№ опыта	T, К	$C_{\text{ПВС}}$, г/л	Соотношение ПВС:NaCl	η , сПз
1	298	0	3:1	0,8083
2	298	0,1	1:1	1,0047
3	298	0,001	1:3	0,9591
4	308	0	1:1	0,4148
5	308	0,1	1:3	0,9383
6	308	0,001	3:1	0,9551
7	318	0	1:3	0,0213
8	318	0,1	3:1	0,9633
9	318	0,001	1:1	0,9385

На основании данных по изменению стационарного потенциала систем были получены частные зависимости от каждого фактора. Затем, используя матрицы, осуществляли выборку на каждый уровень фактора. В результате обработки экспериментальных данных получены частные зависимости и обобщенное уравнение. Полученные математические модели позволяют находить величину вязкости при любых задаваемых условиях:

$$y_{об}(\eta_{y_{об}}) = \frac{(-0,014t + 1,273)(-5359C_{\text{ПВС}}^2 + 541,5C_{\text{ПВС}} + 0,414)(0,538C_{\text{ПВС:NaCl}} + 0,508)}{0,778^2}$$

Для оценки адекватности значений функций отклика, полученных экспериментально и расчетным путем, на основе обобщенных уравнений рассчитаны коэффициенты множественной корреляции [10], которые представлены в таблице 5.

Анализируя полученные результаты, можем сделать вывод о том, что использование разработанных математических моделей на основе вероятностно-детерминированного подхода вполне правомерно для данных систем. Впервые рассчитаны кинетические параметры процессов ассоциации поливинилового спирта с хлоридом натрия (табл. 6, 7).

Таблица 5

Коэффициенты корреляции уравнений для системы ПВС–NaCl

Функция	R	t_R
$\eta = f(T)$	0,998	31,62
$\eta = f(C_{\text{ПВС}})$	0,999	31,62
$\eta = f(\text{соотношение ПВС:электролит})$	0,998	31,62

Таблица 6

Изменение кинетических параметров процессов взаимодействия в растворах смесей полимер-соль

$C_{\text{ПВС}}$, г/л	Соотношение ПВС:NaCl	E_a , кДж/моль	$\ln A$	ΔS^\ddagger , Дж/моль·К			
				278	283	288	293
0,001	3:1	61,49	11,48	188,63	188,61	188,59	188,58
	1:1	63,33	12,11	200,56	200,54	200,53	200,51
	1:3	219,70	41,61	765,41	765,40	765,38	765,36
0,1	3:1	50,87	9,52	151,04	151,02	151,00	150,99
	1:1	53,44	10,24	164,93	164,91	164,90	164,88
	1:3	97,41	18,82	329,10	329,08	329,06	329,05

Таблица 7

Изменение энтальпии активации при влиянии температуры и концентрации полимера

$C_{\text{ПВС}}$, г/л	Соотношение ПВС:NaCl	ΔG^\ddagger , кДж/моль			
		T , К			
		278	283	288	293
0,001	3:1	4,43	3,40	2,38	1,36
	1:1	2,95	1,87	0,79	-0,29
	1:3	2,29	-1,62	-5,52	-9,43
0,1	3:1	4,26	3,42	2,59	1,76
	1:1	2,96	2,06	1,16	0,25
	1:3	1,30	-0,42	-2,15	-3,87

Показано, что увеличение соотношения ПВС и NaCl приводит к повышению энергии активации, что свидетельствует о смене режима кинетического на диффузионный. При избытке ионов натрия происходит резкий скачок энергии активации, уменьшение количества свободных OH групп, т.е. не связанных с ионом металла. Для высоких концентраций ПВС характерен кинетический режим взаимодействия ионов натрия с ПВС. Отсутствие резкого скачка при соотношении 1:3 ПВС и NaCl свидетельствует об образовании донорно-акцепторных комплексов. Повышение концентрации ПВС приводит к снижению энергии активации, это объясняется повышением количества вакантных мест для связывания полимера с ионами натрия.

При повышении температуры происходит увеличение энтропии системы, что говорит о хаотичности расположения макромолекул в растворе. Это объясняется внедрением ионов натрия и разрыванием полимерного клубка, а также взаимным отталкиванием одноименно заряженных полимерных цепей. При повышении концентрации происходит снижение энтропии, что может быть вызвано ограничением количества доступных функциональных групп и непосредственным взаимодействием между полимерными цепями. При повышении температуры наблюдается понижение энтропии системы, так как увеличивается подвижность иона хлора и натрия, связь между ионами хлора и натрия ослабевает, а также повышается гибкость макромолекулярных цепей. Происходит изменение конформаций макромолекул, которые переходят в положение, обеспечивающее минимум затрат энергии. При повышении концентрации происходит снижение энтропии во всем интервале температур за счет ограниченности движения и образования водородных связей между цепями ПВС. При соотношениях полимер-соль 3:1, 1:1 наблюдается равномерное понижение энтропии активации, значит, электролит не оказывает значительного влияния на структуру растворов ПВС. При соотношении 1:3 происходит

резкое понижение энтропии активации. Это говорит об образовании локализованных агломератов NaCl с ПВС, однако отталкивания и развертывания цепей полимера не происходит вследствие наличия стерических препятствий.

При увеличении доли хлорида натрия в растворе наблюдается некоторая стабилизация переходного состояния, особенно при низких температурах. Для температуры 283 К характерно увеличение стабильности, вплоть до смещения равновесия в сторону прямой реакции. При соотношении ПВС:NaCl 1:3 наблюдается более сильное взаимодействие полимера с ионами электролита. Повышение температуры способствует стабилизации промежуточного комплекса, вследствие чего возможно образование соединений включения, в которых роль «хозяина» выполняет полимер, а «гостем» служат ионы натрия и хлорид ионы, особенно для концентрации полимера 0,1 г/л. Переходное состояние более стабильно в интервале температур 283–293 К для концентрации 0,001 г/л, следовательно, образование прочных комплексов затруднено.

References

- 1 *Graham D., Faulds K., Smith E., Thompson D., Dougan J., McKenzie F., Stokes R., Ingram A.* Chemistry in the New World of Bioengineering and Synthetic Biology. — 22–24 Sept. 2008. — Said Business School, Oxford, UK, 2008. — P. 109.
- 2 *Plate N.A., Vasil'ev A.E.* Physiologically active polymers. — M.: Chemistry, 1986. — 296 p.
- 3 *Plate N.A.* Polymers for medicine // Science in USSR. — 1986. — № 1. — P. 2–9.
- 4 *Manabu S.* Polymers of medical appointment. — M.: Medicine, 1981. — 248 p.
- 5 *Kurenkov V.F.* Practicum on Polymers' Physic and Chemistry. — M.: Chemistry, 1990. — 300 p.
- 6 *Karetnikov G.S., Kozyreva N.A., Kudryashov I.V.* Practicum on Physical Chemistry. — M.: Vysh. shk., 1986. — 495 p.
- 7 *Gorbachev S.V.* Practicum on Physichal Chemistry. — M.: Vysh. shk., 1974. — 496 p.
- 8 *Pakhomov P.M., Khizhnyak S.D., Nordmeier E., Nierling W., Lechner M.D.* Processes of structure forming in aqueous solutions of polyvinyl alcohol // Highly molecular compounds. Series A. — 1999. — Vol. 41. — № 6. — P. 1035–1039.
- 9 *Tager A.A.* Polymers' Physico-Chemistry. — M.: Chemistry, 1985. — 253 p.
- 10 *Malyshev V.P.* Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment. — Alma-Ata: Science, 1977 — 37 p.

Ш.К.Әмерханова, Д.С.Белгібаева, Н.Ж.Тәжімбетова, М.С.Татибаева

Полимер-тұзды композициясының гидродинамикалық сипаттамасы

Вискозиметрлі және денсиметрлі әдістермен поливинилді спирттің төмен молекулярлық қосылыстармен ассоциация процесі хлорид натрий мысалында зерттелді. 3:1 және 1:1 хлорид натрий қатынастарында поливинилді спиртпен жеткілікті берік комплекстер түзетіні көрсетілді, бұл тұтқырлықтың өзгеруінде көрініс табады. Бірінші рет поливинилді спирт ерітінділерінің күшті электролит қатысымен және қатысынсыз гидродинамикалық қасиеттері анықталды. Поливинилді спирттің күшті электролит иондарымен ассоциация процестерінің кинетикалық қасиеттері есептелді. ПВС:NaCl үшін 1:3 қатынасында макромолекулярлы тізбектердің айналымдары жүреді, нәтижесінде экрандалу процестері өтеді.

Sh.K.Amerkhanova, D.S.Belgibaeva, N.Zh.Tazhimbetova, M.S.Tatibaeva

Hydrodynamic characteristics of polymeric-salt compositions

The association processes of polyvinil alcohol with lowmolecular compounds on example of the sodium's chloride have been studied by the viscosimetric and densimetric methods. It is shown that sodium's chloride for correlations 3:1 and 1:1 formed reasonably stable complexes with PVA, that indicate viscosity's changes have been. For the first time hydrodynamic parameters of polyvinil alcohol solutions have been determined in the presence and in without of strong electrolyte. Kinetic parameters of association's processes of polyvinil alcohol with strong electrolyte's ions have been calculated. It Is shown that in correlation's 1:3 presents for systems PVA:NaCl results the unwinding an macromolecular chains in consideration of run of the screening processes.

А.В.Борисенко, Е.С.Винс

ТОО «ABSolut Ecology», Караганда (E-mail: absolut@absolutecology.com)

О кластерном механизме диссоциации диоксида углерода в газоразрядной зоне

В статье рассмотрен обзор механизмов расщепления диоксида углерода в газоразрядной зоне В5 аппарата. В аппарате в известных реакционных зонах происходит ионизирование составляющих диоксида углерода и при этом начальные составляющие элементы CO_2 распадаются и всплывают на поверхность воды.

Ключевые слова: газоразрядная зона, механизм расщепления, электромагнитное поле, электрогазоразрядная установка.

Научные исследования последних десятилетий структуры и свойств воды показали уникальность данного химического объекта. В настоящее время доказано существование различных структур и кластеров воды, которые обусловлены особенностью её физических свойств и наличием водородных связей между атомами водорода и кислорода.

Коллективом авторов [1–3] исследована структурированная вода и установлено влияние структуры воды на биологические процессы в живых организмах. Такое влияние было объяснено электромагнитными свойствами воды. Авторами работы [4] было зафиксировано, что кластерные структуры воды могут излучать электромагнитные волны при своем функционировании. При рассмотрении энергии взаимодействия при сближении молекул воды (расстояние изменяется от R_0 до R_1) и их взаимном удалении (расстояние изменяется от R_0 до R_2), как это показано на рисунке 1, под действием внешнего электромагнитного поля были отмечены колебательные движения (например, от R_1 до R_2).

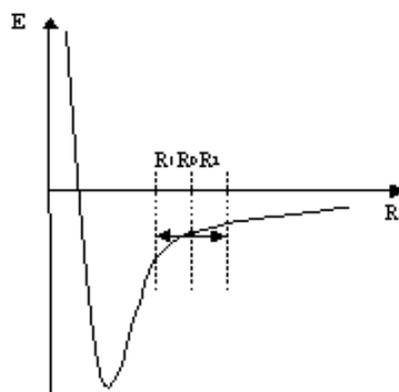


Рисунок 1. Энергия взаимодействия молекул воды

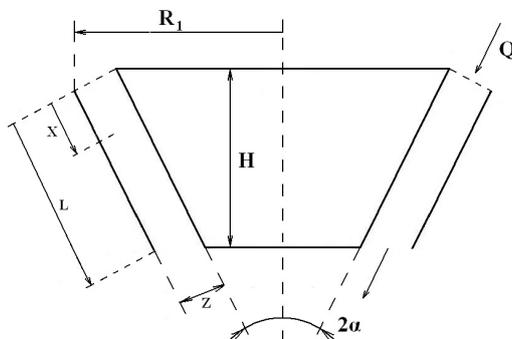
При этом каждый элемент самоорганизованной структуры воды под воздействием электромагнитного излучения смещается по отдельности и фиксируется искажение геометрии структуры, что приводит к накоплению энергии напряжения в системе до значения энергии водородной связи, превышающей в 500–1000 раз энергию электромагнитного поля. При достижении этой величины происходит разрыв водородной связи, и структура разрушается. В результате этого разрыва могут образовываться H^+ , OH^- и гидратированный электрон e^- . Исследователями [4] впервые экспериментально было обнаружено излучение гидратированных электронов в дистиллированной воде.

Таким образом, под воздействием электромагнитного поля происходит накопление энергии в кластерной структуре воды до критического значения и далее — разрыв связей в системе. Энергия разрыва трансформируется в другие типы энергии.

В случае химических превращений диоксида углерода в газоразрядной зоне это может быть диссоциация молекул CO_2 по кластерному механизму с использованием данной энергии.

Экспериментальная часть

Исследования проведены на электрогазоразрядной установке В5. Геометрически рабочая зона представляет собой полость между двумя коаксиальными конусами (рис. 2), из которых: внутренний — катод, внешний — анод. Поток очищенного газа вместе с атмосферным воздухом поступает сверху в рабочую область через кольцевую щель между конусами и выходит снизу.



Z — рабочее расстояние между поверхностями анода и катода; α — половина угла у вершины конусов; R_1 — радиус кромки перелива анода; x — расстояние от кромки перелива до текущей точки на аноде вдоль образующей конуса анода; L — длина образующей рабочей части конуса анода; H — высота инжектора

Рисунок 2. Геометрия рабочей зоны

Сечение рабочей области конусом, перпендикулярным (как поверхность) конусам анода и катода, имеет площадь

$$S = p - qx; \tag{1}$$

$$p = 2\pi R_1 Z - \pi Z^2 \cos \alpha; \tag{2}$$

$$q = 2\pi Z \sin \alpha. \tag{3}$$

В условиях эксперимента определено время, необходимое частице газа для достижения уровня x при расходе газа на входе установки Q , который не меняется на протяжении всего пути потока одинакового сечения:

$$t(x) = \frac{1}{Q} \int_0^x S dx = \frac{1}{Q} \left(pX - q \frac{X^2}{2} \right). \tag{4}$$

Время пребывания частицы газа в рабочей области:

$$T = \frac{1}{Q} \left(pL - q \frac{L^2}{2} \right) = \frac{1}{Q} \left(\frac{pH}{\cos \alpha} - \frac{qH^2}{2 \cos^2 \alpha} \right). \tag{5}$$

Средняя скорость движения газа в рабочей области на уровне x :

$$V(x) = \frac{Q}{S} = \frac{Q}{p - qx}. \tag{6}$$

Для установки В5: $R_1 = 1,65$ м; $H = 1$ м; $Z = 0,22$ м; $x = 0$, L , $\alpha = 30^\circ$, получены:

$$S = 2,149 - 0,691x;$$

$$t(x) = \frac{1}{Q} (2,149x - 0,346x^2);$$

$$V(x) = \frac{Q}{2,149 - 0,691x};$$

$$L = \frac{1}{\cos 30^\circ} = 1,155 \text{ м.}$$

Для $Q = 900 \div 13500 \text{ м}^3/\text{ч} = 0,25 \div 3,75 \text{ м}^3/\text{с}$ расчетные данные приведены в таблице 1.

Параметры газового потока в установке В5

Q , м ³ /с	$Q = 0,25$ м ³ /с		$Q = 3,75$ м ³ /с	
	$x = 0$	$x = L$	$x = 0$	$x = L$
t , с	0	8,08	0	0,54
V , м/с	0,116	0,185	1,74	2,78
S , м ²	2,149	1,351	–	–

Результаты и их обсуждение

На основании выбранных гидромеханических и электромеханических условий процесса в газоразрядной зоне установки В5 проведены расчеты возможности диссоциации диоксида углерода с образованием сажи.

Объем рабочей области W до уровня x определен как

$$W = \int_0^x S dx = \left(pX - q \frac{X^2}{2} \right). \quad (7)$$

Объем всей рабочей области имеет значение:

$$W(L) = \left(pL - q \frac{L^2}{2} \right) = \left(2,149 \cdot 1,155 - 0,691 \cdot \frac{1,155^2}{2} \right) = 2,021 \text{ м}^3. \quad (8)$$

Количество ионов, образующихся в секунду на поверхности катода, составляет:

$$n_u = \frac{I}{e} = \frac{3,5 \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 2,19 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}, \quad (9)$$

где $e = 1,16 \cdot 10^{-19} \text{ К}$ — заряд электрона; $E = 105 \text{ кВ}$ — рабочее напряжение; $I = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ А}$ — ток инжектора.

По расчетным данным [5] плотность ионов, одновременно находящихся в рабочей области, $Z_u = 10^{15} \text{ м}^{-3}$, т.е. количество ионов в рабочей области в данный момент времени составляет:

$$N_u = Z_u \cdot W(L) = 10^{15} \cdot 2,021 = 2,021 \cdot 10^{15}. \quad (10)$$

За время нахождения частицы газа в рабочей области от 0,54 до 8,08 с заряд рабочей области пополнится от $0,54 \cdot 2,19 \cdot 10^{16} = 1,18 \cdot 10^{16}$ до $8,08 \cdot 2,19 \cdot 10^{16} = 17,7 \cdot 10^{16}$, т.е. полный заряд рабочей области обновится с $\frac{1,18 \cdot 10^{16}}{2,021 \cdot 10^{15}} = 5,8$ до $\frac{17,7 \cdot 10^{16}}{2,021 \cdot 10^{15}} = 87,6$ раза при расходе газа от 3,75 до 0,25 м³/с соответственно.

Определим количество элементарных зарядов, вышедших из катода, на единицу объема прошедшего газа:

$$N_{э.з.}(Q) = \frac{n_u \cdot T}{Q \cdot T} = \frac{2,19 \cdot 10^{16}}{Q}. \quad (11)$$

Для $Q = 0,25 \div 3,75 \text{ м}^3/\text{с}$:

$$N_{э.з.}(0,25) = \frac{2,19}{0,25} \cdot 10^{16} = 8,76 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3};$$

$$N_{э.з.}(3,75) = \frac{2,19}{3,75} \cdot 10^{16} = 0,58 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-3}.$$

Таким образом, учитывая, что при давлении 725 мм рт. ст. и температуре 23 °С моль газа занимает 22,9 л, в расчете на 1 молекулу проходящего через рабочую область газа количество элементарных зарядов, прошедших через газ, составит:

$$N_m^{-1}(0,25) = \frac{1000}{22,9} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1}{8,76 \cdot 10^{16}} = 0,30 \cdot 10^7;$$

$$N_m^{-1}(3,75) = \frac{1000}{22,9} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{1}{0,58 \cdot 10^{16}} = 4,53 \cdot 10^7.$$

Количество диссоциированных в установке молекул CO₂ при концентрации его на входе в рабочую область от 0,01 до 0,05 м³/с на 1 элементарный заряд приведено в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

**Количество диссоциированных в установке молекул CO₂,
приходящееся на 1 элементарный заряд ионного тока**

<i>Q</i> (м ³)с	0,25	3,75
[CO ₂] = 0,01	0,3 · 10 ⁷	4,53 · 10 ⁷
[CO ₂] = 0,05	1,5 · 10 ⁷	22,7 · 10 ⁷

Из приведенных данных следует, что для построения качественной химической и кинетической модели процессов в рабочей области каждый ион, проходя через очищаемый газ в том или ином виде, должен вызвать порядка не менее 10⁷ актов конверсии С из CO₂.

Приведенные в уравнениях (1)–(11) энергетические расчеты исключают возможность конверсии С из CO₂ только за счет энергии химических связей компонентов газового потока, поэтому, предположительно, дополнительным источником энергии может служить энергия межмолекулярных взаимодействий молекул паров воды.

Таким образом, процессы под воздействием электрических зарядов могут идти через фазу образования кластеров, включающих в себя молекулы CO₂, «ионы» и молекулы воды.

На роль ионов — носителей отрицательного заряда в газовой среде установки могут претендовать ионы, во-первых, могущие образовываться в прикатодной области, а во-вторых, имеющие достаточно большую энергию сродства к электрону, значения которых приведены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Сродство к электрону ионов рабочей зоны установки В5

Ион	H ⁻	O ⁻	O ₂ ⁻	O ₃ ⁻	H ₂ O ⁻	CO ₂ ⁻	C ⁻	C ₂ ⁻	ОН ⁻
Энергия сродства к электрону, эВ	0,75	1,46	0,44	2,9	0,9	3,8	1,27	3,5	1,83

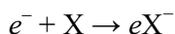
Как было указано в работах [5–6], на разрушение 1 молекулы CO₂ до С и O₂ необходимо минимум 9 молекул H₂O, при этом должен образоваться кластер из молекулы CO₂ и минимум 9 молекул H₂O, имеющий по крайней мере 1 избыточный электрон.

В такой конфигурации кластер должен распадаться, разорвав межмолекулярными связями H₂O молекулу CO₂ на С и O₂, но от него должна отделиться молекула O₂. Кроме того, этот кластер должен потерять свой отрицательный заряд, поскольку данный заряд должен будет участвовать в образовании порядка 10⁷–10⁸ таких кластеров.

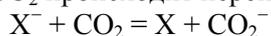
Кроме того, полученные из молекул воды и атомарного углерода кластеры должны успеть соединиться в кластеры больших размеров, затем снова получить заряд и электрическим полем рабочей области осадиться на аноде.

Таким образом, можно предложить следующий механизм цепочки электрохимических реакций распада оксидов углерода, отвечающий этим требованиям:

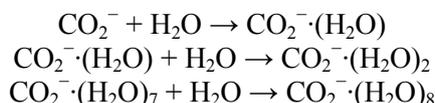
1. В прикатодной области образуются ионы X⁻, в качестве которых наиболее вероятны O₂⁻, H⁻, OH⁻:



2. При столкновении с молекулой CO₂ происходит перенос заряда с X⁻ на CO₂:



3. Далее начинается цепочка прилипания неионизированных молекул воды к полученному иону CO₂⁻:



4. Присоединение ещё одной молекулы воды уже энергетически достаточно для диссоциации CO_2 :

$$\text{CO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{C} \cdot (\text{H}_2\text{O})_9 + \text{O}_2]^-$$

Для обеспечения объема конвертируемого в установках типа В углерода полученный кластер либо потеряет электрон, поскольку он должен участвовать в $10^7 \div 10^8$ актах диссоциации молекул CO_2 , либо процесс роста кластера продолжится присоединением молекулы воды и недиссоциированных молекул CO_2 .

Диссоциация CO_2 в последнем случае будет происходить в составе кластера. Потеря электрона кластера может произойти только под воздействием внешнего электрического поля, для чего он должен попасть в область пристривного пространства игл катода, где электрического поля уже достаточно для деионизации кластера, но недостаточно для его полного разрушения.

Рост кластера за счёт присоединения молекул воды может продолжаться до тех пор, пока энергия связи сталкивающейся с ним молекулы воды заметно превзойдет её тепловую энергию. Предельный объём такого кластера можно оценить, сравнивая эти энергии.

Энергия диполя в поле одного элементарного электрического заряда равна

$$E = \frac{De}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad (12)$$

где D — дипольный момент молекулы; e — заряд электрона, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ К; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; r — расстояние от заряда до середины диполя.

Средняя тепловая энергия 3-атомной молекулы:

$$E = 3kT, \quad (13)$$

где k — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/град; T — абсолютная температура.

Исходя из уравнений (12)–(13) при дипольном моменте воды $D(\text{H}_2\text{O}) = 1,84$ Дебая = $\frac{1,84}{3} 10^{-29}$ К·м, можно рассчитать радиус предельного объёма кластера: $r = 88 \cdot 10^{-10}$ м.

Тогда при газокинетическом диаметре H_2O , равном $2,7 \cdot 10^{-10}$ м, число молекул воды в полученном кластере может достигнуть

$$K \sim \left(\frac{88 \cdot 10^{-10}}{2,7 \cdot 10^{-10}} \right)^3 = 34622.$$

Число молекул CO_2 в образующемся кластере определяется отношением концентраций CO_2 и H_2O ($\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:18$) и отношением дипольных моментов.

Полученные комплексные соединения $\text{C}_s(\text{H}_2\text{O})_a$ после потери заряда соответствующими токами объединяются в более крупные, получают снова избыточный заряд и электрическим полем рабочей области осаждаются на аноде.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что в реакционной зоне электрогазоразрядной установки В5 за счет образования кластеров между ионизированными частицами диоксида углерода и конденсирующими на ее поверхности молекулами воды осуществляются процессы диссоциации CO_2 на исходные элементы; не исключаются восстановительные процессы с участием атомарного водорода.

References

- 1 Zenin S.V., Tyaggllov B.V. The hydrophobic model of the structure of water molecules associate // J. Phys. Chemistry. — 1994. — Vol. 68. — № 4. — P. 636–641.
- 2 Zenin S.V. Investigation of the structure of water by proton magnetic resonance method // Reports Russian Academy of Science. — 1993. — Т. 332. — № 3. — P. 328–329.
- 3 Zenin S.V., Tyaggllov B.V. The nature of hydrophobic interaction. The emergence of orientation fields in aqueous solutions // J. Phys. Chemistry. — 1994. — Vol. 68. — № 3. — P. 500–503.
- 4 Loshitskii P.P., Sytnik M.G. Own radiation of the cluster system of water // Electronics and Communications. — 2002. — № 15. — P. 170–172.
- 5 Borisenko A.V., Grishin A.V., Gazaliev A.M., Muldahmetov Z.M., Zhurinov M.J. Active factors of dark electric discharge between the needle cathode and a liquid anode in the solid electrode-gas-liquid system // Reports of National Academy of Sciences of Kazakhstan. — 2006. — № 6. — P. 69–74.
- 6 Borisenko A.V., Gazaliev A.M., Grishin A.V., Novick D., Rasskazova T.N. Plasma-chemical recovery of carbon oxides from flue gases in a unipolar ionization // Abstracts. International conference «Lomonosov-2006». — М., 2006. — Vol. 1. — P. 120.

А.В.Борисенко, Е.С.Винс

Газразрядты аумақта көміртек диоксидінің диссоциациялануының кластерлі механизмі туралы

Мақалада В5 қондырғысының газразрядталған аумақта көміртегі диоксидын бөлшектеу механизмдерінің жиынтығы қарастырылды. В5 қондырғысында қойылған реакциялық аумақта көміртегі диоксид құраушыларының өзара иондалу барысының жиынтығы және CO_2 -ның құраушы бастапқы элементтері бөлшектеніп, су молекуласының беткі қабатына жиналуы байқалды.

A.V.Borisenko, E.S.Vins

About the cluster mechanism of carbon dioxide dissociation in gas discharge zone

In this article the cluster mechanism of carbon dioxide dissociation in electro-gas discharge zone of B5 installation is studied. It was found that in the reaction zone of the electro-gas discharge installation B5 the process of dissociation of CO_2 to the original elements takes place due to the formation of clusters between the ionized particles of carbon dioxide and the water molecules condensing on the surface of the B5 installation.

Г.К.Шамбилова

Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова (E-mail: shambilova_gulba@mail.ru)

Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер – N-метилморфолин-N-оксид

Исследованы процессы растворимости в высокополярном донорного типа растворителе термотропных СК алкилен-ароматических сополиэфиров и изотропных поли-мета-фениленизофталамида. С помощью методов ДСК и поляризационной микроскопии прогнозирован ряд образования кристаллов и рассмотрены фазовые равновесия в системе, имеющих кристаллосольваты.

Ключевые слова: целлюлозные материалы, ЖК-полимеры, фазовое равновесие, морфологические особенности, процессы растворения.

Целлюлозные материалы, в первую очередь волокна, сформованные из растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (ММО), обладают уникальным комплексом свойств, таким как биоразлагаемость, высокие механические свойства, относительно высокая смачиваемость водой, что позволяет получать из них изделия бытового и технического назначения с хорошими эксплуатационными свойствами [1–6]. Созданные на ее основе молекулярные смесевые композиты с синтетическими полимерами позволяют улучшить деформационные свойства, регулировать гидрофильно-гидрофобный баланс и т.д.

В этой связи большой интерес представляет проведение детальных исследований эффективности ММО как растворителя по отношению к гидрофобным синтетическим полимерам различной природы, выявление общих закономерностей специфических взаимодействий ММО с полимерами и фазово-структурных особенностей образующихся растворов.

Экспериментальная часть

«Полимерными» объектами исследования были выбраны полярные линейные термотропные алкиленароматические полиэферы с мезогенными триадами на основе фумаровой и оксибензойной кислот с гекса- (ГП-6) и декаметиленовыми (ГП-10) развязками и сополиэферы (СПЭ) с различным содержанием элементарных звеньев исходных гомополимеров, а также СПЭ с мезогенными триадами из терефталевой и оксибензойной кислот и оксипропиленовыми (ППГ-200-ТОБ) и декаметиленовыми (ПДТОБ) развязками. Наряду с ЖК-полимерами была также исследована растворимость в ММО ряда алифатических и ароматических полиамидов. Более подробно процессы растворения, свойства и структурные особенности полученных растворов исследованы на примере аморфного поли-мета-фениленизофталамида (ПМФИА).

Растворы полимеров в ММО готовили механическим смешением порошкообразных компонентов с последующим нагреванием в стеклянных реакторах, снабженных перемешивающим устройством. Визуально контролировали полноту растворения с помощью поляризационного микроскопа по фиксации температуры перехода системы в полностью изотропное состояние.

Фазовое равновесие и морфологические особенности систем полимер – ММО изучали на поляризационном микроскопе «Voetius» (VEB Kombinat Nadema, ГДР).

ДСК-исследования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler-822e» при скорости нагревания 10 град/мин.

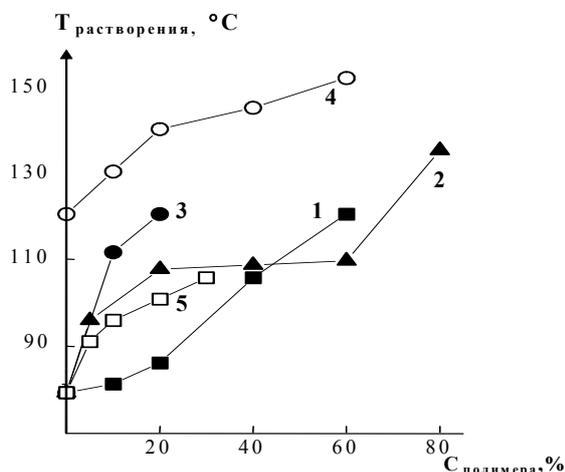
Результаты и их обсуждение

На основе визуальных наблюдений, а также определенных с помощью метода поляризационной микроскопии температур перехода смесевых систем полимеров с моногидратной (МГ) ММО в полностью изотропное однофазное состояние, соответствующих температурам растворения ($T_{\text{раств.}}$), были построены кривые растворимости исследуемых СПЭ и ПМФИА в ММО, представленные на рисунке 1.

Кривые 1, 2, 3 и 5 показывают, что растворимость исследуемых полиэфиров и сополиэфиров в МГ ММО уменьшается от ГП-6 до ППГ-200-ТОБ. При концентрации более 20 % получение растворов ПДТОБ в МГ ММО сопряжено с большими временами растворения и температурами выше

160 °С. Это приводит к деструкции СПЭ, поэтому в качестве растворителя использовали высокоплавкий ММО ($T_{пл.} = 120$ °С), который позволяет перевести раствор до 60 % ПДТОБ, что иллюстрирует кривая 4.

Использование различных форм ММО в качестве растворяющих систем для исследуемых сополиэфиров позволило установить, что, так же как и в случае гидрофильных полимеров, растворяющая способность ММО по отношению к гидрофобным полимерам возрастает с уменьшением содержания воды и, соответственно, повышением температуры плавления ММО.



1 — ГП-6 в МГ ММО; 2 — ГП-10 в МГ ММО; 3 — ПДТОБ в МГ ММО; 4 — ПДТОБ в ММО ($T_{пл.} = 120$ °С); 5 — ППГ-200-ТОБ в МГ ММО; 6 — ПМФИА в МГ ММО

Рисунок 1. Кривые растворимости ЖК СПЭ и ПМФИА в ММО

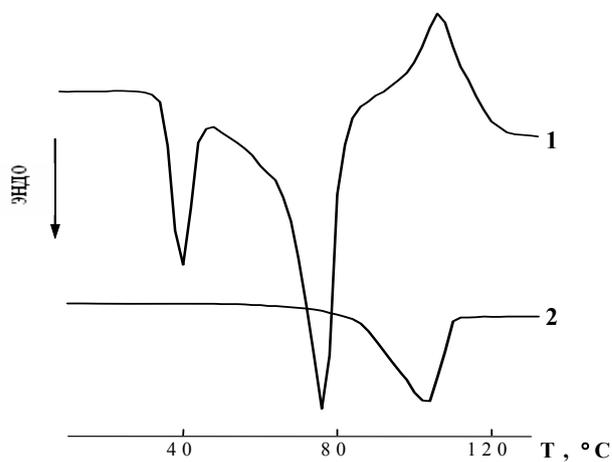


Рисунок 2. ДСК-термограммы смеси, содержащей 40 % ГП-10 – 60 % МГ ММО при первом (1) и втором (2) нагревах

Исследование процесса растворения ГП и СПЭ в ММО методом ДСК позволило выявить общий для всех систем характер полученных термограмм. На рисунке 2 приведены термограммы системы, содержащей 40 % ГП-10 в МГ ММО. Видно, что при нагревании смеси ГП-10 с МГ ММО вначале плавится низкотемпературная гидратная форма ММО (эндоэффект с максимумом при 36 °С), затем проявляется основной пик плавления МГ ММО (при 76 °С) (кривая 1). Одновременно с плавлением ММО в системе протекают процессы, сопровождающиеся экзоэффектом. При повторном нагревании характер кривой меняется: на термограмме присутствует только эндоэффект, максимум температуры плавления которого выше температуры плавления $T_{пл.}$ МГ ММО, но ниже $T_{пл.}$ исходного кристаллического сополиэфира (кривая 2). Выявленные зависимости дают возможность предположить, что между молекулами СПЭ и растворителя протекают взаимодействия с образованием в системе нового аддитивного соединения.

Исследование кинетики процесса растворения ГП-10 в МГ ММО методом ДСК позволило выявить эволюцию фазовых превращений в процессе формирования новой фазы. На рисунке 3 (кривая 1) показана термограмма образца, содержащего 40 % ГП-10 и 60 % МГ ММО. При повторном нагревании после часового выдерживания при комнатной температуре она характеризуется наличием как эндопика, так и экзопика. Следовательно, процесс формирования вновь образующегося аддитивного соединения еще не завершен, однако положение пика плавления ММО сместилось в область более низкой температуры, что, вероятно, сопряжено с перераспределением воды в системе в процессе образования аддукта. По всей видимости, макромолекулы гидрофобных сополиэфиров предпочтительнее сокристаллизуются не с молекулами МГ ММО. Высвобожденная при этом вода переходит в фазу растворителя, понижая его температуру плавления.

Визуально установлено, что при охлаждении происходит фазовый распад однофазных растворов и они становятся пастообразными, двухфазными. При увеличении времени кристаллизации вместо одного эндотермического пика плавления при 100 °С (рис. 2, кривая 2) на ДСК-термограммах (рис. 3,

кривые 2 и 3) появляются два широких перекрывающихся эндозффекта с максимумами при 85 и 95 °С соответственно.

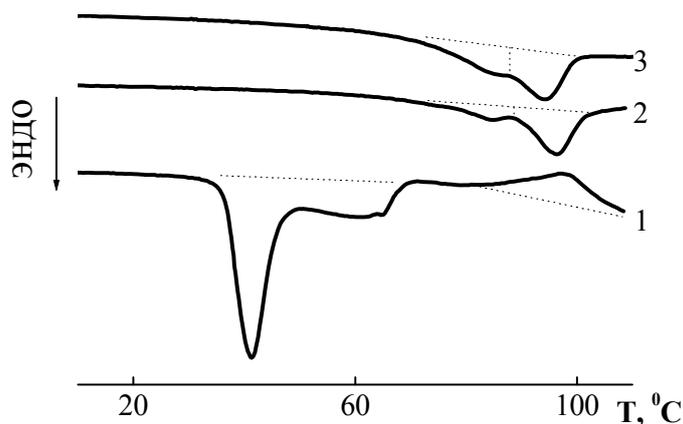


Рисунок 3. ДСК-термограммы смеси, содержащей 40 % ГП-10 – 60 % МГ ММО через 1 час (1), 12 часов (2) и 24 часа (3)

Однако, несмотря на определенную доказательность образования новой, по всей видимости, кристаллосольватной фазы в системах СПЭ–ММО с помощью метода ДСК, надежно констатировать это явление и достоверно идентифицировать структуру вновь образованного аддукта можно только рентгенографически.

Поскольку фазовый состав кристаллосольватов зависит от мольного соотношения «полимер-растворитель», то температурное положение эндозффектов плавления кристаллосольватов на термограммах ДСК изменяется. При этом достигается максимальное значение при мольном соотношении компонентов, отвечающих равновесному составу кристаллосольвата. ДСК-термограммы систем, содержащих от 20 до 60 % ГП-10 в МГ ММО, характеризуются постоянными тепловыми эффектами при 100–105 °С. Это свидетельствует о равновесной природе сформировавшейся в этой области концентраций кристаллосольватной фазы. Формирование кристаллосольватов наглядно демонстрируется наличием плато на кривой 2 (рис. 1) при температуре, соответствующей $T_{пл}$ кристаллосольвата ГП-10 с МГ ММО.

Следовательно, в концентрационном интервале ГП-10 в МГ ММО, равном 20–40 %, мольное соотношение полимера и растворителя, равное 1:5, отвечает составу кристаллосольвата, что подтверждает рассмотренная совокупность полученных экспериментальных данных.

References

- 1 Chanzy H., Nawrot S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. — 1982. — Vol. 20. — № 10. — P. 1924.
- 2 Cousley H.A., Smith S.B. // Lenzinger Ber. — 1996. — № 75. — P. 51.
- 3 Golova L.K. // Chem. Fibres. — 1996. — № 1. — P. 13.
- 4 Blaisse F.B. // Leader its Textile. — 1999. — № 1. — P. 16–24.
- 5 Golova L.K. // Russ. Chem. Journal (J. Russ. chem. community named after D.I.Mendeleyev). — 2002. — Vol. XLVI. — № 1. — P. 49.
- 6 Golova L.K., Borodina O.E., Rudinskaya G.Ya., Papkov S.P. Optical properties and structure of highly concentrated solutions of cellulose in N-methylmorpholyn-N-oxide // Chem. fibre. — 2001. — № 2. — P. 52–56.

Г.К.Шамбилова

Полимер – N-метилморфолин-N-оксид жүйесінің фазалық тепе-теңдігі мен морфологиялық ерекшеліктері

Термотропты СК алкиленароматты сополиэфирлердің және изотропты поли-мета-фениленизофталамидтің жоғары полярлы донор типті N-метилморфолин-N-оксид еріткіште еру процесі зерттелді.

ДСК және поляризациялық микроскопия әдістерімен кристалосольваттардың түзілу реттері болжамдалған және кристалосольваты бар жүйедегі фазалық тепе-теңдік қарастырылған.

G.K.Shambilova

**The phase equilibrium and morphological features of system
polymer – N-methylmorpholyn-N-oxide**

The solution processes of thermotropic liquidcrystallic copolyethers and isotropic poly-*metha*-phenilenizo-phthalamid in the donor type, high-polar solvent as N-methylmorpholyn-N-oxyde is investigated. The formation's stages of crystallosolvats are analyzed by means of polarization microscopic method. The phase equilibrium is considered in the systems containing crystallosolvants.

УДК 546.33:546,711/717+542.91+548.73+66.021.2

А.Т.Кездикбаева¹, Б.К.Касенов², М.М.Матаев³

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

²Институт фитохимии МОиН РК, Караганда;

³Казахский женский педагогический институт, Алматы (e-mail: aseki_k@mail.ru)

Синтез и исследование свойств двойного висмутита GdMgBiO₄

С помощью твердофазного обжига из оксидов гадолиния и висмута (III) из карбоната магния синтезирован висмутит состава GdMgBiO₄. Методом гомологии определены вид сингонии и параметры элементарных ячеек: $a = 10,85$; $Z = 16$; $V^0 = 1277,29 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рентг}} = 9,45 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{плнк}} = 9,87 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$. Методом динамической колориметрии в интервале 298,15–673 К были определены изобарные теплоемкости сложных висмутитов. На основе этих данных показаны уравнения зависимости $C_p^o \sim f(T)$ и рассчитаны зависимости термодинамических функций от температуры $C_p^o(T)$, $S^o(T)$, $H^o(T) - H^o(298,15)$, $\Phi^x(T)$. Исследование электрофизических свойств соединения GdMgBiO₄ показали, что они могут использоваться как частичные электропроводники.

Ключевые слова: синтез висмутитов, равновесный состав, рентгенофазовый анализ, изобарные теплоемкости, термодинамические функции.

Установление взаимосвязи между составом, строением и свойствами веществ является одной из важнейших проблем современной химии. Знание взаимосвязи строения и свойств позволяет систематизировать, а также предсказывать существование и направленный синтез соединений с заданными свойствами. Проведенные некоторыми зарубежными учеными систематические исследования перспективных по электрическим свойствам материалов показали, что электрические параметры сложных оксидов определяются не только сложным химическим составом, но также фазовым составом и структурой кристаллической решетки. Стехиометрия фаз и симметрия их кристаллических решеток зависят от вида элементов, входящих в состав вещества. Оксидные материалы в настоящее время являются самыми распространенными в современной электронике. Данные о получении соединений новых составов на основе оксидов щелочноземельных, редкоземельных элементов и висмута (III) до нынешнего момента в литературе отсутствуют.

В этом аспекте висмут и его соединения, обладающие полупроводниковыми, магнитными, пьезо-, сегнетоэлектрическими свойствами, вызывают несомненный интерес. Особенно это касается малоизученных сложных оксосоединений, в частности, двойных висмутитов s -, f -элементов, которые представляют определенный как теоретический, так и практический интерес для неорганического материаловедения в качестве перспективных веществ, обладающих ценными физико-химическими свойствами [1, 2].

В связи с этим целью данной работы является синтез и исследование рентгенографических, термодинамических и электрофизических свойств сложного висмутита магния и гадолиния.

Для синтеза висмутита использовали оксид висмута (III) марки «ос.ч.», оксид гадолиния и карбонат магния квалификации «х.ч.». Стехиометрические количества исходных веществ тщательно перетирались в агатовой ступке, затем пересыпались количественно в алундовые тигли и подвергались термообработке для твердофазного взаимодействия на воздухе в селитовой печи. Был использован следующий режим термообработки: отжиг в течение 10 часов при температуре 800–1000 °С с перио-

дическим перетиранием в ступке; далее при 400 °С в течение 15 часов проводили отжиг с целью получения стабильного при низких температурах соединения.

Образование равновесного состава соединений контролировалось методом рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0 (CuK α -излучения). Интенсивность дифракционных максимумов оценивали по стобальной шкале. Индицирование рентгенограммы порошков исследуемых соединений проводили методом гомологии [3]. Результаты индицирования приведены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Индицирование рентгенограммы соединения GdMgBiO $_4$

$I/I_0, \%$	$d, \text{Å}$	$10^4/d^2_{\text{эксп}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{выч}}$
34	7,4869	179	110	170
33	5,4379	338	200	340
43	3,4141	858	310	850
100	3,0895	1048	222	1020
70	2,8883	1199	321	1190
73	2,7175	1654	400	1360
78	1,9778	2556	521	2550
72	1,6718	3578	541	3570
71	1,6367	3733	622	3740
28	1,5977	3918	631	3910
20	1,3765	5278	732	5270
27	1,2606	6293	831	6290
24	1,2436	6469	662	6460

Корректность индицирования подтверждена хорошим совпадением экспериментальных и расчетных значений $10^4/d^2$ и согласованностью рентгеновской и пикнометрической плотностей. Плотность измеряли по методике [4] в стеклянном пикнометре объемом 1 мл. В качестве индифферентной жидкости при определении пикнометрической плотности исследуемой фазы выбран тетрабромэтан «ч.д.а.», так как он хорошо смачивает исследуемое вещество, а также химически инертен к нему и имеет малую зависимость плотности от температуры. Плотность соединения измеряли 5 раз. Данные рентгенографического исследования показывают, что синтезированные соединения кристаллизуются в структурном типе искаженного перовскита P_{m3m} [5].

По результатам индицирования определено, что соединения кристаллизуются в кубической сингонии со следующими параметрами: $a = 10,85$; $Z = 16$; $V^0 = 1277,29 \text{ Å}^3$; $\rho_{\text{рентг}} = 9,45 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн}} = 9,87 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$.

Измерение изобарной теплоемкости соединения проводили в интервале 298,15–673 К на серийном калориметре ИТ-С-400, предел допускаемой основной погрешности которого по паспорту составляет $\pm 10 \%$ [6]. Тепловая проводимость тепломера K_t была предварительно определена при градуировке прибора. Время запаздывания нагрева вещества до необходимой температуры регистрировали секундомером. Во всем температурном интервале проводилось по 5 параллельных опытов, полученные результаты усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре проводили оценку среднеквадратичного отклонения ($\bar{\delta}$), а для мольных значений — случайной погрешности (Δ^0). Систематическая погрешность и ошибки в измерении температуры в расчет не входили, так как они в сравнении со случайной составляющей были пренебрежимо малы, поэтому точность измерения определяется случайной погрешностью [7].

В таблице 2 приведены экспериментальные данные теплоемкости исследуемого нового вещества с учетом среднеквадратичного отклонения и случайной составляющей погрешности.

Экспериментальные значения теплоемкости $GdMgBiO_4$

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}, Дж/(г \cdot K)$	$C_p^0 \pm \Delta^0, Дж/(моль \cdot K)$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}, Дж/(г \cdot K)$	$C_p^0 \pm \Delta^0, Дж/(моль \cdot K)$
298,15	0,2125±0,0075	97±10	498	0,2795±0,0080	127±10
323	0,2209±0,0039	100±5	523	0,3014±0,0041	138±5
348	0,2281±0,0040	104±5	548	0,2853±0,0059	130±7
373	0,2316±0,0041	105±5	573	0,2641±0,0039	120±5
398	0,2352±0,0038	107±5	598	0,2436±0,0067	111±8
423	0,2079±0,0041	95±5	623	0,2883±0,0044	131±6
448	0,1957±0,0039	89±5	648	0,3162±0,0048	144±6
473	0,2426±0,0040	110±5	673	0,3437±0,0041	156±5

При исследовании зависимости теплоемкости $GdMgBiO_4$ от температуры при 398 и 523 К обнаружены резкие аномальные скачки, связанные, вероятно, с фазовыми переходами второго рода. Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и изменениями магнитных моментов синтезированного соединения. По экспериментальным данным выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости:

$$C_p^0(T) = (159,88 \pm 8,54) - (75,64 \pm 4,04) \cdot 10^{-3}T - (36,17 \pm 1,93) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (298-398 \text{ К});$$

$$C_p^0(T) = (250,14 \pm 13,36) - (359,80 \pm 19,21) \cdot 10^{-3}T \quad (398-448 \text{ К});$$

$$C_p^0(T) = (808,19 \pm 43,16) - (731,33 \pm 39,05) \cdot 10^{-3}T - (785,95 \pm 41,97) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (448-523 \text{ К});$$

$$C_p^0(T) = (331,09 \pm 17,68) - (368,50 \pm 19,68) \cdot 10^{-3}T \quad (523-598 \text{ К});$$

$$C_p^0(T) = (1375,14 \pm 73,43) - (1098,31 \pm 58,65) \cdot 10^{-3}T - (2172,90 \pm 116,03) \cdot 10^5 T^{-2} \quad (598-673 \text{ К}).$$

Графическое изображение исследования зависимости теплоемкости от температуры приведено на рисунке 1.

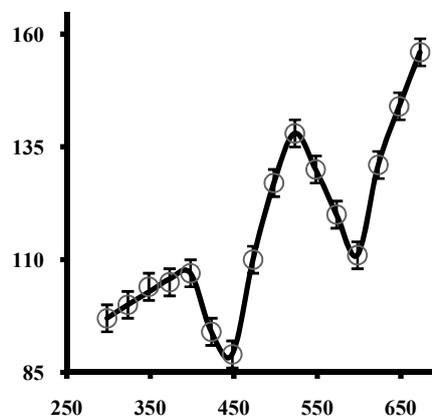


Рисунок 1. Зависимость теплоемкости $GdMgBiO_4$ от температуры

При использовании известных выражений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости рассматриваемого соединения были рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ (табл. 3).

Также с целью выявления ценных физических свойств исследованы диэлектрическая проницаемость, электропроводность, электросопротивление в интервале 273–698 К. Для этого исследуемый образец помещался в специальную печь с регулируемой температурой. Поскольку керамические материалы обладают определенной инерционностью, изменение электрофизических свойств, данные по интегральной емкости определялись только после предварительной выдержки в течение ~0,5 часа при фиксированной температуре. Это особенно важно в области аномальных изменений указанных выше характеристик.

Термодинамические функции $GdMgBiO_4$ в интервале 298,15–673 К

T, K	$C_p^0(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	$S^0(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)	$H^0(T) - H^0(298,15) \pm \Delta,$ Дж/моль	$\Phi^{xx}(T) \pm \Delta,$ Дж/(моль·К)
298,15	97±5	170±5	–	170±14
300	97±5	170±14	166±9	170±14
325	101±5	178±15	2668±143	170±14
350	104±6	186±16	5231±279	171±14
375	106±6	193±16	7855±420	172±14
400	107±6	200±17	10505±561	174±15
425	97±5	206±17	13048±697	176±15
450	88±5	212±18	15366±819	178±15
475	113±6	217±18	19256±1028	177±15
500	128±6	225±19	22658±1210	180±15
525	139±7	230±19	25633±1369	181±15
550	128±7	236±20	28989±1548	184±15
575	119±6	242±20	32084±1713	186±16
600	110±6	247±21	34949±1866	189±16
625	133±7	252±21	37304±1992	192±16
650	147±8	257±22	41145±2197	194±16
675	157±8	262±22	44301±2366	197±16

Измерение емкости проводилось на серийном приборе Е7–8 (измерители L, C, R) при рабочей частоте 1 кГц непрерывно в сухом воздухе в термостатном режиме с временем выдержки при каждой фиксированной температуре. С этой целью были изготовлены плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм со связующей добавкой (~1,5 %). Образцы соединений были спрессованы под давлением 20 кг/см². Далее они выдерживались в течение 8 часов при температуре 100 °С с целью придания им достаточной для проведения эксперимента прочности. Полученные образцы подвергались тщательной двухсторонней шлифовке. Применена двухэлектродная система, серебряные электроды нанесены вжиганием пасты.

Диэлектрическая проницаемость определялась из емкости образца при известных значениях толщины образца и площади поверхности электродов. Для получения зависимости между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля E использована схема Сойера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (E петли гистерезиса) проводилось на осциллографе С1–83.

Измерения осуществляли по мостовой схеме на рабочей частоте 1000 Гц. Образцы представляли собой спрессованные таблетки диаметром 10 мм с нанесенной на них пленкой серебра.

Измерения проводились по двухэлектрической схеме с охранном кольцом. Диэлектрическую проницаемость определяли измерением отношения емкости конденсатора с исследованным веществом к емкости воздушного конденсатора, т.е.

$$E = \frac{C}{C_{\text{возд}}}.$$

Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой при помощи дифференциального вольтметра В2–34. Скорость измерения температуры составляла ~ 5 К в минуту. При каждом измерении осуществлялась выдержка в течение 10 минут.

В интервале 273–698 К исследованы диэлектрическая проницаемость и электропроводность висмутита $GdMgBiO_4$. Результаты исследования представлены в таблице 4 и на рисунках 2, 3.

До 423 К диэлектрическая проницаемость (рис. 2а) и сопротивление (рис. 2б) постоянны, от 423–523 К наблюдается увеличение электропроводности, т.е. образец обнаруживает полупроводниковые свойства. Ширина запрещенной зоны составляет 0,98 эВ (273–423 К) и 1,54 эВ (523–698 К).

От 423 до 523 К электропроводность $GdMgBiO_4$ уменьшается (сопротивление увеличивается) и после 523 К остается постоянной. Такой аномальный эффект может быть обусловлен фазовым переходом. Протяженность этого перехода, по-видимому, определена керамической технологией синтеза

соединения. Достаточно большая диэлектрическая проницаемость образца и ее увеличение с ростом температуры с резким скачком при 423 К аналогична классическому сегнетоэлектрику BaTiO_3 .

Образец GdMgBiO_4 в указанном температурном интервале (273–698 К) обнаруживает проводниковые свойства, т.е. с ростом температуры электропроводность уменьшается. Температурный коэффициент сопротивления для GdMgBiO_4 $\alpha_T = 1,01 \text{ K}^{-1}$.

Таблица 4

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (ϵ) и сопротивления (R) GdMgBiO_4

T, K	ϵ	$\lg \epsilon$	R, Om	$\lg R$
273	260	2,415	1585	6,20
298	324	2,51	1096	6,04
336	398	2,60	562	5,75
348	617	2,79	447	5,65
398	955	2,98	219	5,34
423	1000	3,00	138	5,14
448	251	2,40	355	5,55
473	126	2,10	1122	6,05
498	30	1,48	3631	6,56
523	13	1,10	14125	7,15
548	19	1,27	7943	6,90
573	25	1,40	4365	6,64
623	35	1,54	1259	6,10
648	51	1,71	741	5,87
673	63	1,80	372	5,57
698	79	1,90	199	5,3

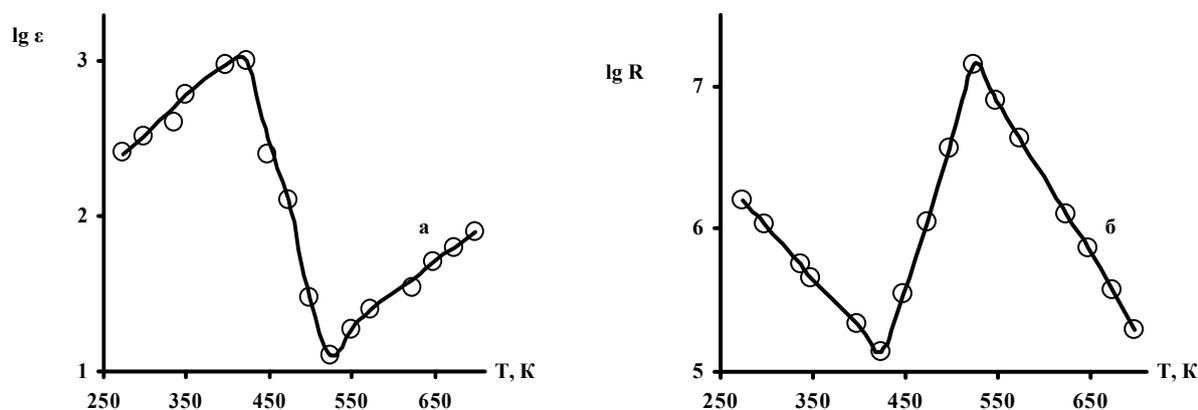


Рисунок 2. Зависимость диэлектрической проницаемости (а) и сопротивления (б) GdMgBiO_4 от температуры в интервале 273–698 К

Таким образом, нами экспериментальным путем были исследованы теплоемкость и электрофизические свойства нового двойного висмутита магния-гадолиния, вычислены уравнения температурных зависимостей теплоемкостей, на основе которых рассчитаны термодинамические функции $C_p^0(T)$, $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$.

References

- 1 Chemical superconductors in front of the 3rd millenium // Herald of Moscow State University. — 2000. — № 3.
- 2 *Reznitskiy A.A.* Crystalloenergetics of high-temperature oxide superconductors. Approximate calculation of formation enthalpy of superconductors // Superconductivity: physics, chemistry, technics. — 1990. — Vol. 3. — № 10. — P. 2459–2468.

- 3 *Kovba L.M.* Rentgenography in inorganic chemistry. — М.: MSU, 1991. — P. 69.
- 4 *Kivilis S.S.* Technics of measurement of density of liquids and solids. — М.: Standartiz, 1959. — P. 199.
- 5 *Vest A.* Chemistry of solids. — Part. 1. — М.: Mir, 1988. — 558 p.
- 6 *Platunov E.S. and other.* Heat-physical measurements and devices. — Leningrad: Mashinostroenie, 1986. — 256 p.
- 7 *Spiridonov V.P., Lopatkin A.A.* Mathematical processing of experimental data. — М.: MSU Press, 1970. — 221 p.
- 8 *Gerasimov Y.I., Krestovnikov A.N., Shahov A.* Chemical thermodynamics in coloured metallurgy. — М.: Metallurgizdat, 1961. — Vol. 2. — 202 p.

А.Т.Кездікбаева, Б.К.Қасенов, М.М.Матаев

GdMgBiO₄ қос висмутит қасиеттерін синтездеу және зерттеу

Қатты фазалы күйдіру арқылы висмут (III), гадолиний оксидтерінен, магний карбонатынан GdMgBiO₄ құрамды висмутит синтезделінді. Гомология әдісімен сингония түрі және элементар ұяшық параметрлері анықталды: $a = 10,85$; $Z = 16$; $V^0 = 1277,29 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{рентг}} = 9,45 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн}} = 9,87 \pm 0,03 \text{ г/см}^3$. Динамикалық калориметрия әдісімен 298,15–673 К аралығында күрделі висмутиттің изобаралық жылу сыйымдылығы зерттелді. Соның негізінде $C_p^o \sim f(T)$ тәуелділігінің теңдеулері құрылды және термодинамикалық функциялардың $C_p^o(T)$, $S^o(T)$, $H^o(T) - H^o(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ температураға тәуелділігі есептелді. Электрофизикалық қасиеттерін зерттеу нәтижесінде GdMgBiO₄ қосылысын жартылай өткізгіш ретінде қолдану мүмкін.

A.T.Kezdikbaeva, B.K.Kasenov, M.M.Mataev

Synthesis and investigation of properties of double bismutite GdMgBiO₄

By hardphase method in bismuth (III), gadolinium oxygen and magnesium carbonats GdMgBiO₄ the composition was synthesed. By gomology method their sinyony and parameters of elementary cell: $a = 10,85$; $Z = 16$; $V^0 = 1277,29 \text{ \AA}^3$; $\rho_{\text{rent}} = 9,45 \text{ g/sm}^3$; $\rho_{\text{picn}} = 9,87 \pm 0,03 \text{ g/sm}^3$. For the first time there was investigated the isobar thermal capacity of bismutite by the method of dynamic calorimetry. On its base there were established $C_p^o \sim f(T)$ dependence equations and thermal $C_p^o(T)$, $S^o(T)$, $H^o(T) - H^o(298,15)$, $\Phi^{xx}(T)$ dependences of thermodynamic functions.

З.С.Нуркина

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: zulfyans@rambler.ru)

Получение и превращения при нагревании аморфного олигофосфата кальция с $\bar{n} = 5$

Из растворов кальция хлорида и натрия олигофосфата осаждением синтезирован кальция олигофосфат со степенью полимеризации равной 5. Исследованы изменения кальция фосфата при нагревании. Сухой кальция олигофосфат устойчив на воздухе. При нагревании подвергается двухступенчатой дегидратации и вместе с тем гидролизу. Свыше 300 °С кислые интермедиаты при поликонденсации превращаются в ди- и полифосфаты. При 600 °С промежуточные соединения превращаются в кристаллы α - и β -кальция дифосфата и в полифосфат δ -Ca(PO₃)₂. При 760 °С фосфат α -Ca₂P₂O₇ переходит в вид β -Ca₂P₂O₇, а полифосфат — в гексафосфат.

Ключевые слова: синтез аморфного пентафосфата, двухступенчатая дегидратация, интермедиаты, спектральный анализ.

Материалы на основе фосфорнокислых солей кальция используются для лечения, восстановления и замещения пораженных костных тканей человека. Несмотря на то, что фосфаты кальция представлены большой группой соединений [1], только ограниченное число среди них находит практическое применение в медицине. Чаще всего используются гидроксоапатит и трикальцийфосфат, значительно реже — тетракальцийфосфат [2–6]. Прочие соли, в особенности обладающие полимерной природой, как компоненты биоматериалов практически не известны. Исключение составляет высокомолекулярный полифосфат кальция, на основе которого создан биокерамический материал [7]. Между тем, среди фосфатов есть соединения, близкие по составу к трикальцийфосфату, но при этом обладающие полимерной природой и, следовательно, специфическими свойствами. Одним из примеров тому является пентафосфат кальция. Эта соль может представлять интерес как компонент кальцийфосфатной биокерамики, а также как ингибитор кристаллизации при получении аморфных биоматериалов на основе гидроксоапатита. К сожалению, сведения, касающиеся природы пентафосфата кальция, в литературе отсутствуют. Тем не менее он представляет большой интерес для медицины.

Цель данной работы состояла в синтезе аморфного пентафосфата кальция методом ионного обмена между растворимыми пентафосфатом натрия и солью кальция и в описании поведения полученной соли в условиях нагрева.

Экспериментальная часть

Исходный олигофосфат натрия с $\bar{n} = 5$ применяли в виде стекла. Для его получения перетертые в порошок полифосфат и дифосфат натрия смешивались в расчетных количествах и подвергались термической обработке в платиновых тиглях при 900 °С в течение 1 часа, после чего расплавы закаливали между двумя охлажденными массивными медными пластинами. Таким образом, получали тонкослойные кусочки стекла. Полученные стекла растворяли в воде и использовали в растворах.

Реакцию между олигофосфатом натрия с $\bar{n} = 5$ и хлоридом кальция осуществляли, сливая водные 5 %-ные растворы солей, взятые в стехиометрическом соотношении. Так как кислая среда обычно является причиной гидролиза полимерных фосфатов, кислотный показатель поддерживался на уровне pH 8–10. Осадок, образовавшийся в результате реакции, сначала многократно промывался слабым водным раствором аммиака с pH 8 до отсутствия в промывных водах ионов Cl⁻, а затем сушился на воздухе при комнатной температуре.

Для проведения указанных выше препаративных работ были использованы следующие реагенты: гидромонофосфат натрия Na₂HPO₄·12H₂O квалификации «х.ч.», дигидромонофосфат натрия NaH₂PO₄ квалификации «ч.д.а.», оксалат аммония (NH₄)₂C₂O₄ квалификации «ч.д.а.» и хлорид кальция CaCl₂ квалификации «х.ч.».

Для исследования состава осажденных фосфатов кальция применялись следующие методы: химический, рентгенофазовый, дифференциально-термический, а также спектроскопия ядерного магнитного резонанса на атомах фосфора ³¹P и ИК-спектроскопия.

Химический состав полученных веществ контролировался методом химического анализа.

Содержание кальция в веществах определялось с помощью кальцийселективного электрода в комбинации с иономером марки Mettler Toledo, и содержание натрия — с помощью метода пламенной фотометрии на приборе «FLAPHO var». Для этих целей образцы предварительно переводились в раствор путем обработки концентрированным раствором соляной кислоты при слабом нагревании.

Рентгенофазовый анализ производился на дифрактометре ДРОН-3 (с Cu, Co и Fe K α -излучениями).

Спектры ЯМР ^{31}P записывались на спектрометре WP-80 фирмы «Bruker» в водных растворах при pH = 9. С целью перевода образцов в растворимое состояние их измельчали и обрабатывали в течение 2 ч насыщенным водным раствором оксалата аммония в вибрационной агатовой ступке. Для характеристики молекулярного состава образцов использовалось атомное отношение R , связанное с величиной средней степени полимеризации фосфатов (\bar{n}) выражением $\bar{n} = 2/(R - 1)$. Величина R определялась из спектров ЯМР по формуле $R = (3M + 2K + C)/(M + K + C)$, где M , K , C — доля фосфора в составе монофосфата, а также в виде групп, занимающих в фосфатных молекулах конечное и среднее положения.

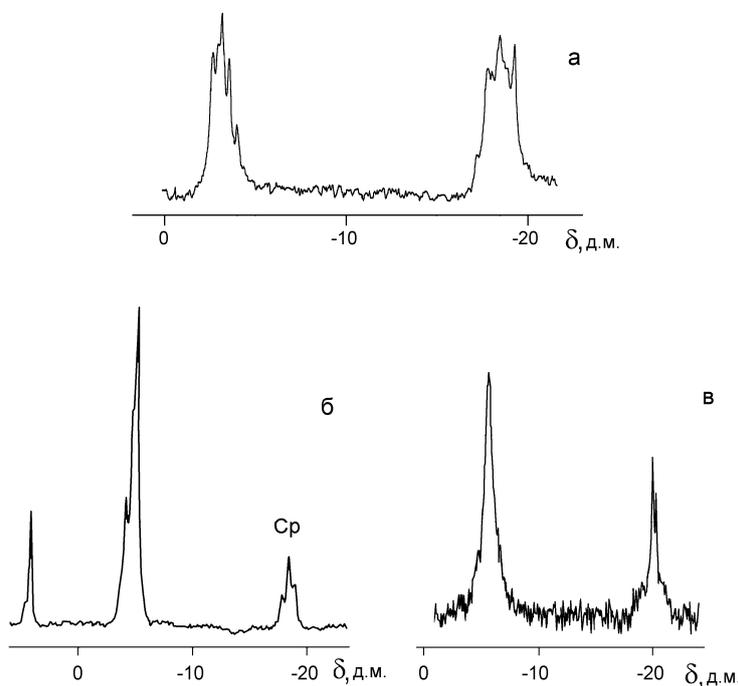
ИК-спектры записывались на спектрометре Jasco IR810 в таблетках из KBr.

Термический анализ выполнялся на дериватографе MOM Q-1500 в платиновых тиглях на воздухе со скоростью нагрева 10 град/мин и с прокаленным оксидом алюминия в качестве эталона. Масса образцов составляла 0,5 г.

Результаты и их обсуждение

Олигофосфат натрия, который использовался в работе в качестве исходного реагента, представлял собой стеклообразное, растворимое в воде вещество. Анализ методом ЯМР ^{31}P показал, что исходный олигофосфат натрия содержит довольно сложную смесь полимерных форм (рис. 1а).

Из-за большой трудоемкости разделения индивидуальных компонентов нами не производилось. Судя по данным о молекулярном составе аналогичного фосфатного стекла [1], вещество с такой величиной \bar{n} состоит из смеси олигомеров, среди которых максимальное содержание имеют пентафосфат и тетрафосфат. Также присутствуют менее полимеризованные разновидности — трифосфат и дифосфат и более полимеризованные формы, например, гексафосфат, гептафосфат и др.



Обозначение кривых: исходного олигофосфата натрия (а) и осажденного олигофосфата кальция, нагретого до: б — 300, в — 600 °С

Рисунок 1. Спектры ЯМР ^{31}P олигофосфатов натрия и кальция

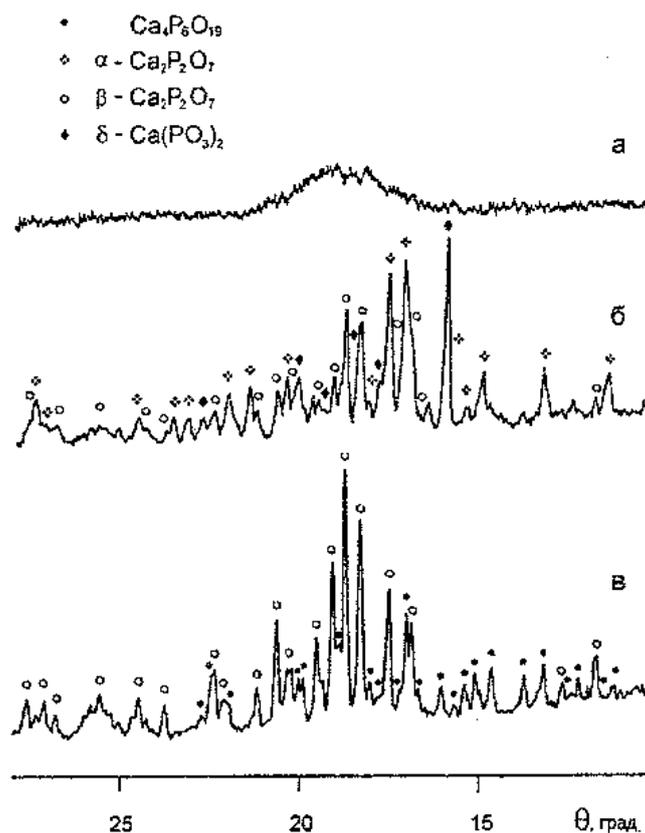


Рисунок 2. Дифрактограммы осажденного олигофосфата кальция с $\bar{n} = 5$ и продуктов его нагревания

Вследствие обменной реакции между олигофосфатом натрия и хлоридом кальция образуется аморфное вещество (рис. 2а). Химический анализ показал, что в нем практически нет натрия, а атомное отношение Ca/P соответствует величине, ожидаемой для пентафосфата кальция. Судя по результатам анализа методом ЯМР ^{31}P , средняя степень полимеризации осажденного фосфата имеет почти такую же величину, как у исходного олигофосфата натрия. Это служит доказательством того, что при ионном обмене не происходит заметного гидролиза олигофосфатных молекул.

Осажденный олигофосфат кальция при сушке на воздухе при комнатной температуре не изменяет своего молекулярного состава. Инфракрасный спектр высушенного вещества (рис. 3), по характеру близок к спектрам стеклообразных олигофосфатов щелочных металлов, с такой же величиной \bar{n} [8]. Однако имеются отличия, которые проявляются, в частности, в том, что некоторые линии в нем немного уже и лучше разрешены, чем в спектре стекла.

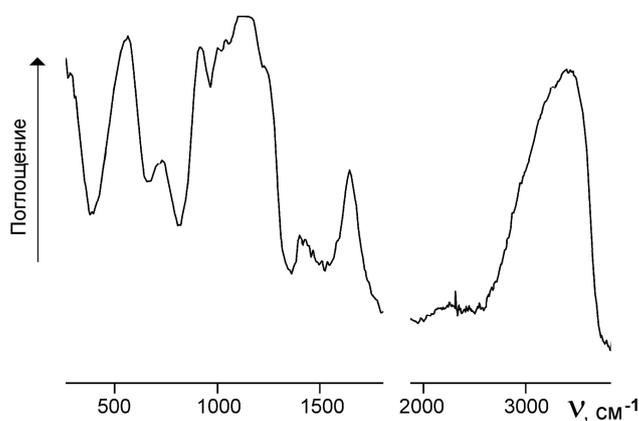


Рисунок 3. ИК-спектр осажденного олигофосфата кальция

Так как спектральные линии являются индикатором состояния химических связей Р–О(Р), можно предположить, что анионы в осажденном олигофосфате кальция искажены в меньшей мере, чем в стекле. Вероятно, аморфизация может быть объяснена не столько деформированностью фосфатных анионов, сколько беспорядком на межмолекулярном уровне.

В ИК-спектре олигофосфата кальция присутствуют линии, которые указывают на гидратированность вещества. Для оценки количества связанной воды был выполнен термический анализ соли. Результаты, приведенные на рисунке 4, показывают, что влага начинает покидать вещество уже при 40–50 °С. Процесс достигает максимальной скорости около 140 °С и завершается около 600 °С. Судя по виду кривой ДТГ, дегидратация происходит в две стадии, первая из которых (50–300 °С) соответствует потере 90 % связанной влаги. Рентгенофазовый анализ показал, что образующееся при этом вещество остается аморфным (табл.). Результаты анализа методом ЯМР свидетельствуют, что его молекулярный состав существенно изменился по сравнению с исходным фосфатом кальция. Одно из проявлений этого — уменьшение средней степени полимеризации до $\bar{n} = 2,1$ (табл.). Относительная интенсивность линий, соответствующих концевым и срединным группировкам PO_4 в спектре ЯМР, достигает величины $(\text{PO}_4)_\text{к}/(\text{PO}_4)_\text{ср} = 4,5$. Столь большому значению отношения может быть одно объяснение: среди продуктов превращений содержится большое количество дифосфата. Действительно, в спектре ЯМР имеется интенсивная полоса с химсдвигом $-5,3$ м.д., характерная для дифосфата (рис. 1б). Судя по профилю линий, которые в спектре соответствуют срединным группировкам PO_4 , основная часть оставшихся олигомеров представлена главным образом трифосфатом. Из спектра же следует, что среди продуктов превращений имеется монофосфат.

Т а б л и ц а

Состав осажденного олигофосфата кальция и продуктов его термических превращений

T, °C	Распределение фосфора по формам (по данным ЯМР ^{31}P), %			\bar{n}	Фазовый состав продуктов
	Монофосфат	Концевые группы PO_4	Срединные группы PO_4		
20	–	41	59	4,89	Аморфный
300	12	72	16	2,1	Аморфный
400	4,5	71	24,5	2,5	Аморфный
610	–	68,75	31,25	2,9	$\alpha\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\delta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$
800	2,1	34,3	63,6	5,19	$\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$

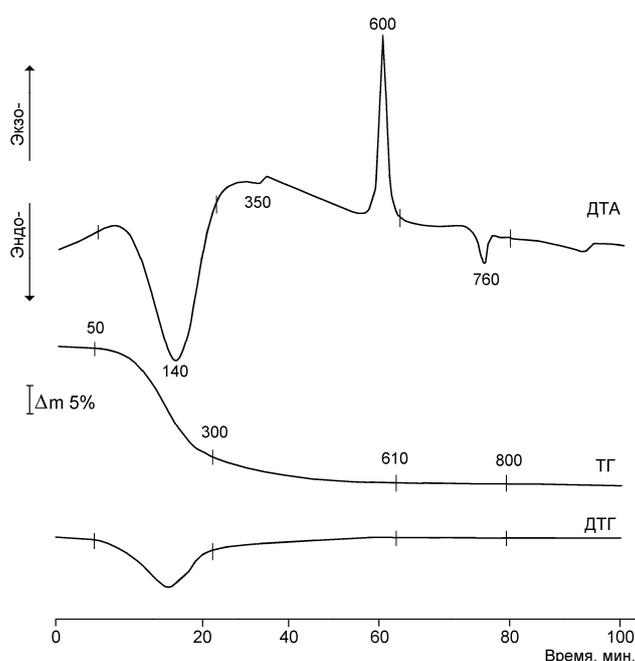


Рисунок 4. Кривые ТГ, ДТГ и ДТА осажденного олигофосфата кальция

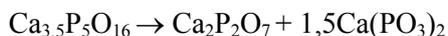
Приведенные факты дают основание полагать, что на первой стадии дегидратации часть влаги покидает вещество, а за счет оставшейся происходит гидролиз молекулярных компонентов до более короткоцепочных форм — трифосфата, дифосфата и монофосфата. Так как гидролиз предполагает разрыв части химических связей P–O–P и появление новых связей P–O–H, образующиеся низкомолекулярные фосфатные формы должны иметь кислый характер.

Вторая стадия дегидратации соответствует потере оставшейся воды. Она начинается выше 300 °С, а ее завершение совпадает с началом превращения вещества, которое проявляется на кривой ДТА сильным экзотермическим эффектом с максимумом около 600 °С (рис. 1б). Анализ методом ЯМР показал, что в продуктах, образующихся при промежуточных температурах, например, около 400 °С, сокращается количество монофосфата и возрастает доля форм, содержащих срединные группировки PO₄ (табл.). При этом доля терминальных групп PO₄ почти не меняется. По сравнению с предыдущим спектром ЯМР видно, что линии, соответствующие дифосфату, ослаблены, а оставшиеся приобрели вид, присущий формам, более полимеризованным, чем трифосфат (рис. 1в). Продукты, образующиеся на второй стадии дегидратации, аморфны.

Результаты анализа дают основание полагать, что на второй стадии дегидратации происходят процессы, по сути, противоположные тем, которые наблюдаются на предыдущей стадии. Вероятно, при этих температурах начинается реакция поликонденсации, происходящая с участием кислых монофосфата и дифосфата.

В ходе экзотермического превращения около 600 °С изменения в молекулярном составе вещества становятся еще более значительными. На спектре ЯМР видно, что в веществе, образующемся при этой температуре, нет монофосфата, а дифосфат стал доминирующим компонентом (рис. 1в). Полосы, соответствующие срединным группам PO₄, имеют вид и положение в спектре, которые обычно характерны для высокомолекулярных или циклических форм. Рентгенофазовый анализ показал, что основная часть продукта представлена смесью кристаллических α- и β-модификаций дифосфата кальция, а также полифосфатом кальция δ-Ca(PO₃)₂ (рис. 2б).

Приведенные факты означают, что к началу экзотермического превращения в веществе завершается поликонденсация кислых интермедиатов, а вблизи 600 °С происходит их кристаллизация с образованием дифосфата и полифосфата. Формально, без учета промежуточных продуктов, процесс может быть представлен в виде схемы



На кривой ДТА рисунка 4 имеется еще один эндозффект с минимумом около 760 °С. После нагревания олигофосфата кальция до этой температуры в продуктах остается β-Ca₂P₂O₇ и образуется новое кристаллическое соединение — гексафосфат кальция Ca₄P₆O₁₉ (рис. 2в). Согласно [9], гексафосфат получается в результате реакции полифосфата с дифосфатом кальция. Очевидно, в нашем случае эта реакция происходит с участием только α-модификации дифосфата.

Таким образом, в результате ионообменной реакции в водном растворе между хлоридом кальция и фосфатом натрия с *n* ≈ 5 образуется аморфный олигофосфат кальция с такой же величиной средней степени полимеризации. Сухой аморфный фосфат кальция устойчив на воздухе. При нагревании он подвергается двухстадийной дегидратации с одновременным гидролизом. Выше 300 °С кислые интермедиаты за счет поликонденсации превращаются в дифосфат и полифосфат. При 600 °С промежуточные продукты образуют кристаллические α- и β-дифосфат кальция, а также полифосфат кальция δ-Ca(PO₃)₂. Около 760 °С α-Ca₂P₂O₇ переходит в β-Ca₂P₂O₇, а полифосфат — в гексафосфат.

References

- 1 Van Vazer D.R. Phosphorous and its compounds / Ed. by A.I.Shershevsky. — Moscow: IL, 1962. — 687 p.
- 2 LeGeros R.Z., LeGeros J.P. Bioceramics // Proc. of the 11th International Symposium on Ceramics in Medicine. New York, USA / Edited by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. —Singapore, New Jersey, London, 1998. — Vol. 11. — 778 p.
- 3 Brown P.W., Constants B. Hydroxyapatite and Related Materials. Library Binding. — CRC Press, 1994. — 343 p.
- 4 Bioceramics of calcium phosphate / Ed. De Groot K. Boca Raton. — FL: CRC Press, 1983. — 146 p.
- 5 Hench L.L. Bioceramics // J. Am. Ceram. Soc. — 1998. — Vol. 81. — № 7. — P. 1705–1728.
- 6 Inorganic phosphorous materials / Ed. T.Canazova. — Kiev: Nauk. Dumka, 1998. — 298 p.
- 7 Kasuga T., Inoue T., Tsuji K., Ota Y., Abe Y. Preparation of porous ceramics with calcium metaphosphate fiber skeleton for biomedical use // J. Am. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78. — № 1. — P. 245–247.

8 *Cherches G.H., Pechkovski V.V., Cuzmenko M.I. et.al.* IR-spectra of glass phosphates of alkaly metals // Physics and Chemistry of Glass. — 1978. — Vol. 4. — № 2. — P. 233–235.

9 *Wieker W., Grimmer A.-R., Thilo E.* Über den Trömelit, das Calciumhexaphosphat $\text{Ca}_4\text{P}_6\text{O}_{19}$ // Zeitschrift An. Allg. Chem. — 1964. № 1–2. — S. 78–90.

С.Нуркина

Кальций олигофосфатын алу және $\bar{n} = 5$ қатысында қыздыру арқылы ауыстыру

Кальций хлориді және натрий олигофосфаты ерітінділерінен полимерлену дәрежесі 5 кальций олигофосфаты тұндырылып синтезделген. Кальций фосфатының қыздыру кезіндегі өзгерістері зерттелген. Құрғақ кальций олигофосфаты ауада тұрақты екендігі анықталды. Қыздырғанда екі сатылы дегидратацияға, сонымен қатар гидролизға ұшырайды. 300 °С жоғары қышқыл интермедиаттар поликонденсация арқылы ди- және полифосфаттарға айналады. 600 °С-да аралық өнімдер кристалды α - и β -кальций дифосфаттарына және δ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ полифосфатына айналады. 760 °С-да α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ фосфаты β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ түріне, ал полифосфат гексафосфатқа ауысады.

S.Nurkina

Obtaining and changes of amorphous oligophosphate of calcium with $\bar{n} = 5$ when heating

Sediment from water solution of the chloride calcium and oligophosphate sodium were synthesized amorphous of oligophosphate calcium with degree of 5 polimer. It was studied behaviour of the phosphate calcium while heating. It is installed that dry amorphous phosphate of calcium is stable in the air. While heating he is subjected to the two-staged degidrotation with simultaneous hydrolysis. Above 300 °C degree tart intermediate to account of the polycondensations are changed in diphosphate and polyphosphate. Under 600 °C degree intermediate products form — crystalline α - and β -diphosphate of calcium, also polyphosphate of calcium δ - $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$. Around 760 °C degree α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ moves over to β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, but polyphosphate moves over to gecsaphosphate.

Г.Т.Көкібасова, М.К.Макенбаева

*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті***Модульдік оқыту технологиясы химияны оқытуда**

Модульдік оқыту технологиясы блок-модульдермен теориялық материалдарды бекітуге мүмкіндік береді. Мақалада модульдік оқыту технологиясын тоғызыншы сыныптарда қолдану мүмкіндігі көрсетілген. Осы технология бойынша «Металдар» тақырыбына екі модуль талданған және сабақтың әдістемелік ұсыныстары берілген. Технологияны қолдану барысында сабақтың сапасы артады және де тақырыпқа қызығушылық туады.

Кілтті сөздер: білім беру жүйесі, блок-модульдер, психологиялық-педагогикалық бағыт, сапалы білім.

Қазақстан Республикасының 2005–2010 жылдарға арналған дамытудың мемлекеттік бағдарламасында «орта білім берудің мақсаты — алған білімнің, кәсіби дағдыларының негізінде өмірдің өзгермелі жағдайларда еркін бағдарлай алатын, өзінің білімін іске асыруға, адамгершілік тұрғыдан өз бетінше шешім қабылдауға қабілетті тұлға қалыптастыру» екендігі көрсетілген [1].

Білім беру жүйесі — әр елдің даму болашағын айқындайтын, әлемдік өркениетке жетудің негізгі бағыттарын көрсететін біртұтас құрылым. Қазір еліміздегі білім беру жүйесінің ең бастысы білім берудің ұлттық моделіне өту арқылы келешек ұрпақтың білім деңгейін халықаралық дәрежеге жеткізу болып отыр. Осыған орай бүгінгі күн мектеп алдында тұрған басты міндет — өзіндік айтар ой, пікірі бар, жоғары сапалы, белсенді азамат тәрбиелеп шығару. Қоғамдағы түбегейлі өзгерістер білім беру жүйесінің алдына жаңа адамды қалыптастыру, дамыту мақсаттарын қойып отыр. Оқушылардың ойлау қабілетін дамыту, ой-пікірінің дербестігі мен еркіндігін кеңейту, олардың өз бетімен білім алуға деген ынтасын арттыру, оны өз тәжірибелерінде жаңа жағдайларға байланысты қолдана алу, яғни біліктіліктерін қалыптастыру және дамыту, маңызды және күрделі мәселелер болып табылады [2].

Қазақстан Республикасының «Білім туралы» Заңында білім беру жүйесінің жеке тұлғаны қалыптастыруға, дамытуға және кәсіби біліктілігін шыңдауға бағытталған рөлі былайша көрсетілген: «Педагог-қызметкерлер оқушылардың мемлекеттік білім беру стандарттарына көзделген деңгейден төмен емес білім, білік, дағды алуына қамтамасыз етуге, жеке шығармашыл қабілеттерінің көрініп дамуы үшін жағдай жасауға міндетті» [3].

Қазақстан Республикасының «Білім туралы» Заңының 8-тарауында көрсетілгендей, білім беру жүйесіндегі маңызды мәселелердің бірі оқытудың жаңа технологияларын енгізу, халықаралық ғаламдық коммуникациялық байланысқа шығу, білім беруді ақпараттандыру болып табылады. Ал қазіргі таңда жаңа білім беру технологиялары кең тарала бастады, олар уақыт пен қоғамдық сұраныстарды жоғары деңгейде қанағаттандыруға бағытталған [4].

Әлемдік білім кеңістігіне ену педагогика теориясы мен оқу-тәрбие үрдісіндегі елеулі өзгерістерге байланысты: білім берудің парадигмасы өзгерді, білім берудің мазмұны жаңарып, жаңа көзқарас, басқаша қарым-қатынас, өзгеше менталитет пайда болуда. Педагогикалық технологияның кеңінен қолданылуына және ғылымның рөліне мән беруде оқыту технологиясын жетілдірудің психологиялық-педагогикалық бағыттағы негізгі ой-тұжырымдары былайша сипатталады:

- есте сақтауға негізделген оқып білім алудан бұрынғы меңгергендерді пайдалана отырып, ақыл-ойды дамытатын оқуға көшу;
- білімнің статистикалық үлгісінен ақыл-ойы әрекетінің динамикалық құрылым жүйесіне көшу;
- студенттерге білім беретін бағдарламадан жекелеп, саралап оқыту бағдарламасына өту.

Бұл бағытта білім берудің әр түрлі нұсқаудағы мазмұны, құрылымы, ғылымға және тәжірибеге негізделген жаңа идеялар, жаңа технологиялар бар [5].

Жаңа педагогикалық технология оқушылардың білім сапасын арттыруға, ой-санасының дамуына мүмкіндік жасайды. Үнемі өзгеріп тұрған әлем адамнан да қабілет пен қажеттіліктерді толассыз дамытуды талап етеді [6].

Қазіргі таңда бүкіл адамзат қоғамының ХХІ ғасыр алғы шебіне, ғылыми-техникалық прогресс пен өркениетті даму кезеңіне бет бұрған уақыт деп есептейміз. Себебі көптеген жаңа ақпараттар ағымы, жаңалықтар бала санасына әсер етпеуі мүмкін емес. Осындай қоғамға лайықты жеке тұлғаны қа-

лыптастыру үшін сапалы білім мен саналы тәрбие қажет. Біздің Отанымыз — Қазақстан өркениетті дамыған ел қатарына қосылу үшін ұрпақ біліміне басты назар аудару, баланың ашылмаған қабілетін ашу, пәнге қызығушылығын, белсенділігін арттыру, өзіне деген сенімін күшейту, т.б. қырларының жандануына ықпал жасау үшін жаңа инновациялық технологияны қолдануымыз қажет [7].

Оқу процесінде іске асырылатын және іс-әрекетін жоспарлайтын дидактикалық модульдердің жобасын жасауды көрсетеді. Оқытудың жаңа технологиясы осы уақытқа дейін өз мәнінде шешілмеген пәнаралық байланыстарды оқу процесі барысында дидактикалық модульдердің бір-бірімен ара байланыстары арқылы мүдделі түрде жаңаша шешуге мүмкіндік береді [8].

Қазіргі уақытта Қазақстанда білім берудің өзіндік ұлттық үлгісі қалыптасуда. Орта білім беруді дамыту тұжырымдамасының басты мақсаты — оқушылардың талдау, синтездеу, әрі логикалық ойлау қабілеттерін дамыту. Бұл қиын, күрделі міндеттерді жүзеге асырудың бірден-бір формасы — сабақ. Сондықтан да сабақ өткізудің тиімді жоспары мен әдістерін қарастыру — мұғалім талабы. Ал, бұл міндеттің орындалуы оқу процесіне әдістемелік-педагогикалық талдау жасауды, білім беруді дербестендіру жағына бұруды талап етеді. Білім берудің маңызды шарты оқу процесінде оқушылардың пәнге деген қызығушылығын арттыру, өздігінен білім алуға құштарлығын дамыту болмақ [9].

Я.А.Коменскийдің, И.Гербартың дәстүрлі объект-субъектілі педагогикасының орнын басқасы басты, ол балаға оқу қызметінің субъектісі ретінде, өзін-өзі өзектілендіруге, өзін танытуға және өзін-өзі жүзеге асыруға ұмтылатын дамытушы тұлға ретінде бағытталған. Мұндай жағдайда педагогикалық процестің маңызды құрамы оқу ісіндегі субъектілер — оқытушы мен оқушының тұлғалық-бағытталған өзара әрекеті болып табылады.

Жаңа білім парадигмасы бірінші орынға баланың білімін, білігі мен дағдысын емес, оның «тұлғасын», білім алу арқылы «дамуын» қойып отыр [10].

Бүгінгі уақытта жаңа технологиялар саны артып, олардың оқыту үрдісінде тиімділіктері де дәлелдене түсуде. Осы аталған әлемдік оқу үрдісінің өзегі болған жаңа технологиялар, атап айтқанда, «Модульдік технология бойынша оқыту», «Оқыту материалын тірек-сызбалар, тірек-конспектісі арқылы қарқынды оқыту әдістері», «Ұжымдық оқыту технологиясы және проблемалық оқыту», «Ойын элементтерін пайдалану» сияқты тәсілдері бар. Осы аталған жаңа технология әдістерін пайдалану оқушылардың бос отыруына, зерігуіне мүмкіндік бермейді. Керісінше, пәнге деген қызығушылықтары артып, өз бетінше білім алуға дағдыланады. Әсіресе химия пәнін оқытудың ғылыми және ғылыми-әдістемелік жүйесін жасаудың маңыздылығына қарамастан, әлемдік білім кеңістігіне еркін ену үшін әдістемелік, мазмұндық құрылымдар қажет. Осы тұрғыда тұлғаның танымдық түйсігін жетілдіруде, жаңартуда және тәжірибеге негізделген модульдік оқытудың маңызы зор.

Модульдік жаңалық — бір-бірімен тығыз байланысты, блокты жүйе бойынша оқытудың жаңа әдісі. Бұл мақсатқа жетудің бірден-бір жолы — оқытудың тиімді жолдары мен жаңа әдіс-тәсілдерін іздестіру. Міне, сол идеяларды іске асыру үшін оқушыны оқу үрдісінде өздігінен білім жинап, белсенді және өз бетінше қарым-қатынас жасай алатындай тәрбиелеу — ең басты мақсат. Мұнда оқушы — дара тұлға, оның айналасында әр түрлі әдіс-тәсілдермен білім беру жүзеге асырылып, тәрбие жұмыстары жүргізіледі. Сабақты үнемі қалыптасқан бір формадан гөрі, әсіресе жоғары сыныптарда оқушы әрекетіне қозғау сала оқыту тиімді [11].

Модульдік әдіс химия пәнін сапалы оқыту көзі бола отырып, мұғаліммен оқушының өзара ізгілікті қарым-қатынасы негізінде пәнді сапалы меңгеруде игі ықпалын тигізеді. Модульдің икемділігі мен өзгермелілігі оқушылардың жеке мүмкіндіктерінің дамуына, танымдық белсенділігі мен шығармашылық дербестігінің қалыптасуына мүмкіндік береді. Оқытудың дәстүрлі жүйесінде басты орынды оқушыға берілетін білім, білік пен дағдыны меңгерту тұрады, модульдік оқыту бұған қоса әрбір оқушының өзін-өзі дамытып, тұлғалық танымын қалыптастыру мақсатын көздейді. Химия пәнін модульдік оқыту уақыт талабына сай ой-өрісі кең, білімді, біліктілігімен өзіндік жол табу үшін тұлғаға бағдар берерлік ғылыми талдаулар жасауға, іс-әрекетіне шығармашылықпен жұмыс істеуге жетелейді [2].

Модульдік оқытудың құрылымы — педагогикалық технология негізінде оқу циклін қайта жаңғырту. Оның мазмұнына:

- оқытудың жалпы мақсатын қою;
- жалпы құрылған мақсатты нақтыландыруға көшу;
- оқушылардың білім деңгейін алдын ала бағалау;
- оқу әрекетінің жиынтығы;
- нәтижені бағалау.

Осының арқасында оқу процесі «модульдік» сипат алып, құрылымы ортақ жеке блоктардан жасалады. Осыдан «модуль» дегеніміз — қандайда бір жүйенің анықталған, тұлғаның шығармашылық дербестігін қалыптастыру арқылы жеке мүмкіндіктерін арттыруға бағытталған оқу». Қайта жаңғыртылатын оқу циклі ретінде құрылымдық бөлімнен тұрады:

1. «Кіріспе бөлімі» — негізінен, мұғалім модульдің мақсатын, мазмұнын, жалпы тарауды толық меңгеретіндей етіп ұйымдастырып, оны жинақтап түсіндіруі жатады.

2. «Сөйлесу бөлімі» — сыныпты 2–6 адамнан шағын топтарға бөлу арқылы оқушылардың өзара танымдық-оқыту әрекеті негізінде құрылған. Оқытудың ойын түрінде ұйымдастырылуы және әр түрлі белсенді формаларды қолдану оқытудың міндетті шарты болып табылады.

3. «Қорытынды бөлім» — бұл бөлім тарауды немесе тақырыпты оқытудың тұтас циклін анықтайтын, соңғы бөлім. Оқушылардың сөйлесу бөліміндегі танымдық қызметі барысында қалыптасқан білім, білік, дағдыларын бақылауға, тексеруге және бағалауға арнайды. Оқу модулінің қорытынды бөлімі — сынақ, тест, бақылау.

Оқушылардың материалды толық игеруге:

- ондағы материалды бірнеше рет салыстырмалы түрде қайталануынан;
- әр сабақта барлық оқушыдан іс-әрекет кезінде еске түсіру мүмкіндігінің болуы;
- эксперимент есептер шығару арқылы теориялық материалдарды қайталау мүмкіндігінің болуына барлық жағдай жасалуы [12].

Химияны модульдік оқытуда қазіргі мектеп бағдарламасы бойынша өткізілетін сабақтар санымен салыстырғанда уақытты ұтымды пайдаланады. Мысалы, жалпы білім беретін мектептердегі химия пәні бағдарламаларының 9-сыныбының негізгі тарауларында: «Электролиттік диссоциация» — 12 сағ, «Азот топшасы» — 9 сағ, «Оттек топшасы» — 5 сағ, «Металдардың жалпы қасиеттері» — 7 сағ, барлығы 53 сағ берілсе, ал модульдік бағдарламада осы тақырыптар барлығы 45 сағ сыйғызылып жүйеленген. Үнемделген сағаттар теориялық білімді пайдалана отырып, эксперимент есептер шығаруға жіберіледі [13].

Сонымен қатар зерттеу жұмысының міндетіне сай оқушылардың химия пәнінен өзіндік жұмыс жасау қабілетімен деңгейлік тапсырмаларды орындауы тексерілген. Бақылау жұмысында берілген тапсырмалар жүйесі стандартқа сай, алгоритмдік және эврикалық деңгейде берілді. Алынған нәтижелерден мынадай көрсеткіштер байқалады: эксперименттік сыныпта оқушылардың 83,3 % стандартқа сай тапсырмаларды, 70,8 — алгоритмдік және 33,3 — эврикалық, ал бақылау сыныпта 71,6 % стандартқа сай тапсырмаларды, 54,3 — алгоритмдік және 20,8 % эврикалық тапсырмаларды орындаған.

Эксперимент сыныптары мен бақылау сыныптарындағы білім сапасын осы бағыттарда тексергенде, эксперимент сыныптарында білім сапасы анағұрлым жоғарылағаны анықталды. Эксперимент сыныптарындағы оқушылардың бақылау сыныбына қарағанда «4» пен «5» деген бағалардың көптігі, сондай-ақ жылдық қорытынды бағалары әлдеқайда жоғары екендігі байқалды. Оқушылардың сабақты белсенділікпен білімді терең меңгеруі, шығармашылық іс-әрекетін қалыптастыруы, өзіндік жұмыс жасау қабілетінің жетілдірілуі модульдік оқыту әдістемесінің тиімділігін растайды [14].

Дәстүрлі әдіс бойынша жалпы «Металдар» тарауына 15 сағ бөлінген. Осы берілген сағаттарды 2 модульдік блокқа бөліп, соған сәйкес сабақ жоспарлары құрылды.

«Металдар» тарауы бойынша 1-модуль

Бөлімі	Сабақтың реті	Сабақтың мазмұны	Уақыты
Кіріспе	1-сабақ	Оқу модулінің құрылысымен танысу.	5 мин
		Әрбір оқушының алдында тұрған міндеттері мен мақсаттарын түсіндіру, айқындау.	5 мин
		Тірек сызбалары негізінде тақырыпты қысқаша бөліктерге бөліп баяндау	35 мин
	2-сабақ	Дәріс. Металдардың химиялық, физикалық қасиеттері.	40 мин
		Металдардың қосылыстары.	3 мин
		Қорытынды. Үйге тапсырма	2 мин

Бөлімі	Сабақтың реті	Сабақтың мазмұны	Уақыты
Сөйлесу бөлімі (диалогтық)	3-сабақ	Оқыту материалын меңгерту. «Қарлы кесек» ойыны. Қорытынды. Үйге тапсырма	30мин 5 мин 5 мин
	4-сабақ	Білім, білік дағдыларын дамыту. «Бақытты сәт» ойыны. Қорытынды. Үйге тапсырма	40 мин 3 мин 2 мин
	5-сабақ	Білімді қорыту және жүйеге түсіру сабағы. Қорытынды сабақ. Үйге тапсырма	40 мин 4 мин
Қорытынды бөлім	6-сабақ	Әр оқушыға деңгейлік тапсырмалар беру арқылы бақылау жұмысын алу. Үйге тапсырма	40 мин 4 мин
	7-сабақ	Тест. Химия есептері жинағынан есептер шығару	20 мин 20 мин

2-модуль

Модульдік құрылым	Сағат саны	Сабақтың мазмұны	Уақыты
Кіріспе бөлімі	1–2-сабақ	Дәрісті тірек сызбаларымен түсіндіру. Кальций, алюминий, темір. Қосылыстары. Судың кермектігі. Шойын мен болат	30 мин
Сөйлесу бөлімі	3-сабақ	Оқыту материалын меңгерту. «Бақытты сәт» ойыны	40 мин
	4-сабақ	Білім, білік дағдыларын дамыту: а) «сұрақтар мен жауаптар»; ә) үлестірме тапсырмалар	25 мин 15 мин
	5-сабақ	Қорыту, бекіту. Қорытынды сабақ	40 мин
	6-сабақ	Білімді, іскерлікті қалыптастыру. Теориядан алған білімді практикада қолдану. Сарамандық жұмыс	40 мин
Қорытынды	7-сабақ	Бақылау жұмысы	40 мин

Осы аталған құрылымды ескере отырып, жалпы орта мектептің 9-сыныбына арналған «Металдар» тарауынан модульдік оқыту әдістемесімен құрылған бір сабақ үлгісін қарастырсақ.

Сабақтың тақырыбы: Кальций, алюминий, темір. Қосылыстары. Судың кермектігі. Шойын мен болат.

Мақсаты:

1) өткен тақырыптарды қаншалықты меңгергенін бақылау және оқушыларға тапсырмалар беру арқылы алған білімдерін тереңдету;

2) кіріспе бөлімдеріне алған білімдерін дамыту;

3) өз іс-әрекетіне қанағаттанарлық сезімде қарай алатын, кальций, алюминий, темірдің қосылыстарын, судың кермектігін өмірде қолдана алатын жеке тұлғаны қалыптастыру.

Сабақтың әдісі: модульдік.

Сабақтың түрі: түсіндіру, меңгерту, оқыта-үйрету ойын сабағы.

Көрнекіліктер: деңгейлік тапсырмалар, слайдтар, металдар коллекциялары.

Пәнаралық байланыс: физика, биология.

Сабақтың барысы:

Ұйымдастыру кезеңі: (2 мин).

Өткенді қайталау:

1. Кальцийге сипаттама беріндер:
 - а) электрондық формуласы;
 - ә) тотығу дәрежесі;
 - б) физикалық қасиеттері;
 - в) химиялық белсенділігі;
 - г) әрекеттесуі:
 - 1) оттектен; 2) сумен; 3) күкіртпен.
2. Алюминийге қысқаша сипаттама беріндер:
 - а) периодтық жүйедегі орны;
 - ә) атом құрылысы;
 - б) мүмкін болатын тотығу дәрежелері;
 - в) әрекеттесуі:
 - 1) қышқылдармен; 2) сілтілермен; 3) оттектен.

Жаңа сабақ: (екі топқа: Бөкетов және Сәтбаев ауылдары, ойын шарттарын еске түсіру).

1-тур. «Бой сергіту» (10 сұрақтан).

1-топ

1. Кальций атомының сыртқы энергиялық деңгейінде неше электрон бар?
2. Табиғатта ең көп таралған кальций қосылыстарының бірі.
3. Қасиетіне байланысты алюминий қайда қолданылады?
4. Кальций оксидін техникада қалай атайды?
5. Алюминий оксидінің негізгі қолданатын саласы.
6. Қандай қосылыста темір +6 тотығу дәрежесін көрсетеді?
7. Ересек адам денесіндегі темірдің мөлшері.
8. Қара металлургияның бастапқы өнімі.
9. Қатты болат пен жұмсақ болаттың бір-бірінен айырмашылығы.
10. Уақытша кермекті қалай жоюға болады?

2-топ

1. Темір гидроксидтері екідайлы қасиет көрсете ме?
2. Суды еріген тұздан толықтай тазарту үшін қандай әдісті қолдануға болады?
3. Фосфориттің ең ірі кен орындарын атаңдар.
4. Кальций гидроксидін техникада қалай атайды?
5. Алюминийді өнеркәсіпте қалай алады?
6. Алюминий оксиді суда ериді ма?
7. Темірдің негізгі физикалық қасиеті.
8. Темірдің (II) және (III) оксидтері қандай қасиет көрсетеді?
9. Болатқа белгілі бір қасиеттер беру үшін оны қандай өңдеуден өткізеді?
10. Цементтің құрамы.

2-тур. «Сандықтан шыққан басқатырғылар»

1. Мына элементтердің таңбалануын жазыңдар:

Тізбектен шығып қалма:
Сынап → платина → алтын → никель.
2.
 1. Қандай элементтің аты қазақ тіліне аударғанда «сасық» деген мағынаны білдіреді?
 2. Бұл элементті «еріншек» деп аударған.
 3. Қанатты металл.
 4. Селеннің алғашқы атауы.
 5. Аспан тасы.

Осы ойын үлгісі түрінде өткізілген модульдік сабақ оқушылардың химия пәні бойынша біліктіліктерін қалыптастырып, қызығушылықтарын арттырғаны сөзсіз. Сонымен қатар:

- модульдік әдіс химия пәнін оқытудың сапалы көзі болып табылады;
- химия пәнінің модульдік әдісінде деңгейлік тапсырмаларды орындау барысында оқушылардың білім игеруі және жаңа біліктер мен дағдыларының қалыптасуы;
- оқушылардың шығармашылық белсенділігі мен ойлау қабілеттерінің дамуы модульдік технологияның тиімділігін көрсетеді.

References

- 1 Republic of Kazakhstan State program of Education development for 2005–2010 years // Independent Kazakhstan. — 2004. — 16 oct.
- 2 *Kurmanaliyev M., Erkebaeva G.* Technology of module teaching // Chemistry in school. — 2009. — № 5. — P. 10–16.
- 3 *Tolen A.* Teaching by different kinds of methods // Chemistry in school. — 2007. — № 3. — P. 43.
- 4 *Sabyr A.* Efficiency of new innovatory methods of teaching // Kazakhstan school. — 2009. — № 9. — P. 57.
- 5 *Tolenova U.* Using of new technology in Education is a request of society // Elementary school. — 2005. — № 5. — P. 3.
- 6 *Zhapparova Zh.* Efficiency of new system // Chemistry in school. — 2004. — № 1. — P. 61.
- 7 *Zheksembieva E.* Development of critical thinking // Chemistry in school. — 2004. — № 6. — P. 54.
- 8 *Kabdykaiyruly K., Monakhov V.M., Orazbekova L.N., Aldibaeva T.A.* New pedagogical technology of education. — Almaty, 2004.
- 9 *Dosanova B., Nurakhmetov N.* Module methods of teaching in chemistry // Searching. — 2004. — № 3. — P. 87–190.
- 10 *Zhanpeisova M.* Technology of module teaching as an instrument of pupil development. — Almaty, 2002.
- 11 *Lekerova K.* Lesson is a united system // Chemistry in school. — 2004. — № 6. — P. 58.
- 12 Internet recourses.
- 13 *Dosanova B.* Method of teaching chemistry in secondary school through the module system. — Almaty, 2006.
- 14 *Nurakhmetov N., Dosanova B.* Result of efficiency research of module teaching method in chemistry // Chemistry in school. — 2004. — № 6. — P. 18–20.

Г.Т.Кокибасова, М.К.Макенбаева

Использование технологии модульного образования в химии

Технология модульного обучения характеризуется опережающим изучением теоретического материала — укрепленными блоками-модулями. В статье рассматривается возможность применения технологии модульного обучения на уроках в девятом классе. По данной технологии разработаны два модуля по теме «Металлы» и приведена методическая разработка занятия. Применение технологии позволило повысить качество изучения темы, а также интерес к изучаемому материалу.

G.T.Kokibasova, M.K.Makenbaeva

Module teaching technology in studying chemistry

The module teaching technology if desired by preliminarily learning of theoretical material with supported block-modules. The opportunity of applying of the modeling teaching technology on the chemistry lessons of the 9-th class is considered. According to this technology the modules on the theme «Metals» is worked out. The methodical treatment is given. Apply of technology have been increased theme study quality, also it allowed to increase the interest to learning material.

Г.Т.Көкібасова, М.С.Оразбекова

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті

«Оқу мен жазу арқылы сыни тұрғыдан ойлауды дамыту» технологиясын химияны оқытуда қолдану

Жаңа білім парадигмасы бірінші орынға баланың білімінің дамуын қояды. Жаңа педагогикалық технологияның бірі нақты қойылған мақсаттарға негізделген, яғни баланы ұйымдасып оқыту, әр деңгейлі оқыту және барлық әдістерді қолдана отырып жазу және оқу арқылы сыни ойлау технологиясын дамыту. Мақалада сыни ойлау технологиясының тиімділігі химия сабағында тоғызыншы сыныптарда қолдану тәсілі көрсетілген. Сондай-ақ осы технология бойынша бір сабақтың екі стратегиясы сипатталған.

Кілтті сөздер: білім парадигмасы, жаңа педагогикалық технологиялар, сыни ойлау.

Қазақстан Республикасының 2015 жылға дейінгі білім беру тұжырымдамасының негізгі мақсаты — білім беру жүйесінің барлық деңгейінде қоғам талаптарына сәйкес білімді, кәсіби біліктілігі жоғары тұлғаны тәрбиелеп, оларды бәсекеге қабілетті білім негіздерімен қаруландыру және қазіргі жылдам өзгеріп отыратын дүние жағдайларында алынған терең білімнің, кәсіби дағдылардың негізінде еркін бағдарлай білуге, өзін-өзі іске асыруға, өзін-өзі дамытуға және өз бетінше дұрыс адамгершілік тұрғысынан жауапты шешімдер қабылдауға қабілетті жеке тұлғаны қалыптастыру [1]. Осыған орай Қазақстан Республикасының «Білім туралы» Заңында: «Білім беру жүйесінің басты міндеті — ұлттық және адамзаттық құндылықтар, ғылым мен практика жетістіктері негізінде жеке адамды қалыптастыруға және кәсіби шыңдауға бағытталған білім мен тәрбие алу үшін қажетті жағдайлар жасау; ...оқыту және тәрбие берудегі жаңа технологияларын енгізу, білім беруді ақпараттандыру, халықаралық ғаламдық коммуникациялық желілерге шығу», — делінген [2]. «Оқытудың бұрынғы әдіс-тәсілдері — бүгінгі әдістеріміздің ата-анасы» демекші, қазіргі кезде білім беру мекемелеріндегі, оның ішінде мектеп ұстаздарының жаңа технологияларды меңгеруі бүгінгі күннің өзекті мәселесіне айналып отыр. Қазіргі таңда балаға деген көзқарас пен қарым-қатынаста дамушы тұлға ретінде қабылдап, олармен жүргізілетін оқу-тәрбие жұмысы да осыған лайық өзгерістерге ұшырап, қазіргі педагогикада тұлғаны қалыптастыруға бағытталған жаңа технологияны енгізу талабы туындап отыр.

Жаңа педагогикалық технологиялардың ғылыми-теориялық мазмұны — оқушылардың білімдерін жетілдіріп қана қоймай, сонымен қатар кәсіби бағыттылықты қалыптастырып, оқу-тәрбие үрдісінің тиімділігін арттырып, өзіндік танымдық белсенді, білікті, шығармашыл, дүниеге деген оң көзқарасты, жан-жақты дамыған, өзіндік ой-пікірі қалыптасқан, өмірге араласа алатын, терең ойланып, ойын жүзеге асыра алатын тұлға қалыптастырудың жетекші құралы болып табылады. Балалардың қабілетін кеңінен өрістетіп дамытуға мектеп қабырғасында қалыптасқан ұстаздар қолданып жүрген оқытудың әр түрлі әдіс-тәсілдері көп [3].

Осы орайда химия пәнін оқытуда «Оқу мен жазу арқылы сын тұрғысынан ойлауды дамыту» технологиясы оқушы тұлғасын қалыптастыруда тиімді әдістердің бірі.

Ақын Шәкәрім Құдайбердиевтің:

*Тән сезіп, құлақ естіп, көзбен көрмек,
Мұрын иіс, тіл дәмнен хабар бермек,*

*Бесеуінен мидағы ой хабар алып,
Жақсы, жаман әр істі ол тексермек, —*

деген төрт шумақ өлеңінен психологиялық-педагогикалық қабылдау кезеңдерінің жүру операцияларын көреміз. «Адамның дүниетанымдылығының ауқымдылығы сезім мүшелерінің қызметі негізінде толық мазмұнда дамиды» деген психологиялық қағидамен сабақтасып жатыр. Оның негізгі бастауы тезаурус заңдылығынан туғандығы айдан анық көрініп тұр. Яғни білімді, іскерлік пен дағдыны қалыптастыру ойлау операцияларының қызметіне тікелей тәуелді.

*Ой сонда неше толғау шимай салмақ,
Қайтсе жөні келер деп өлішеуге алмақ.*

*Бір білік сол жүректен шығарылмақ,
Денеге ол шымырлап әсер қылмақ.*

Ойдың, яғни алған білімнің, негізгілері ғана дене қимылға әкеліп, адам іс-әрекет жасайды, педагогика тіліне жүгінсек, «теория мен тәжірибе арасындағы байланыс негізінде адам баласында іскерлік, дағды икемділігі қалыптасып, шеберлікке бейімделеді, «ғылыми ілімсіз жасалған еңбек мағына-

сыз, толық тұжырымды нәтиже бермейді» деген пікірге келеді. Ойдың тереңдеуі мидың қызметінен туады. Анализдеу, синтездеу, тұжырымдап ой қорыту, пайымдау негізінде дене қызметі жүрсе, адам баласы жағымды іс-әрекеттер жасайды [4]. Сондықтан ойлау, оның ішінде сыни ойлау оқушының пәнге деген қызығушылығын арттырып, шығармашылық белсенділігін, өзіндік ой-пікірлерін қалыптастырып, дүниетанымының ұлғаюына, атап айтқанда, тұлға ретіндегі дамуына өз үлесін қосары сөзсіз.

Сыни ойлау — ашық қоғам негізі. Сыни ойлау деген — әрбір жеке тұлғаның кез келген жағдайдағы мәселені ойлап, зерттеп, қорытып, өз ойын еркін ортаға жеткізе алуы. Сыни тұрғыдан ойлау өзіндік, жеке ойлау болып табылады. Ол өз алдына сұрақтар қойып және үнемі оларға жауап іздеу, шешімін табуды қажет ететін мәселені анықтау, әр мәселеге байланысты өз пікірін айту, оны дәлелдей алу, сонымен қатар басқалардың пікірлерін дәлірек қарастыруды және сол дәлелдемелердің қисынын зерттеу дегенді білдіреді [5]. Бұл бағдарламаның түпкі мақсаты — білімге құштар, ой-өрісі еркін дамыған ашық қоғам азаматын тәрбиелеу [6].

Ал, оқушылардың алдына қойылатын талаптардың негізгісі — олардың ақпаратты өздігінен оқып, алған мағлұматтарды пайдалы болуын ұғынуы. Олар жаңа идеяларды әр тараптан зерттеп, өз қажеттіліктері мен мақсаттарына сүйене отырып, идеяның жалпы құндылығын анықтап, оның шындығы мен пайдалылығы жайында шер толғайтын болуы керек. Оқушылар әрекет ететін ақпарат әлемінде жеке-жеке бөліктерден тұратын ақпаратты біртұтас бірлестікке жинақтай, өздігінен сыни, шығармашылық және қорытынды ой-түйіндерді қалай жасайтындығын түсінулері міндетті.

Іс-тәжірибесінде қажет болатын практикалық және ойлау дағдылары жоқ оқушы ілім-білімді анағұрлым жақсы меңгере алмайды.

Сол себепті біздің оқушылар сыни тұрғыдан ойлайтын адамдар болып өсуі қажет. Дегенмен, өздігінен мұндай дәрежеге жету қиын, оларға өздерінің құнды ойларын білдіре алу қабілеттерін жинап, сын тұрғысынан зерттеу жүйелі үрдісінен өту мен өз ойына сыни тұрғыдан қарай алулары қажет болмай, әрі қарай өз бетімен және сыни ойлай алу қабілеттері өмір бойы ілесіп жүреді. Бұл мақсатқа жетуге RWCT жобасы көмектеседі.

Оқу мен жазу арқылы сыни тұрғыдан ойлауды дамыту жобасы ерекше, өйткені ол ұзақ мерзімде әр түрлі 24 және экстраординарлы бұрынғы коммунистік елдердің (Орталық және Шығыс Еуропа мен Орта Азиядағы) көпұлтты мектептерін қайта құру үшін құрылған жоба. Сонау 1997 жылдарда-ақ Қазақстан басқа да бұрынғы социалистік елдердің қатарында «Оқу мен жазу арқылы сыни тұрғыдан ойлауды дамыту» деп аталатын білім жобасына қатысты. Жобаның оқу жоспары мен бағдарламасын Джинни Стилл, Куртис Мередит және Чарльз Темпл атты американың ғалымдары жасады [7].

Сын тұрғысынан ойлау оқытқаннан пайда болмайды, мәселен, сын тұрғысынан ойлаудың 7 деңгейі бар:

1. Сын тұрғысынан ойлауды тудыру үшін уақыт беру, қолайлы мүмкіндік жасау.
2. Оқушыларға ойланып-толғануға рұқсат беру.
3. Әр түрлі идеялар мен пікірлерді қабыл алу.
4. Үйренудегі оқушының екпінді ісін қолдану.
5. Егер оқушы бір қолайсыз жағдайда қалса, оның ешқандай әжуасыз екендігіне сендіру.
6. Әрбір оқушының жасаған сынына және оның сын көзімен қарау қабілеттілігіне сенім білдіру.
7. Сын тұрғысынан ойлауды бағалау [8].

Сын тұрғысынан ойлауды дамыту технологиясы үлгісі 3 фазадан тұрады. Қызметтеріне байланысты олар:

- I. Қызығушылықты ояту (Evocation).
- II. Мағынаны тану (Realisation of meaning).
- III. Ой-толғаныс (Reflection) немесе ҚМО.

Алғашқы фаза (қызығушылықты ояту) — оқушылардың бұрынғы білімдері мен әсерлеріне еніп, жаңа білімге мазмұн қалап, болашақта зерттеу жүргізуге күш алуларына және орындалуы керек тапсырмалар жөніндегі жеке және топтық түсініктерді қалыптастыруларына көмектеседі. Осы алғашқы фазада оқушылар бірінші рет болашаққа көз жүгіртіп, ұғынып, жаңадан өтілген тақырыптарға зерттеу жүргізу үшін өз алдына мақсат қояды. Қызығушылықты ояту оқушылар үшін сабаққа қатысудағы алғашқы қадам болып табылады. Олар өз еркімен саналы түрде алға жылжитындықтарын немесе үйретілетін тақырыпқа енетіндіктеріне шешім қабылдайды. Сонымен қатар оқушылардың жаңа идеялар мен мәліметтерді үйренуге және оны өзіндегі білім негізімен ұштастыруда іштей немесе сырттай белсенді болатын-болмайтындықтарын шешуі де алғашқы фазада іске асады.

Ал, екінші — мағынаны тану фазасында оқушылар жаңа мәліметпен, идеямен немесе мазмұнмен кез келіп қалғанда іске асады. Дәрісті басқаратын талқылау, кітап оқу, бейнекассета, өнер қойылымдары немесе басқа да нұсқау әдістерінің қай-қайсысы болмасын, осы 2-фазада ақпараттар мазмұнымен кезіктіреді. Мағынаны тану фазасында оқушылар жаңа білімді бұрынғымен біріктіре отырып және ақпараттың жаңа мазмұнмен қатар қолданбалылығы мен қолайлылығын қарастыра отырып, белгісізден белгіліге қарай жүретін ақпарат пен идеяның маңыздылығы жөнінде шешім қабылдаулары қажет.

Ой-толғаныс үйрену үрдісінің соңғы фазасы болады. Оқушылар алған білімдерін сыртқа шығарып, түсінгендерін өз сөздерімен жеткізе бастайды. Бұл фазаның мақсаты — оқушылардың алған білімдері ұзағынан мазмұнды болып, шындыққа ұласуы үшін бұрынғы мәліметтерімен жаңа мәліметті біріктіре алуға уақытпен, құрылыммен қамтамасыз ету. Бұл фаза саналы талқылаулар мен білімді тәжірибеде қолдану, жаңа идеялар мен ұғымдарды жинақтауымен, мазмұн жөніндегі өздерінің ашық ұсыныстарымен немесе келесі бір зерттеуді бастауға шақырумен айғақталады. Бұл — үйрену жеке сипатқа ие болатын сәт [9].

Сонымен, осы аталған бір-бірінен бөлінбейтін үш фазаның ортақ мақсаты — сыни тұрғыдан ойлайтын адамдарды тәрбиелеу.

«Оқу мен жазу арқылы сыни тұрғыдан ойлауды дамыту» жобасын іске асыру үшін арнайы стратегиялар (нобайлар) әзірленген. Сыни тұрғыдан ойлауды дамыту стратегиялары (нобайлары) өз алдына — мұғалім мен қарамағындағы оқушылар арасында белгілі мақсатпен бағытталған біріккен іс-әрекеттің түрі.

Сын тұрғысынан ойлауды дамыту технологиясының стратегиялары алуан түрлі — 100-ден астам деуге болады. Олардың бірнешеуін атап көрсетейік.

Топтастыру (cluster, ассоциация). Бұл нобайда мәтіннің мәнін білдіретін бірліктерін жекелеп, белгілі бір ретпен сатыланған түрде сызбанұсқалық бейнелеу. Әр түрлі жазулар арқылы оларды категорияларға біріктіріп, ерекше бөліп орналастыру арқылы кез келген нәрсені есімізде сақтаймыз. Сатылай білімді жүйелеудің сызбанұсқалық әдісі болып табылады. Мысалы, «Металдар» деген сөзді естіген оқушы оның айналасына ойына бірінші келген сөздер мен түсініктерді жаза бастайды. Дұрыс идеялар мақұлданып, бағытшалар қойылады [6].

Insert, немесе түртіп алу жүйесі. Бұл стратегияны қолданудың екі формасы бар. Бірінші, балаларға арнаулы шартты бейнелер бейнеленген үлестірімелер тарату қажет. Олар оны тиісті жерде, өз ойларын білдіргенде көтеріп қолданып отырады. Мысалы, әр түсті дөңгелектер: қызыл түс — бұрыннан білемін, сары түс — жаңа білдім, жасыл түс — түсінбедім т.б. [10].

Екіншісінде, оқушылар әңгімедегі түсініксіз сөздерді дәптерлеріне жазып, тұсына қарындашпен төмендегідей белгілер қояды: «+» — ең жаңа ақпарат, «-» — менің бұрынғы білетіндеріме сәйкес емес; «V» — менің білетініме сәйкес келеді; «?» — қысылдым, таң қалдырды, сұрақ тудырды; NB — маңызды ақпарат, оны белгілеу қажет.

Оқып болған соң оқушылар келесі сызба бойынша белгілердің жеке картасын (БЖК) жасайды:

+	-	V	?	NB
---	---	---	---	----

Бағандарға сәйкес оқылған мәтіннен сәйкес үзінділер жазылады. Белгілердің жеке картасын аяқтаған соң, рефлексияға көшеді, БЖК оқушылар енгізілген белгілерді сыныптастарының көмегіне сүйене отырып, талдайды. Оқушыларға келесі сұрақтар жауап беру үшін ұсынылады:

- Дұрыс па, әлде бұрыс па?
- Пайдалы ма, пайдасыз ба?
- Менің білімімді басқалармен бөлісуіме болады ма?
- Жаңа білімдер менің көзқарасымды және түсінігімді өзгерте ме? [9]

Жигсо. Бұл әдісті мәтінді меңгерту үшін пайдаланған тиімді. Аудиториядағы балалардың мәтіннің көлеміне байланысты 4–5 топқа бөлеміз. (Мысалы, мәтін 5 азат жолдан тұрса), содан соң әр топқа мәтіннің тиісті бөлігін бөліп береміз. Әр топ мәтіннің басқа бөлігіне көңіл аудармай берілген бөлікті ғана оқиды, түсініп мазмұнын айтып беруге дайындалады. Берілген уақыт аяқталған соң мәтіннің бірінші бөлігі берілген топ (кезекпен) немесе топтың бір мүшесі мәтіннің мазмұнын айтып береді, қалған топ мүшелері мұқият тыңдаулары керек. Осылайша әрбір топ өз бөліктерін айтулары керек. Бұл әдістің ұтымды жақтары: ең бастысы, уақыт үнемделеді, сабаққа қатысушылардың жауапкершіліктерін арттырады, біршама көлемді мәтінді оңай түсініп, өз ойын ашық жеткізуге жетелейді [10].

Венн диаграммасы. Өтілген тақырыптарды салыстырып, ұқсастықтар мен айырмашылықтарын айшықты көрсететін стратегия. Мысалы, этилен мен ацетиленді, спирт пен фенолды, темір мен алюминийді және т.б. [6].

Кубизм. Бұл стратегия әр түрлі формада пайдаланылады, кубиктің әр қабырғасына сөз орнына шартты белгілер немесе суреттерді қолданып, өткен тақырыптарға байланысты түрлі сауалдар беруге болады. Мысалы, 1. Салыстырыңыз. 2. Зерттеңіз. 3. Қарсы пікір айтыңыз. 4. Сипаттаңыз. 5. Талдаңыз. 6. Нені елестетесіз? [10].

Бес жолды өлең. Бұл әдіс — сабақта алынған білімге рефлексия жасауға ықпал етуші нобай. Бұл нобайды қолдану алынған білімді көріп қабылдаудан және мағыналық түсінуден сезімдік ассоциативтік қабылдауға көшіруге ықпал етеді. Өлең айтушының қайсыбір затқа, фактіге, түсінікке және т.б. көзқарасын білдіретін бес жолды сөз тізбегі. Масалы, 1. Химия. 2. Қызықты, тартымды. 3. Көп жаңашылдығыменен. 4. Қаншама құпия сыры бар. 5. Шексіздік [9].

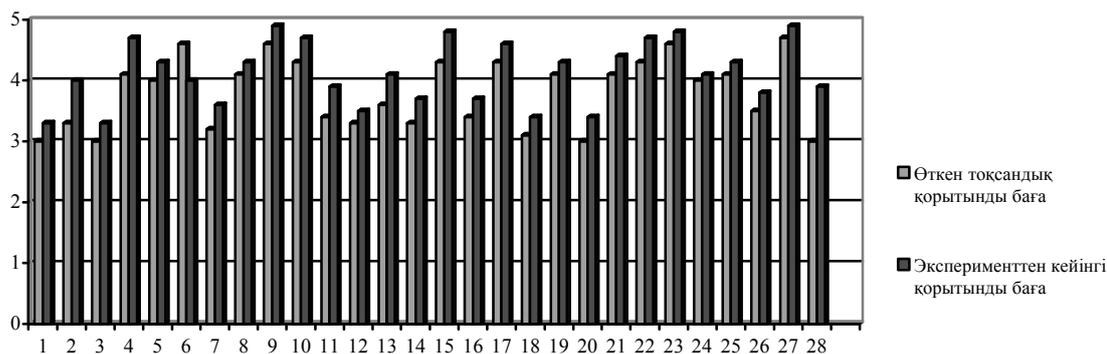
Осы айтылып кеткендерден басқа да көптеген стратегиялардың, мысалы, «Миға шабуыл», «Автор орындығы», шағын шығарма «Эссе», «Жұптық оқу», «Бағытталған оқу, немесе тоқтап оқу» оқушыларға материалды қызықты, тартымды етіп жеткізуге, пәнге деген қызығушылығын арттырып, шығармашылығын қалыптастыруға тигізер септігі мол.

Сыни тұрғыдан ойлауды дамыту нобайларын қолдана отырып, оқушыларды сын тұрғысынан ойлауға үйретіп, ойлау қабілетін тереңдете аламыз: оларға себеп-салдарлы байланыстарды бөліп алуға үйретіп, алған білімдерінің дүниетанымдық көзқарасының қалыптасуына әкелеміз [9].

Бұл технологияның мәнін ашып, дәлелденген тиімділігін зерттеу мақсатында жалпы орта білім беретін мектептердің бірінде эксперимент жүргізілді. Эксперимент 9-сынып оқушыларымен мемлекеттік педагогикалық практика кезінде өткізілді.

Білім деңгейлері орташа деп бағаланатын сынып оқушыларына сабақ жоспары да деңгейлеріне сәйкес құрылып отырды. Педагогикалық эксперимент «Металдар және олардың қосылыстарының қасиеттері» тарауына сәйкес келді. Бұл тараудың белгіленген 15 сағатының 10-ы экспериментті жүргізу үшін оқу мен жазу арқылы сыни тұрғыдан ойлауды дамыту технологиясын қолдана отырып, жүргізілді. Қорытынды талдаулар жүргізу үшін салыстырмалы түрде бастапқы деректер ретінде оқушылардың «Бейметалдар» тарауынан алған қорытынды бағалары алынды.

Қорытынды талдаулар жасау кезінде оқушылардың білім деңгейінің жоғарылағаны анықталды. Эксперимент нәтижесіндегі оқушылардың қорытынды бағаларын өткен тоқсандық дәстүрлі әдіспен өткізілген сабақтардан алған қорытынды бағаларымен салыстыру арқылы білім деңгейінің жоғарылағанын төмендегі диаграммадан көреміз.



Тігінен — бағалау деңгейі; көлденеңінен — оқушылар саны

Диаграмма. Эксперимент барысындағы оқушылардың білім деңгейінің өзгерісі

Алынған мәліметтерді салыстыра келе, оқушылардың білім деңгейі эксперимент барысында 8–12 %-ға артқанын көреміз. Сын тұрғысынан ойлауды дамыту технологиясын қолдану барысында елеулі нәтижелерге қол жеткізуге болатынын білім сапасының артқанынан байқауға болады. Оқушылардың пәнге қызығушылығы артып, топпен жұмыс жасау, өз ойын ашық айтып, оны дәлелмен нақтылай түсу дағдысы қалыптасады, бір-бірімен сыйласып, өзгенің ойын тыңдай білуге, онымен келісуге немесе қарсы пікір айтуға (өзінікі дұрыс болған жағдайда) үйренеді.

Оқушылардың жеке тұрғыдан да, топпен де, жалпы алғанда білім деңгейлерінің жоғарылағанын байқауға болады. Оқушылардың білім деңгейінің аз уақыт аралығында сәл де болса жоғарылағаны жайында бақылау кестелерінен ғана емес, әр түрлі жазба жұмыстары нәтижелерінен де байқадық. Ол жұмыстар — технологияның әрбір кезеңіндегі эссе, кластерлер, жеке белгілеу кестесі, бес жолды өлең, Венн диаграммасы секілді нобайлар. Бастапқыда оқушылар әдеттегіден тыс тапсырмаларға қызығушылық білдіріп, жоғары бағалануға тырысты, яғни орындаған тапсырмаларының сапасы жоғарырақ болды. Сол себепті, қызығушылықты мақсатымен белсенді түрде оларды жаңа әдістермен білім алуға ынталандырдық. Ол үшін әр түрлі ойындар, шапшандықты жоғарылату үшін тәжірибелік, өздік, топтық жұмыс түрлерін көбірек қолдандық. Нәтижесінде, эксперименттің қорытындылау кезеңінде біртектес тапсырмаларды әр тұрғыдан орындауды тапсырдық. Соңғы кезеңдегі тапсырмалардың орындалуымен салыстырғанда едәуір сапалы, жылдам, өзіндік ерекше болды.

Сол сабақтарымыздың бірі «Темір» тақырыбына өтілген сабақ жоспарының үлгісін ұсынамыз.

Сабақтың тақырыбы: Темір.

Сабақтың мақсаты:

1. *Білімділігі:* Темірдің элемент ретіндегі сипаттамаларын, табиғатта кездесуі, физикалық және химиялық қасиеттері, алынуы және қолданылуы жайлы түсінік қалыптастыру.

2. *Дамытушылығы:* Темірдің кездесуі жайлы (табиғатта, тіршіліктегі, тірі ағзада) айта отырып, адам денсаулығы үшін маңызын үйрету.

3. *Тәрбиелілігі:* Оқушыларға өнеркәсіптік, медициналық тәрбие беру.

Сабақтың әдісі: Ассоциация құру, топтық талқылау, Венн диаграммасы.

Сабақтың түрі: Сын тұрғысынан ойлау технологиясы.

Көрнекіліктер: Темір үлгісі, құймалары — шойын мен болат үлгілері, металдардың электрхимиялық кернеу қатары, темірдің химиялық қасиеттеріне бейнеролик, Д.И.Менделеевтің ХЭПЖ-сі, оқулық (9-сынып).

I. Қызығуды ояту.

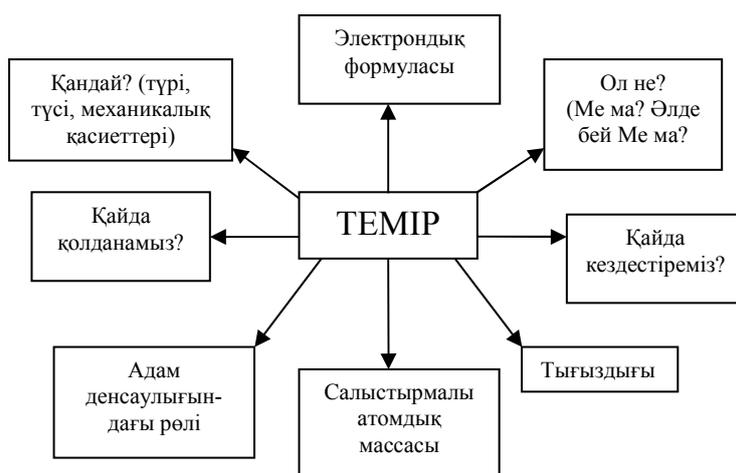
Оқушыларды 3 топқа бөлу. Әр топқа тақырыпқа байланысты сұрақтар үлестіру.

1-топқа: Ағзада темір жетіспеген жағдайда қандай ауруға ұшырау қауіпі бар? Оның алдын алу жолдарын атаңдар.

2-топқа: Қарағанды облысындағы қай қалада темір құймаларынан өнім шығарылатын өндіріс орны бар? Ол өнімдердің түрлерін атап көрейік.

3-топқа: Адам алғаш рет аспаннан түскен метеориттің сынығы арқылы қандай металмен танысты? Метеоритке қандай қасиет тән?

Оқушылар сұрақтарға өз ойларын жүйелеп жауап береді. Осыдан кейін темірге «топтастыру» нобайы бойынша ассоциация құрады.

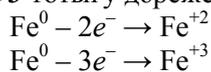


II. Мағынаны тану кезеңі (сабақ мазмұнын түсіну). Оқушылар кітапта абзацқа бөлініп берілген материалды топтасып оқиды, содан кейін талқылайды.



Электрондық формуласы: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$.

Тұрақты қосылыстарында темір: **+2, +3** тотығу дәрежелерін көрсетеді:



+6 дәрежелі тұрақсыздау қосылыстары бар. Мысалы: K_2FeO_4 (калий ферраты).

Метеориттің құрамы таза темірден тұрады, сондықтан оны «аспан», «жұлдыз» тасы деп атайды.

Маңызды өнеркәсіптік кендері:

1. Магнитті темір тас — магнетит Fe_3O_4 (құрамында Fe — 73 %, Қазақстанда Қостанай обл. Соколов-Сарыбай).

2. Қызыл темір тас — гематит Fe_2O_3 .

3. Қоңыр темір тас — лимонит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

4. Шпаттық темір тас — сидерит FeCO_3 (құрамында Fe 47 %).

Табиғи, минералды суларда темір FeSO_4 — сульфат және $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ — гидрокарбонат түрінде кездеседі. Темір тұздары теңіз суларында бар, мұхит түбінде темірге бай табиғи шөгінділер кездеседі.

Гемоглобиннің құрамдас бөлігі болып табылады. Темір тірі ағзада темір ион түрінде болады. Үлкен адамның денесінде 4–5 г, оның 65 %-ы қанның гемоглобинінде. Гемоглобин қанға қызыл түс береді және тыныс алу органынан оттекті әр түрлі ұлпаларға тасымалдайды. Темір иондары көптеген ферменттердің қалыпты қызмет етуіне, қан түзілу үрдісіне және ағзада зат алмасу үрдісі жүру үшін қажет. Темір атмосфералық азоттың фиксациясы кезінде және өсімдіктердегі фотосинтез жүретін реакцияларға қатысады.

Қанда темірдің жетіспеуі адамның денсаулығына әсер етеді, қан аздық пайда болып, ағзаның қалыпты өмір сүруі бұзылады.

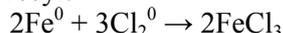
Радиация әсерінен гемоглобин синтезделмесе, адам ақ қан ауруларына шалдығады. Медицинада темірдің дәрілік препараттары, изотоптары Fe^{52} , Fe^{55} , Fe^{59} зерттеу кезінде индикатор ретінде, қан ауруларын анықтауға қолданылады.

Темірдің физикалық қасиеттері. Темір — 1539 °C-да балқиды, күмістей ақ түсті металл, иілгіштік, магнитке тартылатын және оны жоғалтатын қасиеті бар.

Химиялық қасиеттері (оқушылар интерактивті тактадан көрсетілген химиялық көрнекілік экспериментті жазбаша түрде дәптерлеріне түсіреді). Олар:

Темір — орташа белсенді металл.

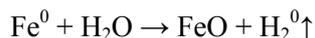
1. Белсенді бейметалдармен әрекеттесуі:



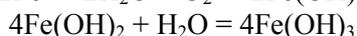
2. Оттеkte жану:



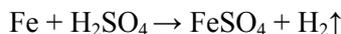
3. Сумен әрекеттесуі:



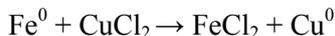
4. Коррозияға (жемірілуге) ұшырауы:



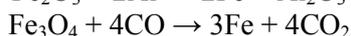
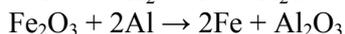
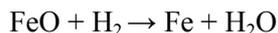
5. Қышқылдармен әрекеттесуі:



6. Тұздармен әрекеттесуі:



Өнеркәсіпте алынуы:



Қолданылуы. $\text{Ca}(\text{FeO}_2)_2$ — кальций ферриті цемент өндірісінде түзіледі. FeSO_4 және $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ түрінде минералды сулардың құрамына кіреді.

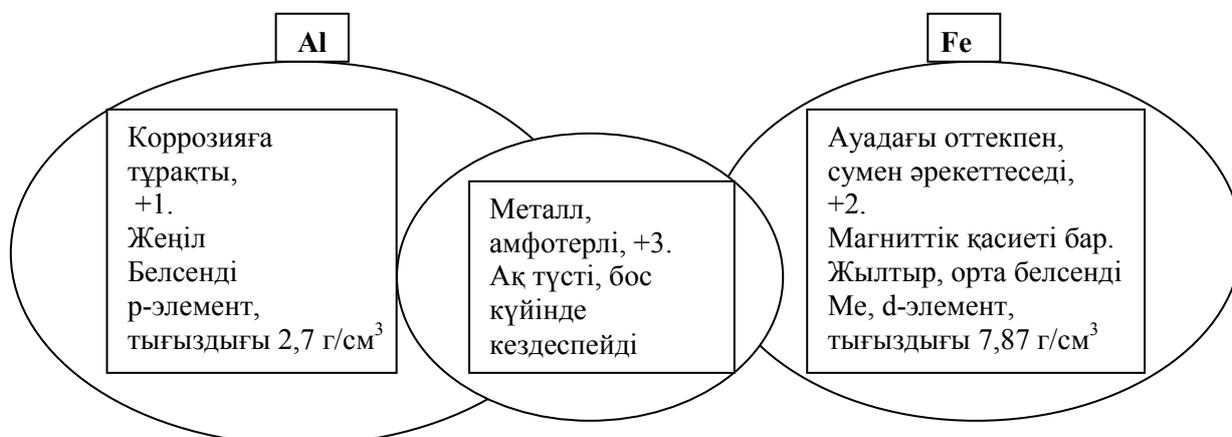
Темір қасиетіне байланысты электромагниттік құралдардың бөлшектерін жасау үшін қолданылады (трансформаторларды, электрмоторды, микрофон мембранасын). Шойын мен болат — қазіргі техниканың басты конструкциялық материалдары.

Дүние жүзінде темір және оның құймаларын басқа металдарға карағанда 20 есе артық өндіреді.

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — ағашты сүрлеуде, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — Мор тұзы тотықсыздандырғыш ретінде пайданылады. $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — темір-аммонийлі ашудас, тері илеуде қолданылады.

Fe_2O_3 — темір сүрегі шатырларды бояуда, болат пен шыны беттерін тегістеуде, термиялық пісіруде кең пайданылады. Мумия — қызыл жоса, табиғатта кездесетін қызыл бояу, негізгі бөлігі темір оксиді, ағаштан жасалған бұйымдарды бояуға қолданылады. Темір және оның құймаларының тұтыну үлесі 95 % құрайды.

III. Ой-толғаныс. Венн диаграммасы нобайы.



IV. Қорытындылау. Бағалау. Дәстүрлі және эксперименталды сабақтарды жүргізу кезінде қойылған бағалардың салыстырмалы талдауы сыни тұрғыдан ойлауды дамыту технологиясының оқушылардың білім деңгейіне жағымды ықпалы жайында қорытындыға келуге мүмкіндік береді.

Қорытындылай келе, бұл технология оқушылардың әр түрлі ақпараттармен (арнайы жазылған мәтіндер, оқулықтардың параграфтары, мұғалімдердің лекциялары және т.б.) жұмыс істеуін ұйымдастырудағы сыни тұрғыдан ойлауларын дамытады. Оқушылардың жаңа материалдарды оқып-білу түрткісін, оларды өздігімен мақсат қойғыштыққа, рефлексияға тарта отырып, сонымен бірге сабақта ұжымдық, жұптық және жеке өзіндік жұмыс ұйымдастыру арқылы жүзеге асырады. Бұл технологияны қолдану оқушылардың танымдық қызығушылығының өзіндік ерекшелігін ескеруге, әркімді жақын қашықтықта оқытуға мүмкіндік береді. Сыни тұрғыдан оқыту технологиясын қолдану нәтижесінде оқушыларға деген келесі ықпал көрінді: біріншіден, өз білімінің сапасына деген жауапкершілігі артады; екіншіден, әр типті мәтіндермен және үлкен көлемді ақпаратпен жұмыс жасау дағдылары дамиды; үшіншіден, шығармашылық және аналитикалық қабілеттері, басқа оқушылармен бірлесіп тиімді жұмыс жасау біліктілігі дамиды.

References

- 1 Plan of education development in Republic of Kazakhstan till 2015 year.
- 2 Law about «Education» in Republic of Kazakhstan. — Astana, 2007. — 15 Aug.
- 3 Seidisheva G. Using of new pedagogical technologies is a main problem // Kazakhstan school. — 2009. — № 5. — P. 74, 75.
- 4 Bulanova F. Pedagogic ideas of Shakarim // Kazakhstan school. — 2009. — № 4. — P. 6.
- 5 Professional development: from teachers practice / Ed. by S.Mirseitova, A.Irgebaeva. — Almaty: IsdatMarket, 2004. — P. 204.
- 6 Shakirova K. Using of critical thinking development technology // Chemistry in school. — 2007. — № 2.
- 7 Mirseitova S., Azirbaeva. Philosophy and methods of RWCT in action. — Almaty, 2006.
- 8 Davydov B.B. Problems of developing teaching. — Moscow: Pedagogic, 1986. — P. 186.
- 9 Steel J.L., Meredith K.S., Temple Ch., Uolter S. The Reading and Writing for critical Thinking Project: Authors rights, 1997.
- 10 Sagadiyeva K.S. Elements of new technologies in education process // Education World. — 2009. — № 6.

Г.Т.Кокибасова, М.С.Оразбекова

Использование технологии метода «Развитие критики мышления при помощи чтения и написания» в химии

Новая образовательная парадигма заключается в выдвигании на первое место личности ребенка, а точнее, ее развитие посредством образования. Среди новых педагогических технологий наиболее адекватными поставленным целям являются такие, как обучение в сотрудничестве, разноуровневое обучение, а также совокупность этих методов — технология критического мышления через чтение и письмо. В статье показана эффективность применения технологии критического мышления через чтение и письмо на уроках химии в девятом классе. Приведена разработка одного занятия с использованием двух стратегий по данной технологии.

G.T.Kokibasova, M.S.Orazbekova

The use of «Critical thinking development by reading and writing» technology in chemistry

New educational paradigm consists in putting child's personality, in particular his development with the help of education into the help of education into the first place. Among the pedagogical technologies the teaching in the cooperation, education in different level and the system of all of these methods of technological development of critical thinking through reading and writing are the most adequate and meet the aims required. In the article is shown the efficiency of the using of the critical thinking technology on the 9th class chemistry lessons through the reading and writing. The treatment of the one lesson with using two strategies of present technology is given.

Г.С.Куанышева¹, А.Б.Ниязбекова², С.С.Даулеткалиева²¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;²Западно-Казахстанский государственный университет им. М.Утемисова, Уральск

Ингибирование коррозии стали дифосфатными комплексами титанила и ванадила

Исследованы ингибирующие свойства комплексов титанил- и ванадилдифосфатов в технической воде. Вместе с тем рассмотрены их защитные свойства и рассчитаны скорости процессов коррозии. Дигидрофосфаты *d*-элементов рассмотрены как противокоррозионные добавки, обладающие ингибиторными свойствами. Скорость коррозии зависит количества ингибиторов и от природы комплексообразователя.

Ключевые слова: ингибирование коррозии, конструкционные материалы, комплексы титанил- и ванадилдифосфатов.

В настоящее время проблема коррозии стали продолжает оставаться актуальной, поскольку сталь является одним из незаменимых конструкционных материалов. Это касается и стальных сооружений систем водоснабжения нефтегазовых месторождений, обеспечивающих водой технологические установки для подготовки нефти и участки по поддержанию пластового давления и т.д. Особенно остро данная проблема стоит при использовании замкнутых систем водоснабжения, где применяются стальные резервуары запаса воды для технических целей, и эта ситуация осложняется повышением температуры воды в жаркое время года. Поэтому возникает необходимость поиска новых экологически безопасных и эффективных ингибиторов коррозии. Наиболее подходящими ингибиторами в водной среде могут служить дифосфаты, модифицированные ионами *d*-элементов [1, 2]. При этом, как указано в литературе [3], имеют место процессы комплексообразования, подавляющие процесс гидролиза полифосфата. Однако механизм защитного действия полифосфатов, в частности дифосфат-ионов, остается до сих пор мало изученным, а информация по данной проблеме практически отсутствует. Эффективное использование дифосфатов в разных условиях требует систематических экспериментальных исследований.

Цель данной работы — исследовать торможение коррозионных процессов под влиянием дифосфатных комплексов, образующихся в воде с ионами четырехвалентного титана и ванадия, существующих в растворе в качестве ионов титанила (TiO^{2+}) и ванадила (VO^{2+}).

Экспериментальная часть

В эксперименте изучаемые коррозионные среды состояли из комплексообразующих титанил- и ванадил-дифосфатных систем, полученных согласно [4], приготовленных на технической пластовой воде, применяемых на нефтегазовом месторождении и предназначенных для подготовки товарной нефти. Для сопоставления ставился эксперимент, где коррозионной средой являлась техническая вода без добавления ингибитора (холостой опыт), а также исследовались системы, состоящие только из дифосфата, взятые в тех же соотношениях без добавления солей *d*-элементов.

Коррозионные процессы наблюдали на образцах стали марки СТ-3 (прямоугольные пластинки с рабочей поверхностью 8 см^2) визуальным осмотром и гравиметрическим методом согласно ГОСТу [5]. Предварительная обработка образцов стали включала зачистку и полировку их поверхности шлифовальной бумагой с последующим химическим обезжириванием в ацетоне. Процесс обезжиривания проводили в течение нескольких минут, после чего образцы промывали дистиллированной водой, сушили и взвешивали. Непосредственно перед испытаниями образцы стали активировали в 1 моль/л растворе H_2SO_4 в течение 1 минуты. Далее пластинки погружали в модельные модифицированные ионами титанила (TiO^{2+}) и ванадила (VO^{2+}) растворы дифосфатов, приготовленные на технической воде, и выдерживали при комнатной температуре на протяжении 576 часов (24 суток). В модельных системах поддерживали концентрацию 10^{-3} моль/л. По окончании опыта с поверхности образцов стали удаляли продукты коррозии, высушивали их и взвешивали. Массовые показатели образцов использовали для дальнейших расчетов.

Скорость коррозионного разрушения стали оценивали по величине массового показателя скорости коррозии, которую рассчитывали по формуле

$$V = \frac{(m_0 - m) \cdot 1000}{S \cdot \tau},$$

где m_0 — вес стальной пластинки до опыта; m — вес пластинки после опыта; S — площадь поверхности стального образца; τ — продолжительность опыта, ч.

Эффективность действия ингибитора оценивали величиной защитного эффекта (Z , %) по формуле

$$Z = \frac{Km_0 - Km}{Km_0} \cdot 100, \%,$$

где Km_0 , Km — скорости коррозии образца в среде без добавки и с добавкой ингибитора.

Изучение механизма включало периодическое определение pH, химический анализ коррозионной водной среды на свободные ионы железа (III) и дифосфата в пересчете на P_2O_5 по известным методикам, предложенным в [6].

Идентификацию всех применяемых в эксперименте реактивов марки ч.д.а. проводили химическими и физико-химическими методами (ИКС, РФА).

Результаты и обсуждения

Результаты визуальных наблюдений показали, что при отсутствии добавок дифосфатов сталь в технической воде корродирует локально. Уже через сутки после погружения образцов на их поверхности появлялись отдельные очаги коррозии в виде пятен, далее за время опыта они увеличивались, покрываясь все больше продуктами коррозии. Концентрация трехвалентного железа в технической воде в присутствии железной пластинки увеличивалась с каждым днем (кривая 1 на рис. 1, 2).

Во всех модельных растворах, где ингибиторами коррозии взяты $TiOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O_{техн.}$, можно отметить образование на поверхности металлических пластинок налета серого цвета. Степень защиты (табл. 1) поверхности уже на третьи сутки составляет от 22 до 46 %, лучшие ингибирующие свойства проявляются в системах $TiOSO_4:Na_2H_2P_2O_7$ — 1:3 (55,9 %), 1:4 (55,5 %), 1:5 (67,4 %). Эти свойства обусловлены уже известным из ранее проведенной работы [4] возможным образованием протонированных дифосфатных комплексных соединений с ионами титанила. При очищении поверхности пластинок от образовавшегося налета визуально было отмечено в различной мере нарушение целостности поверхности металлических пластинок, появление пятен от коррозии почти во всех образцах изучаемой системы. Растворы систем на всем протяжении эксперимента со временем теряли прозрачность, а в системах с соотношением компонентов 1:1 и 1:7 ($TiOSO_4:Na_2H_2P_2O_7$) проявилась бурая окраска гидроксида железа (III).

Т а б л и ц а 1

Результаты изучения ингибирования стали в системе TiO^{2+} -дифосфат-пластовая вода

Соотношение $TiOSO_4:Na_2H_2P_2O_7$	Степень защиты Z , % периодически через 3 суток							
	Время τ (сутки)							
	3	6	9	12	15	18	21	24
1:1	22,0	24,2	33,1	35,9	38,6	39,7	42,0	43,4
1:2	30,8	35,0	35,4	36,5	37,6	37,3	38,8	42,4
1:3	33,5	38,0	38,6	40,0	51,0	52,3	53,7	55,9
1:4	36,8	43,9	46,5	47,0	48,4	50,7	55,1	55,5
1:5	46,4	48,4	46,5	49,6	54,9	64,0	64,0	67,4
1:6	33,7	37,2	48,4	46,6	49,5	49,5	54,4	54,8
1:7	32,5	40,5	42,6	44,0	45,0	48,4	51,0	51,8
Средние значения относительной погрешности (%)	±0,5	±0,5	±0,3	±0,5	±0,2	±0,5	±0,3	±0,3

В модельных коррозионных растворах с ингибирующей системой $VOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O_{техн.}$ уже через трое суток на поверхности стальных пластинок отмечались образования относительно рыхлого зеленовато-серого налета, которые с течением времени увеличивались количественно. В дальнейшем эти образования легко смывались с поверхности металла и под налетом можно было заметить отсутствие коррозии, особенно при соотношении ингибирующих компонентов 1:1, 1:2 по-

верхность металла имела, как и до эксперимента, привычный металлический блеск. Цвет раствора в коррозионной модельной системе в течение времени исследования изменялся от светло-голубого до прозрачно-бесцветного. Это объясняется тем, что взятый в недостаточном количестве голубой сульфат ванадила в растворе связался полностью в комплексное соединение, которое, по всей видимости, обладает антикоррозионными свойствами.

Т а б л и ц а 2

Результаты изучения ингибирования стали в системе VO^{2+} -дифосфат-техническая вода

Соотношение $\text{VO}_2\text{SO}_4:\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Степень защиты Z, %							
	Время τ (сутки)							
	3	6	9	12	15	18	21	24
1:1	48,6	53,4	55,3	63,1	69,4	75,3	89,4	92,7
1:2	52,4	52,9	57,4	62,6	74,2	80,8	88,0	96,2
1:3	45,1	47,0	48,3	53,0	56,3	61,0	62,8	64,7
1:4	45,8	45,5	45,4	48,2	49,0	51,7	55,0	55,2
1:5	42,3	42,7	44,7	45,4	47,3	48,4	50,0	52,0
1:6	40,4	40,9	42,9	42,0	46,6	49,3	49,3	49,0
1:7	40,9	42,3	42,4	46,1	48,5	48,3	48,0	48,1
Средние значения относительной погрешности (%)	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$	$\pm 0,4$

Расчет по экспериментально полученным данным показал, что в ванадил-дифосфатных системах коррозия стали под действием ингибиторов тормозится хорошо. Лучшие защитные свойства присущи системам с соотношением исходных ингибирующих $\text{VO}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ компонентов соответственно 1:1 и 1:2, степень защиты в которых поднимается до 96,2 %. Проявление подобных свойств связано с природой модифицирующего иона и с расположением в периодической системе. Ванадий в отличие от титана проявляет лучшие комплексообразующие свойства с кислым дифосфат-ионом.

Не исключено, что в изучаемых системах могут протекать процессы образования комплексных соединений кислого дифосфата с ионами железа (III), возникших в растворе в результате коррозии стальной пластинки. Поэтому был поставлен эксперимент с применением в качестве ингибитора только дигидродифосфата натрия, разбавленного на технической воде с поддержанием тех же концентраций, что и в изучаемых системах (табл. 3). Из полученных данных видно, что торможение коррозии в системах без добавления ионов *d*-элементов ингибирование протекает только в системах с большим содержанием дифосфата. Самый большой показатель защитного действия (32,9 %) проявляется в системе с соотношением компонентов воды и дифосфата 1:7.

Т а б л и ц а 3

Результаты изучения ингибирования стали в системе $\text{H}_2\text{O}_{\text{техн}}:\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Соотношение $\text{H}_2\text{O}_{\text{техн}}:\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	Степень защиты Z, %							
	Время τ (сутки)							
	3	6	9	12	15	18	21	24
1:1	0,0	0,5	3,1	3,7	5,8	7,4	7,4	7,9
1:2	0,8	0,9	1,2	5,6	6,6	7,9	10,3	12,3
1:3	1,6	3,2	3,9	4,9	9,3	13,7	17,4	19,4
1:4	3,1	4,9	7,6	10,3	15,9	23,6	26,0	28,1
1:5	5,0	6,9	12,4	16,8	17,0	19,5	23,0	25,3
1:6	10,9	13,7	16,6	17,9	23,8	29,0	31,4	32,7
1:7	12,7	14,8	23,9	26,0	28,5	29,4	31,6	32,9
Средние значения относительной погрешности (%)	$\pm 0,5$	$\pm 0,4$	$\pm 0,5$					

Как уже отмечалось выше, на всех этапах эксперимента проводился анализ на ионы железа и ионы дифосфата в пересчете на P_2O_5 . Динамика изменения содержания железа (III) в изучаемых системах представлена на графиках (рис. 1, 2). Постоянное увеличение концентрации железа происходит в системе без ингибитора (рис. 1, 2, кривая 1). Кривые 2–8 (рис. 1, 2) отражают изменения концентра-

ции Fe^{3+} , перешедшего в раствор с поверхности стальной пластины, в изучаемых коррозионных средах с содержанием ингибитора.

В коррозионной среде, где ингибитором является система $\text{TiOSO}_4\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, низкая концентрация ионов железа отмечается в системе 1:5, 1:4 (кривые 6 и 5), именно там, где по результатам гравиметрического анализа наблюдается большой защитный эффект.

В коррозионной среде, где ингибитором служили системы $\text{VOSO}_4\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, низкая концентрация ионов железа наблюдается при соотношении 1:1 и 1:2. Тем самым данные защитного действия ингибитора, приведенные в таблицах 1 и 2, подтверждаются изменениями концентрации железа в растворах. В эксперименте учтен тот факт, что природная техническая вода, подаваемая из стальных резервуаров, имеет в своем составе ионы двух- и трехвалентного железа.

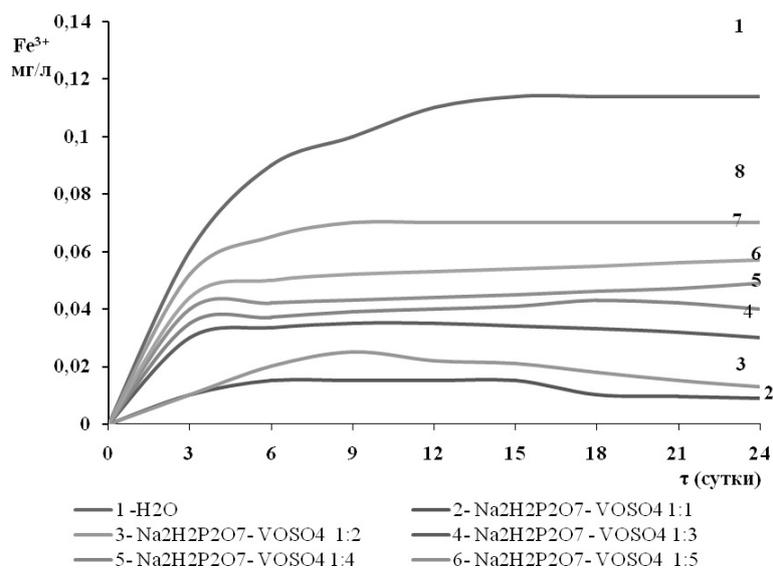


Рисунок 1. График относительного изменения концентрации ионов Fe^{3+} в коррозионной среде ингибитором $\text{TiOSO}_4\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ (техн.) в зависимости от времени (сутки)

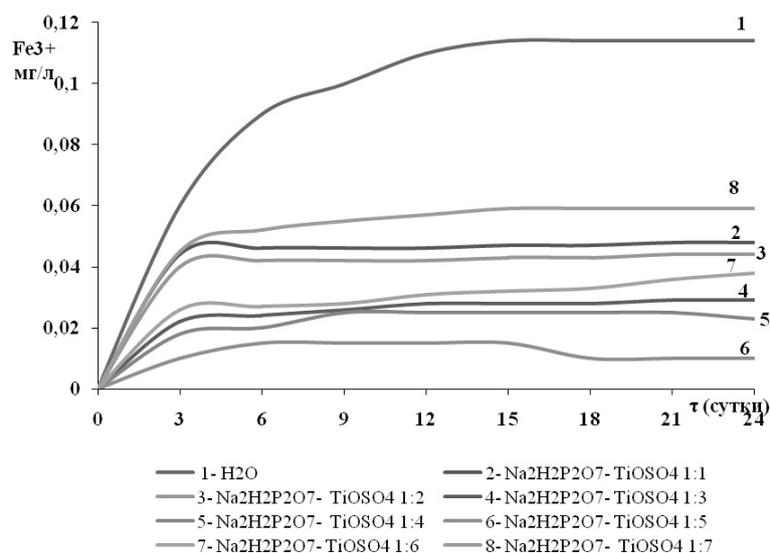


Рисунок 2. График относительного изменения концентрации ионов Fe^{3+} в коррозионной среде с ингибитором $\text{VOSO}_4\text{-Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{O}$ (техн.) в зависимости от времени (сутки)

Изменение концентрации дифосфата в пересчете на P_2O_5 на графиках представлены на рисунках 3 и 4, откуда видно, что концентрация дигидродифосфата натрия падает в тех коррозионных системах,

где значения степени защиты ингибитора выше. Этот факт подтверждает предположение об образовании дифосфатных комплексов и их локализации на поверхности металла как защитного слоя.

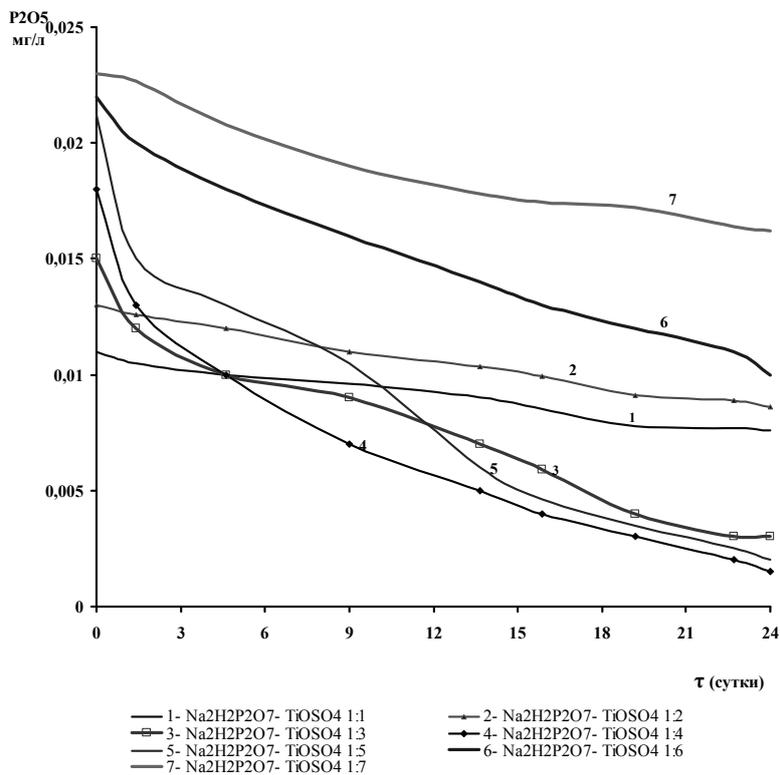


Рисунок 3. График изменения концентрации ионов P_2O_5 в коррозионной среде с ингибитором $TiOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O_{техн.}$ в зависимости от времени (сутки)

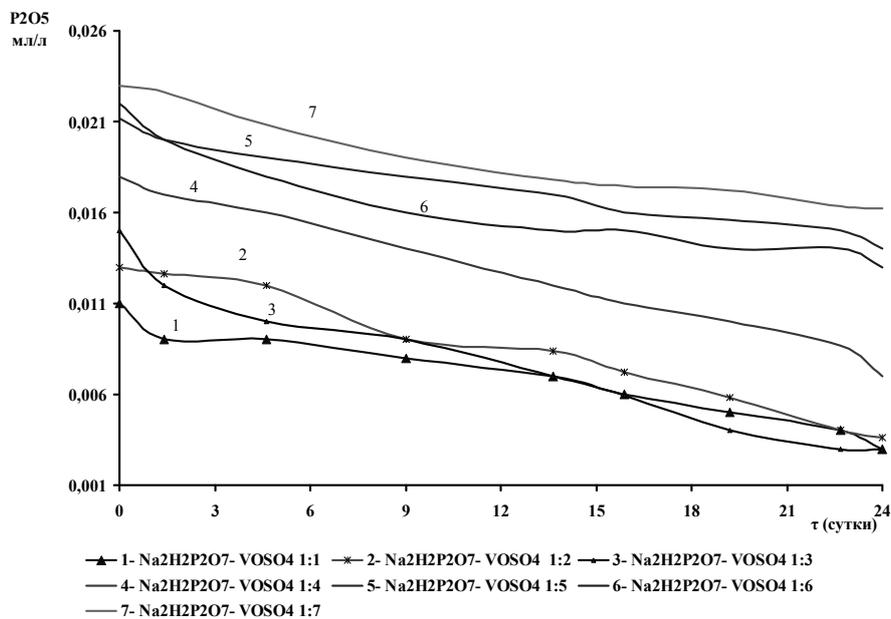


Рисунок 4. График изменения концентрации ионов P_2O_5 в коррозионной среде с ингибитором $VOSO_4-Na_2H_2P_2O_7-H_2O_{техн.}$ в зависимости от времени (сутки)

Как видно из результатов экспериментов, ионы d -элементов использованные в качестве модифицирующих добавок к дигидродифосфату, показали себя как эффективные ингибиторы коррозии стали. На основе указанных выше фактов можно предположить, что механизм защитного действия

модифицированных фосфатов обусловлены сорбционными процессами на поверхности стальной пластины в связи с образованием дифосфатных комплексных соединений, вследствие подавления процесса гидролиза.

References

- 1 *Niyazbekova A.B.* Influence of the salts *d*-element on stability in water polyphosphate: Avtoref. ... of the chemical sciences. — Almaty, 1997.
- 2 *Kamalova G.S.* Interaction hydro- and dihydrodiphosphate with salt manganese, cobalt, copper and zinc: Avtoref. ... of the chemical sciences. — Almaty, 1999.
- 3 *Prodan E.A., Prodan L.I., Ermolenko N.F.* Tripolyphosphates and their using. — Minsk, 1969. — 533 p.
- 4 *Kuanysheva G.S., Niyazbekova A.B., Dauletkalieva S.S.* The study of the processes complexformation in system $\text{TiOSO}_4\text{--Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ // Youth and science: reality and future: Materials of III International scientifically-practical conference. — Nevinnomyssk. — P. 131–133.
- 5 The GUEST 9.506–87 (SE SEV 5733–86) Inhibitors to corrossions metal in water-oil ambience.
- 6 *Lurie Y.Y.* Analytical chemistry industrial drainage of water. — M.: Chemistry, 1984. — 448 p.

А.С.Қуанышева, А.Б.Ниязбекова, С.С.Даулетқалиева

Титанил және ванадил дифосфатты кешендерімен болат коррозиясын ингибирлеу

Титанил және ванадил дифосфатты кешендерінің техникалық суда ингибирлеуші, сондай-ақ ингибиторлардың қорғаныштық қасиеттері және коррозия процестерінің жылдамдықтары зерттелді. *d*-элементтерді дигидрофосфатқа модифицирлеу қоспа ретінде қолдануы коррозияға қарсы тиімді ингибиторлық сипатқа ие болды. Болат коррозиясын ингибирлеу процестерінің ингибитор мөлшеріне және кешентүзушінің табиғатына тәуелді екендігі анықталды.

A.S.Kuanysheva, A.B.Niyazbekova, S.S.Dauletkalieva

Inhibition of corrosion of steel with diphosphate complexes of titanyl and vanadyl

The inhibitory properties of titanyl- and vanadyldiphosphate complexes in technical water were studied. Velocities of corrosion processes and the defending properties of inhibitors have been calculated. The use of the *d*-elements ions as a modificationic addition as an effective corrossions inhibitor. The standard energy of formation, the ligoide number complex in solution were calculated.

Г.С.Куанышева¹, А.Б.Ниязбекова², С.С.Даулеткалиева²¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы;²Западно-Казахстанский государственный университет им. М.Утемисова, Уральск**Изучение процессов комплексообразования в системе $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--CrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$**

Исследованы комплексообразующие процессы $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ с помощью молярного соотношения, потенциометрических методов и модифицированного ионами Cr^{3+} . С целью определения константы устойчивости и изучения состава проведены физико-химические анализы новых систем $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{--CrCl}_3\text{--H}_2\text{O}$. Итоги анализов приведены в статье. По итогам ИК-спектроскопии построены диаграммы насыщения комплексов, определены количество лигандов и константа неустойчивости.

Ключевые слова: комплексообразование, ингибирование коррозии, константа неустойчивости, спектральный анализ, диаграммы.

В настоящее время изучению комплексообразования в растворах уделяется большое внимание. Известно много публикаций, рассматривающих комплексообразование *d*-элементов в водных и водно-органических растворах с органическими и неорганическими лигандами [1–3], но до настоящего времени малоизученными являются комплексы дифосфатов с металлами. В литературных источниках [4, 5] приведены данные по изучению процессов комплексообразования дифосфат-иона с двухвалентными металлами *d*-ряда потенциометрическими методами. Интерес к изучению данных процессов связан с их свойством ингибировать коррозию стали в водных и водно-солевых коррозионных средах.

В настоящей работе представлены результаты исследования синтеза комплексов трехвалентного хрома с дифосфатом в водном растворе при концентрации 10^{-3} моль/л. Идентификация полученных веществ проводилась потенциометрическими, спектрофотометрическими и расчетными методами.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ взяты CrCl_3 (ч.д.а.) и синтезированный по известной методике [6] хорошо растворимый дигидродифосфат натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (ч.д.а.), идентификация которых проводилась химическими и физико-химическими (ИКС и РФА) методами, их результаты соответствуют данным, приведенным в литературе.

Для исследования готовили серии растворов по методу молярных отношений, предложенному в [7, 8]. Согласно этому методу концентрация вещества-комплексообразователя CrCl_3 во всех системах берется постоянной — 0,001 моль/л, а концентрация лиганда $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ изменяется в диапазоне от 0,001 до 0,009 моль/л. Для поддержания ионной силы применяли 0,1 н. раствор нитрата калия.

С целью наблюдения общей картины изменения pH проводилось потенциометрическое титрование раствора хлорида хрома раствором дигидродифосфата натрия. Концентрации исходного титруемого вещества и рабочего раствора дигидродифосфата натрия рассчитывались таким образом, чтобы определенный этап титрования по количественному соотношению компонентов соответствовал выше названным сериям растворов. Потенциометрическое титрование проводили с помощью цифрового иономера «Анион-4100». Систему калибровали по буферным растворам. Точность измерения pH $\pm 0,01$.

Изучаемые водные системы исследованы УФ-спектрофотометрией на спектрофотометре «Jasco-7850» в кварцевых кюветах толщиной 10 мм. По значениям интенсивности спектров поглощения строилась диаграмма насыщения и определялись количественные соотношения компонентов и состав образуемого комплекса по методике, предложенной в литературе [7].

Общую константу неустойчивости образовавшихся в системах комплексных соединений и среднее лигандное число вычисляли по методам, предложенным в работе [9], с использованием ниже приведенных уравнений (1)–(3)

$$n = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}] + [\text{ML}]} = \frac{K_1 [\text{M}][\text{L}]}{[\text{M}] + K_1 [\text{M}][\text{L}]} = \frac{K_1 [\text{L}]}{K_1 [\text{L}] + 1}, \quad (1)$$

$$K_1 [\text{L}] = \frac{n}{1-n}, \quad (2)$$

последнее можно записать как

$$\lg \frac{n}{1-n} = \lg K_1 + \lg [L]. \quad (3)$$

График зависимости $\lg[n/(1-n)]$ от $\lg[L]$ выражается прямой линией. Ее тангенс угла наклона равен 1, и в точке, где $\lg[n/(1-n)] = 0$, $\lg K_1 = -\lg[L]$.

Стандартное значение энергии Гиббса считали по формуле (4), по значениям ЭДС, полученным в процессе потенциометрического титрования раствора соли хрома раствором дигидрофосфата натрия. Далее они использовались в качестве дополнительного метода для подтверждения значения равновесной константы образовавшихся в системе новых веществ:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot E = -RT \ln \beta. \quad (4)$$

Для определения условий образования комплексов проводили изменение рН подкислением до рН = 1 и рН = 2. Количественно равновесные концентрации образовавшихся в растворе комплексных соединений рассчитаны и по результатам химического анализа.

Результаты и обсуждение

Известно, что трехвалентный хром в водном растворе присутствует в виде изомеров шести-координированного аквакомплекса. Введение в раствор с содержанием аквакомплекса хрома (III) дигидрофосфата натрия приводит к частичной замене молекул воды в координационной сфере хрома на кислый дифосфат-ион. При этом есть вероятность, что образующиеся в системе $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ комплексы протонированные и протекание процесса комплексообразования идет лучше при низких значениях рН. Этим и объясняется возникновение между спектрами поглощения исходных веществ дигидрофосфата натрия, расположенного ближе к видимой области: длин волн 178 нм (рис. 1, пики слева), 301,5 нм (новый пик). Результаты расчетов, а также нахождение пиков поглощения как исходного вещества хлорида хрома (III), так и образованного во всех системах $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ нового соединения в ультрафиолетовой области спектра указывают на то, что они являются комплексными. Полученное в изучаемых системах новое соединение имеет смешанно-лигандный состав.

С целью определения состава и константы устойчивости нового вещества были сделаны неоднократные химические и физико-химические анализы изучаемых $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ систем и проведены по их данным расчеты (табл.).

Т а б л и ц а

Данные для расчета констант устойчивости серии растворов при рН = 1 и рН = 2

Me ⁺ / P ₂ O ₅	Введено, моль/л		Найдено, моль/л		lg[L]	рН	n	lg $\frac{n}{n-1}$	Интенсивность поглощения, A	lg β общая
	C _m	C _L	[M ⁺]	[L]						
1:1	0,001	0,001	0,0024	0,000002	-5,70	1,00	2,70	-0,19	0,790	11,0
1:2	0,001	0,002	0,0007	0,000006	-5,25		2,55	-0,22	0,744	
1:3	0,001	0,003	0,0009	0,000040	-4,33		2,80	-0,20	0,750	
1:4	0,001	0,004	0,0010	0,000180	-3,75		3,80	-0,13	0,753	
1:5	0,001	0,005	0,0027	0,000420	-3,37		1,65	-0,40	0,752	
1:6	0,001	0,006	0,0041	0,001200	-2,90		1,35	-0,58	0,751	
1:7	0,001	0,007	0,0040	0,002500	-2,60		1,10	-0,30	0,756	
1:8	0,001	0,008	0,0008	0,000360	-3,50		5,70	-0,10	0,762	
1:9	0,001	0,009	0,0024	0,000560	-3,25		3,50	-0,15	0,762	
1:1	0,001	0,001	0,00097	0,000030	-4,50	2,00	1,15	-0,85	0,168	10,5
1:2	0,001	0,002	0,00189	0,000056	-4,25		0,55	-0,08	0,176	
1:3	0,001	0,003	0,00060	0,000100	-4,50		4,50	-0,11	0,220	
1:4	0,001	0,004	0,00390	0,000320	-3,50		5,50	-0,09	0,200	
1:5	0,001	0,005	0,00480	0,000100	-3,00		4,60	-0,11	0,155	
1:6	0,001	0,006	0,00540	0,003200	-2,50		5,00	-0,10	0,121	
1:7	0,001	0,007	0,00600	0,002500	-2,60		2,95	-0,18	0,119	
1:8	0,001	0,008	0,00740	0,001700	-2,75		2,90	-0,13	0,115	
1:9	0,001	0,009	0,00770	0,005600	-2,25		4,20	-0,12	0,110	

Количество образуемых в системах $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ комплексных соединений неодинаково, и, как уже отмечалось выше, при $\text{pH} = 1$ больше, чем при $\text{pH} = 2$, об этом свидетельствуют и интенсивности поглощения УФ-спектров A (табл., рис. 1).

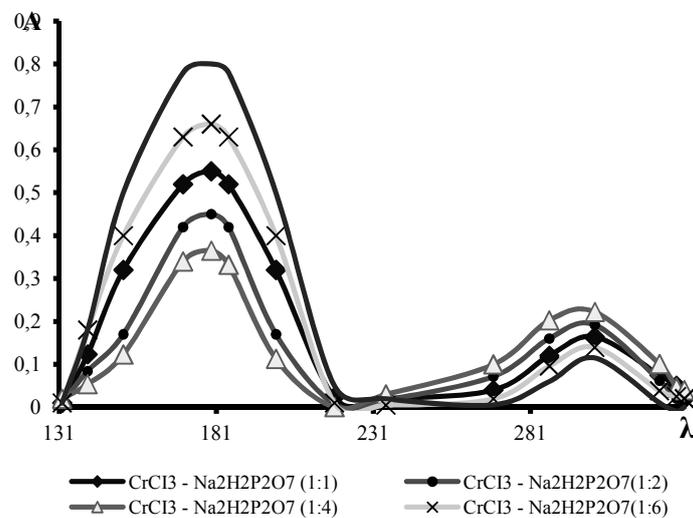


Рисунок 1. УФ-спектры поглощения CrCl_3 (пики слева) и систем $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ (пики справа) при $\text{pH} = 1$

Для того чтобы убедиться, что образованное вещество является другим комплексным соединением, а не изомером аквакомплекса хрома, были сняты спектры поглощения холостого раствора хлорида хрома с поддержанием применяемых в эксперименте pH . Спектры поглощения холостых систем без подкисления, а также при $\text{pH} = 1$ и $\text{pH} = 2$ соответствуют пику поглощения хлорида хрома, найденному при длине волны 178 нм.

По результатам сравнения интенсивности поглощения A для пиков, полученных одновременно в изучаемых системах, можно сделать вывод о материальном балансе процесса реакции. Уменьшение пика поглощения A хлорида хрома (рис. 1, пики слева) соответствует обратному процессу — увеличению пика поглощения хром-дифосфатных систем (рис. 1, пики справа). Количественно ионы хрома, введенные в раствор, частично переходят в состав смешанно-лигандного дифосфатного комплекса, и, как следствие, происходит уменьшение интенсивности поглощения A хлорида хрома.

Из диаграммы (рис. 2), построенной по значениям интенсивности поглощения в зависимости от соотношения компонентов системы $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ видно, что наибольшее количество образуемого в системе комплекса приходится на соотношение 1:4. Именно при данном соотношении компонентов создаются наиболее благоприятные условия для образования нового комплексного предположительно смешанно-лигандного соединения.

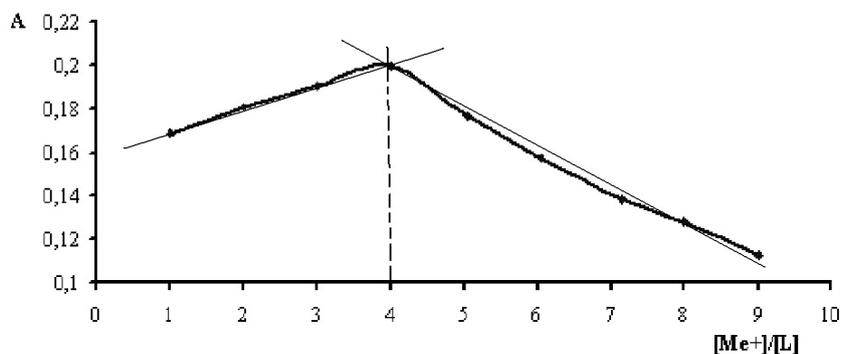
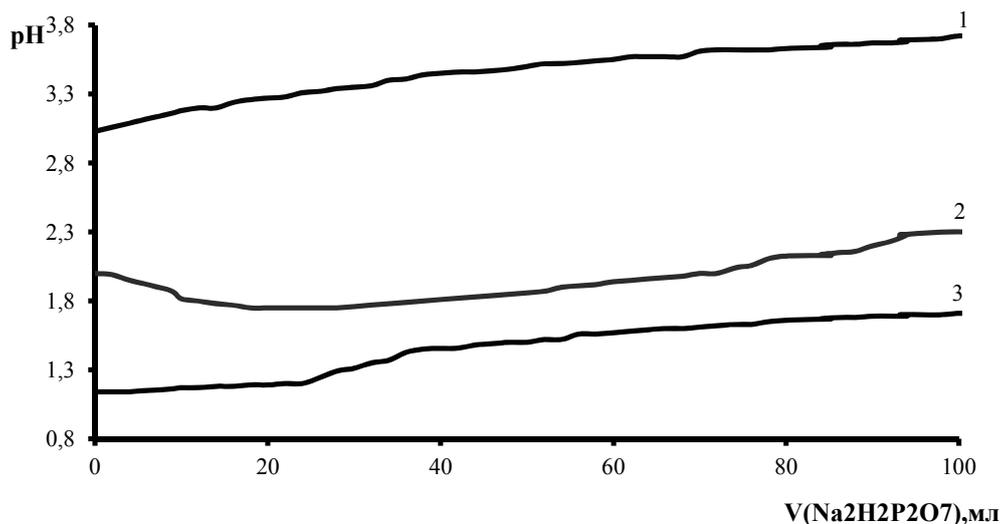


Рисунок 2. Диаграмма зависимости интенсивности поглощения от соотношения металла и лиганда в системе $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-CrCl}_3\text{-H}_2\text{O}$



1 — без подкисления; 2 — при pH = 2; 3 — при pH = 1

Рисунок 3. Потенциометрическое титрование раствора хлорида хрома раствором дигидрофосфата натрия

Ход кривых 1, 2, 3 pH титрования растворов соли хлорида хрома раствором дигидрофосфата натрия, представленных при различных pH (рис. 3), свидетельствует о постепенном повышении pH вследствие увеличения концентрации свободных ионов натрия и гидроксид-ионов в результате непрерывного протонирования лиганда, характерного для имеющего место в растворе процесса комплексообразования. Титрование при pH = 2 имеет кривую с небольшим падением вначале и дальнейшим подъемом без буферности. Подобный ход кривых титрования присущ комплексообразовательному процессу, как указано в источнике [8], вследствие непрерывного процесса протонирования. Падения pH или резкие скачки при титровании являются признаками перемены, вызванными структурным перестраиванием компонентов системы.

Согласно расчетным данным для образовавшегося в системе $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{—CrCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ вещества лигандное число по дифосфату $n = 2$ и общее лигандное число $n = 4$, следовательно, образуемый в системе комплекс вполне может быть смешанно-лигандным. Протонированный дифосфат-ион при этом может вызвать изменение геометрической структуры аквакомплекса хрома — из октаэдрической в квадратную. Это комплексное соединение предположительно может иметь состав $\text{Na}[\text{Cr}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, для него рассчитаны значения стандартной $-4989,8$ кДж/моль и среднеатомной энергии образования Гиббса $-155,9$ кДж/моль, а также константа устойчивости $\lg \beta = 10,8\text{—}11,0$.

References

- 1 Egorov N.B., Eremin L.P. and others. Study thiosulfate-thiourea complex lead // Journal of inorganic chemistry. — 2008. — Vol. 53. — № 1. — P. 123.
- 2 Seylhanova G.A. Rules of processes of complexformation of Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ions with polyethylenediamins // Herald treasury. Series chemical. — 2004. — № 4(36). — P. 195.
- 3 Alex V.G., Samuylova I.S. Complexformation in system nickel (II)—glycin- β -lactams antibiotics // Coordinational chemistry. — 2007. — Vol. 33. — № 12. — P. 930.
- 4 Niyazbekova A.B. Influence of the *d*-element salts on polyphosphate stability in water: Avtoref. ... of the chemical sciences. —Almaty, 1997.
- 5 Kamalova G.S. Interaction hydro- and dihydrodiphosphate with salts of manganese, cobalt, copper and zinc: Avtoref ... of the chemical sciences. — Almaty, 1999.
- 6 Brucloncz R., Chum H.U. and Goretzhi H. // Clastech. Ber. — 1976. — № 49. — P. 211; 1979. — № 51. — P. 1.
- 7 Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical manual photometric method of the analysis. 5 publishing conversion. — Leningrad: Khimia, 1986. — 432 p.
- 8 Boca M., Nadipal I. Chemistry balance reaction complexform. — M.: Mir., 1992.
- 9 Meytis L. Introduction to course of the chemical balance. The translation from english. — M.: Mir, 1984.

Г.С.Қуанышева, А.Б.Ниязбекова, С.С.Даулетқалиева

Na₂H₂P₂O₇–H₂O–CrCl₃ жүйесіндегі кешен түзілу процестерін зерттеу

Потенциометриялық және молярлы қатынас әдістерімен Cr³⁺ ионымен модифицирленген Na₂H₂P₂O₇ комплекстүзілу процестері зерттелді. Жаңа заттың тұрақтылық константасын және құрамын анықтау мақсатында берілген жүйелердің Na₂H₂P₂O₇–CrCl₃–H₂O химиялық және физикалық-химиялық сараптамалары жүргізілді. Сараптама нәтижелерінен есептеулер алынды. УК-спектроскопиялық сараптама нәтижелері бойынша түзілген кешеннің қанығу диаграммасы құрылып, лиганд саны, тұрақсыздық константасы анықталды.

G.S.Kuanysheva, A.B.Niyazbekova, S.S.Dauletkalieva

Studying of complexformation processes in system Na₂H₂P₂O₇–CrCl₃–H₂O

Complexform Na₂H₂P₂O₇ modified with ions Cr³⁺ potentiometrically find method of molarn relations was studied. According to the UV-spectroscopical analysis for investigational systems the diadramms of saturation were built. To determine the constant and structure of the substance the chemical and physical chemical analysis of the investigated systems Na₂H₂P₂O₇–CrCl₃–H₂O was dane. The calculations from the analysis results were given. The standard energy of formation, the ligoide number complexe in solution were calculated.

УДК 547.496.3

М.Б.Исабаева¹, А.М.Газалиев¹, М.К.Ибраев¹, О.В.Бакбардина¹, А.С.Ескалиев²

¹Карагандинский государственный технический университет (E-mail: missabaeva@mail.ru);

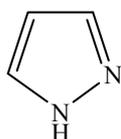
²Восточно-Казахстанский государственный университет им. С.Аманжолова, Усть-Каменогорск (E-mail: mkibr@mail.ru)

Лекарственные средства на основе пиразола и его новые производные

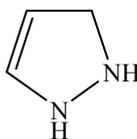
В статье рассмотрены широко распространенные лекарственные препараты на основе пиразола, показаны пути получения новых биологически активных веществ и указаны пути их усовершенствования. Вместе с тем синтезированы новые основания Манниха 1,3,5-триметил-4-аминометиленилпиразол, 2-меркаптобензимидазол и 2-меркаптобензтиазол, исследованы их строение, физико-химические свойства, механизмы реакции.

Ключевые слова: пиразол и его производные, методы синтеза, физико-химический анализ.

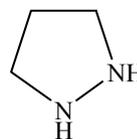
Известно, что пиразол и его производные обладают широким спектром биологического действия и являются промежуточными продуктами в синтезе лекарственных препаратов (главным образом на основе пиразолона-5 — анальгин, амидопирин, антипирин); пестицидов красителей для цветной фотографии; органических люминофоров [1–2].



Пиразол

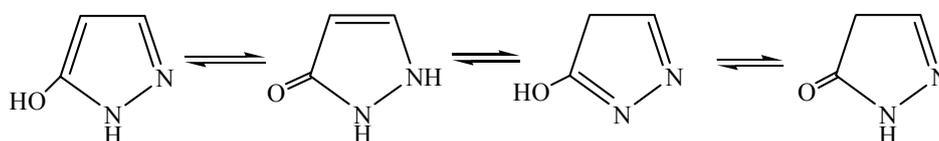


Пиразолин



Пиразолидин

В государственную фармакопею включены препараты антипирин, амидопирин, анальгин, структура которых содержит молекулу пиразолона-5. Для этого соединения возможно существование нескольких таутомерных форм:



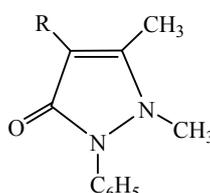
Енольная форма

Дииминоформа

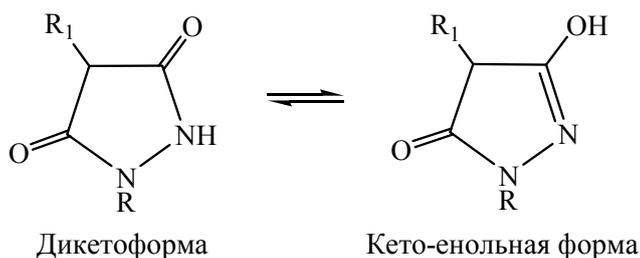
Имидокислотная форма

Иминоформа

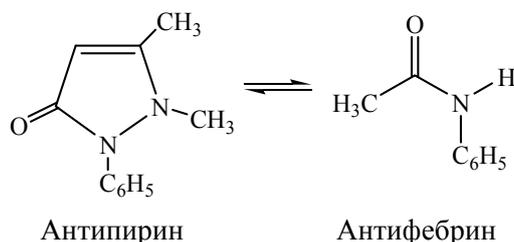
Антипирин, амидопирин, анальгин можно рассматривать как производные пиразолина или пиразолона-5, находящегося в дииминоформе. Общая формула этой группы препаратов:



Препарат **бутадион** и другие производные пиразолидиндиона, подобно пиразолону, могут существовать в виде нескольких таутомерных форм, в частности:

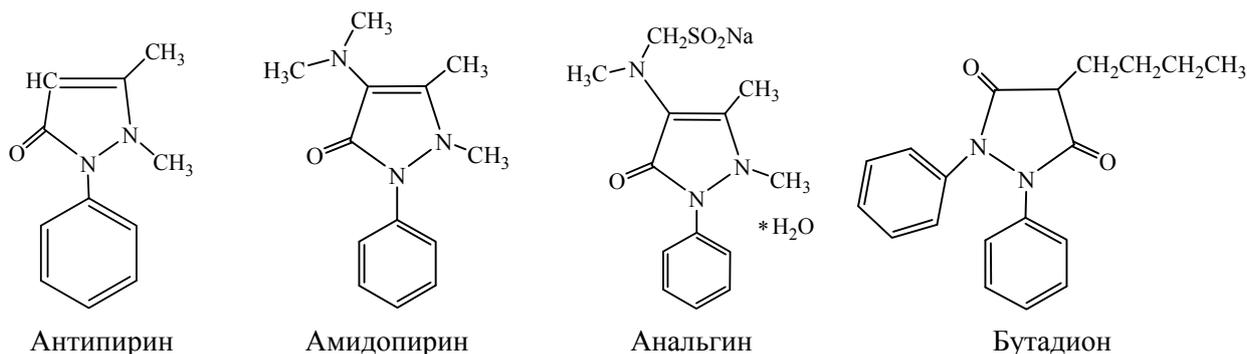


Анальгезирующие средства были созданы в результате исследования химической структуры антифебрина (ацетанилида) и производных пиразолонана. Несмотря на различие в химическом строении и принадлежности к различным классам соединений, производные пиразолонана как бы «включают» в свою структуру молекулу антифебрина:



Фармакологическое действие обуславливают молекулы, содержащие ароматическое ядро, к которому присоединены соответственно amino- и гидразогруппы, имеющие основной характер. Анилин и фенилгидразин вследствие высокой токсичности не могут быть применены в качестве анальгетиков. Ацетилирование аминогруппы (антифебрин) и блокирование свободной аминогруппы у фенилгидразина конденсацией с ацетоуксусным эфиром (антипирин) позволили снизить токсичность. На основе этой концепции был синтезирован вначале антипирин, а затем его производные: амидопирин и анальгин [3–4].

Антипирин (Antipyrinum), Analgesin, Anodynin, Azophen, Pyrazoline, Pyrodine — 1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5 представляет собой бесцветные кристаллы или белый кристаллический порошок слабогорького вкуса, без запаха. Очень легко растворим в воде, легко — в спирте, хлороформе, трудно растворим в эфире.



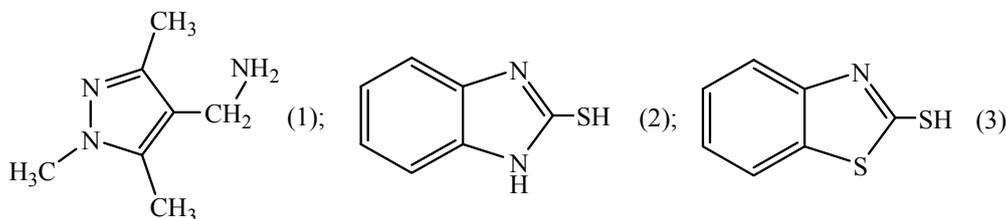
Амидопирин (Amidopyrinum), Alamidon, Amidazophen, Amidofebrin, Amidozon, Pyrazon — 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолон-5 представляет собой белые кристаллы или белый кристаллический порошок слабогорького вкуса, без запаха. Очень легко растворяется в хлороформе, растворим в эфире, этиловом спирте, медленно растворим в воде.

Анальгин (Analginum), Algocalmin, Algopyrin, Analgetin, Minalgin, Pyretin — 1-фенил-2,3-диметил-4-метиламинопиразолон-5-метансульфат натрия представляет собой белый или белый с едва заметным желтоватым оттенком крупноигльчатый, кристаллический порошок без запаха, горьковатого вкуса. Он легко растворим в воде, трудно — в спирте, нерастворим в эфире, хлороформе и ацетоне. Водные растворы при стоянии желтеют.

Бутадион (Butadionum), Artizin, Butapirazol, Butazolidin, Butylpyrin, Phenopyrine — 1,2-дифенил-4-*n*-бутилпиразолидиндион-3,5 — белый или белый со слегка желтоватым оттенком порошок, практически нерастворимый в воде, трудно растворимый в спирте, легко — в хлороформе, эфире, ацетоне.

По химическим свойствам антипирин и амидопирин представляют собой основания, поэтому их водные растворы имеют щелочную реакцию. Анальгин ввиду наличия в молекуле остатка сульфата натрия образует водные растворы нейтральной реакции (на лакмус). Бутадион обладает в ацетоновых растворах кислотными свойствами вследствие наличия подвижного атома водорода в положении 4. Антипирин, амидопирин и анальгин проявляют восстановительные свойства. Производные пиразола, в особенности антипирин, амидопирин и бутадион, имеют также способность образовывать комплексные соединения с ионами тяжелых металлов.

Синтез биологически активных низкомолекулярных соединений для создания новых лекарственных препаратов является одним из наиболее развивающихся и перспективных направлений органической химии. В связи с последними научными достижениями в области органического синтеза, постоянно возрастают возможности создания новых веществ. Объектом нашего внимания явились новые производные пиразола. Многочисленные публикации свидетельствуют о высоком фармакокинетическом потенциале таких соединений. В литературе описан ряд пиразольных производных, известных в качестве противовоспалительных и стимулирующих препаратов [5, 6]. В качестве исходного соединения для синтеза новых производных пиразола нами рассматривается 1,3,5-триметил-4-аминометиленпиразол (1), а также 2-меркаптобензимидазол (2) и 2-меркаптобензтиазол (3).



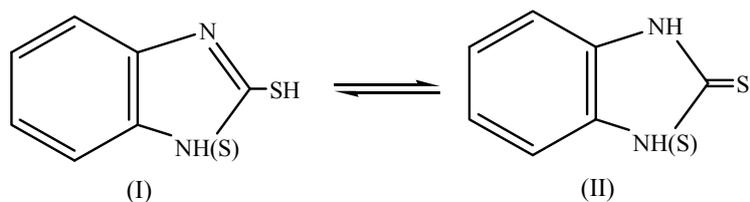
Производные бензимидазола привлекают внимание своей высокой биологической активностью, используются для получения разнообразных лекарственных средств и находят применение как анти-туберкулезные, антимикробные, противоопухолевые, противовоспалительные, противоязвенные вещества [7]. В зависимости от картины замещения в ядре их можно отнести к различным классам лекарственных средств. Присутствие небольших заместителей в положениях 2 и 5 бензимидазольного ядра характерно для антигельминтных препаратов; напротив, производные бензимидазола с объемными заместителями в положении 2 используются для лечения язвы желудка и двенадцатиперстной кишки; наличие объемных заместителей у атомов N¹ и C² характерно для H₁-антигистаминных препаратов [3, 4]. Бензимидазольная система также входит в состав ряда природных веществ [7].

Это определяет высокую актуальность дальнейшего развития исследований в области химии бензимидазола и его производных. Перспективным является поиск новых фармакологически активных веществ, в частности, целенаправленный синтез полифункциональных производных бензимидазола, проявляющих избирательную активность. Важным направлением в химии бензимидазола является его химическая модификация с участием различных групп, приводящая к разнообразным соединениям с широким спектром биологического действия.

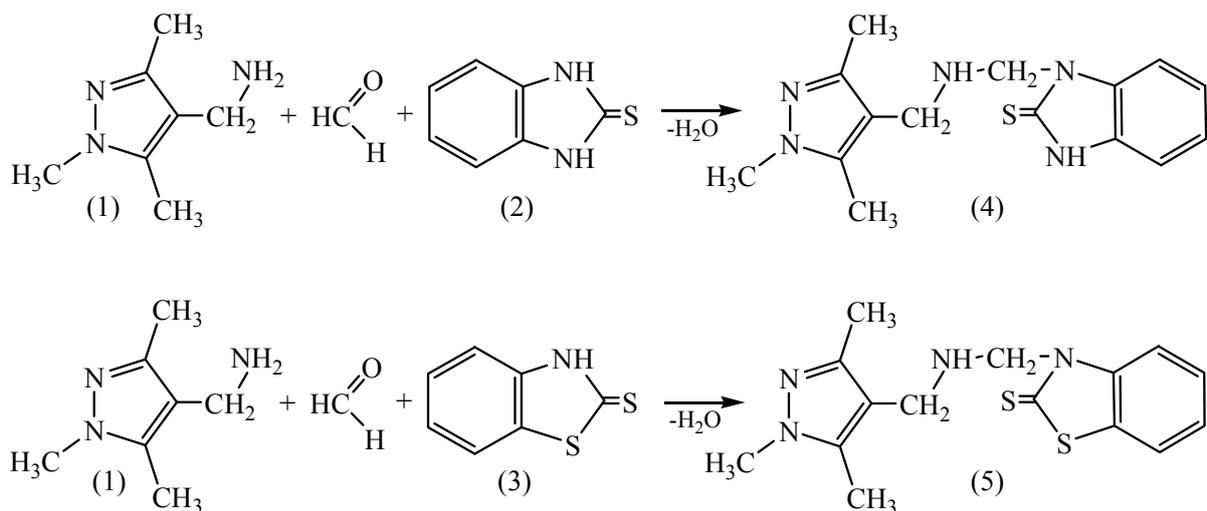
Известно, что соединения, имеющие, по крайней мере, один реакционноспособный атом водорода, реагируют с формальдегидом и аминами, образуя основания Манниха. В последнее время круг соединений, вступающих в реакцию Манниха, значительно расширился.

Синтез новых соединений Манниха на основе 1,3,5-триметил-4-аминометиленпиразола (1), 2-меркаптобензимидазола (2) и 2-меркаптобензтиазола (3), изучение их строения, физико-химических свойств, реакционной способности и механизмов образования являлись задачей настоящего исследования.

Известно, что 2-меркаптобензимидазол (2) и 2-меркаптобензтиазол (3) могут реагировать как в тиольной (I), так и в тионной (II) форме:



Исследование УФ-спектров соединений показало, что в растворах они находятся преимущественно в тионной форме, независимо от природы растворителя, и лишь в щелочах равновесие смещается в сторону тиольной формы. Поэтому реакцию получения оснований Манниха можно представить следующим образом:



Взаимодействие исходного соединения, формальдегида и амина осуществлялось на холоде в растворе спирта. Синтезированные основания Манниха — кристаллические вещества. Эти соединения не растворяются в воде и хорошо растворяются в большинстве органических растворителей, неустойчивы при высокой температуре, легко разлагаются под действием водных растворов щелочей и кислот: 10 %-ная соляная кислота уже при комнатной температуре расщепляет их на исходные вещества; разложение происходит значительно быстрее и полнее при нагревании. Аналогично действуют разбавленные водные растворы едкого натра и аммиака.

Полученные соединения (4, 5) могут представлять интерес для всестороннего изучения их биологической активности. Физико-химические константы и данные элементного анализа оснований Манниха на основе 2-меркаптобензимидазола и 2-меркаптобензтиазола представлены в таблице.

Строение полученных соединений доказано данными элементного анализа ИК- и ПМР-спектроскопии.

Т а б л и ц а

Физико-химические константы и данные элементного анализа синтезированных соединений

№ соед.	Выход, %	T _{пл.} , °C	R _f [*]	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
				C	H	N		C	H	N
4	91	155–156	0,50	59,87	6,37	23,16	C ₁₅ H ₁₉ N ₅ S	59,77	6,35	23,24
5	59,22	77–78	0,82	56,53	5,75	17,63	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ S ₂	56,57	5,70	17,59

*Элюент — ацетон:бензол (1:1).

Экспериментальная часть

Температуры плавления полученных соединений определяли на нагревательном столике «Voetius». Ход реакции и чистоту продуктов контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silufol UV-254.

1-[(1,3,5-Триметилпиразол-4-илметил)-амино]-метил}бензимидазол-2-тион (4). К раствору 0,71 г (0,005 моль) 1,3,5-триметил-4-аминаметиленипиразола в 10 мл ацетона при охлаждении посте-

пенно прибавили 0,38 г (0,005 моль) 40 %-ного раствора формалина и затем взвесъ 0,77 г (0,005 моль) 2-меркаптобензимидазола в 3 мл ацетона. Сразу же происходило полное растворение исходного вещества. После испарения растворителя образовалось густое масло оранжевого цвета, которое растерли в гексане. Получено 1,26 г (91 %) белого вещества с т. пл. 155–156 °С и $R_f = 0,50$.

1-[[1,3,5-Триметилпиразол-4-илметил]-амино]-метил}бензтиазол-2-тион (5) синтезирован аналогично соединению (4) из 0,84 г (0,005 моль) 2-меркаптобензтиазола, 0,5 г (0,005 моль) 40 %-ного раствора формалина и 0,70 г (0,005 моль) 1,3,5-триметил-4-аминометиленипиразола. Получено 0,95 г (59,22 %) желтого аморфного вещества с т. пл. 77–78 °С и $R_f = 0,82$.

References

- 1 *Grandberg Y.I.* General organically chemistry. — Moscow: Science, 1985. — Vol. 8. — P. 429–480.
- 2 *Smirnova N.C., Plotnikov O.P., Vinogradov N.A., Sorokin V.V., Krivenko A.P.* // J. Chem. pharm. — 1995. — № 1. — P. 44.
- 3 *Senov P.L.* Course of pharmaceutical chemistry — Moscow: Medicina, 1952. — 443 p.
- 4 *Belikov V.G.* Pharmaceutical chemistry. — Moscow: Medicina, 1985. — P. 316–320.
- 5 The state pharmacopoeia of the USSR. — Moscow: Medicina, 1968. — 1080 p.
- 6 *Mashkovskiy M.D.* Medical products. — Moscow: Medicina, 1998. — Vol. 2 — 688p.
- 7 *Pozharskiy A.F., Garnovskiy A.D., Simonov A.M.* Successes of imidazole chemistry // Successes of chemistry. — 1966. — Iss. 35. — Vol. 2. — P. 261–302.

М.Б.Исабаева, А.М.Ғазалиев, М.К.Ыбыраев, О.В.Бакбардина, А.С.Есқалиев

Пиразол негізді дәрілік заттар және оның жаңа туындылары

Мақалада пиразол туындылары негізіндегі кең таралған дәрілік заттар қарастырылып, жаңа биологиялық белсенді қосылыстар алудың келешектегі даму бағыттары көрсетілген. Сондай-ақ Манних жаңа негіздері 1,3,5-триметил-4-аминометиленипиразол, 2-меркаптобензимидазол және 2-меркаптобензтиазол синтезделіп, олардың құрылысы, физикалық-химиялық қасиеттері, реакциялану мүмкіндігі және түзілу механизмдері зерттелген.

M.B.Isabaeva, A.M.Gazaliev, M.K.Ibraev, O.V.Bakbardina, A.S.Eskaliev

Medical products based on pyrazole and its new derivatives

The most widespread medicinal means are considered on the basis of derivative pyrazole. The perspective direction of synthesis new pyrazole potentially biologically of active compounds is shown. In the given work are synthesized of new Mannich' bases on a basis 1,3,5-thremetyl-4-aminomethylpyrazole, 2-mercapto-benzimidazole and 2-mercaptobenzthiazole. Their structure, physic-chemical property, reactionary ability and mechanism of formation are investigated.

Г.С.Сахатова

Казахский национальный технический университет им. К.И.Сатпаева, Алматы (E-mail: aliev_n_50@mail.ru)

Влияние различных катализаторов на выход и качество карбоновых кислот

Исследованы окисление парафинов в жидкой фазе в присутствии катализаторов, возможность упорядочения выхода карбоновых и оксикарбоновых кислот. Элементный анализ показал, что полученные карбоновые кислоты относятся к ряду $C_nH_{2n-2}O_4$ и при окислении жидких парафинов образуются смолообразные продукты, состоящие из смесей монокарбоновых, эфиркарбоновых и кетоэфиркарбоновых кислот.

Ключевые слова: катализаторы, окисление парафинов, карбоновые кислоты, нефть, физико-химические исследования.

В работе Н.М.Эммануэль, Е.Т.Денисова, З.Н.Майзус изучалась роль гомогенных катализаторов в процессах жидкофазного окисления углеводородов; их каталитическое влияние сводилось в основном к инициированию цепей за счёт взаимодействия ионов тяжелых металлов с молекулами углеводородов, кислорода и гидроперекисей [1]. Распространённым было представление о том, что каталитические добавки принимают участие только в начальной макроскопической стадии, после чего их можно удалить из сферы реакции без какого-либо ущерба для последующего процесса образования целевых продуктов окисления, так как считалось, что в дальнейшем реакция осуществляется по катализированному режиму. Однако результаты исследований последних лет свидетельствуют о весьма сложном и многостороннем характере действия каталитических добавок на реакции окисления углеводородов. Оказалось, что катализаторы не только ускоряют процесс, участвуя во всех реакциях генерирования свободных радикалов, но в определённых условиях выступают в качестве ингибиторов окисления. Кроме того, катализаторы принимают активное участие в продолжении радикально-цепного процесса и регулируют состав продуктов окисления. Воздействуя на процесс окисления, сами катализаторы претерпевают различные физико-химические превращения в ходе реакции. С достаточной уверенностью можно утверждать, что катализатор влияет на реакцию окисления в продолжение всего процесса. Многочисленные исследования по выявлению состава и концентрации катализирующих добавок указывают на их важнейшую роль при окислении парафиновых углеводородов для получения карбоновых кислот высокого качества. Показано, что наличие в составе катализатора при окислении парафина соединений калия ведёт к значительному понижению карбонильного числа оксидата. Кроме того, было установлено, что увеличение концентрации катализатора также уменьшает карбонильное число оксидата. Однако в последнем случае, чтобы получить такой же эффект, как от присутствия в составе катализатора калия, концентрацию одного марганцевого катализатора нужно увеличить в три раза.

Многие катализаторы окисления после окончания начальной макроскопической стадии процесса, как правило, выпадают в осадок. Но и после этого они в гетерогенном состоянии продолжают ускорять распад гидроперекисей, а также катализировать процессы превращения спиртов и кетонов в кислоты, т.е. действуют на реакцию в течение всего времени её прохождения.

Скорость накопления стабильных продуктов в составе оксидата пропорциональна скорости распада гидроперекиси W , определяемой произведением константы скорости распада на концентрацию гидроперекиси:

$$W = K \cdot [ROOH].$$

В реакции, протекающей в присутствии катализатора, константа K велика даже при низкой концентрации $ROOH$, поэтому скорость образования устойчивых продуктов может значительно превышать таковую для некатализированной реакции.

В настоящее время установление новых экспериментальных факторов позволяет предположить, что участие катализаторов в процессах окисления углеводородов осуществляется через предварительное образование комплексов катализатор-гидроперекись [2]. Показано, что при окислении парафиновых углеводородов в присутствии солей металлов переменной валентности собственно катализатор в виде комплекса формируется в ходе процесса окисления. От структуры этого комплекса, т.е. от входящих в его состав ионов металлов и лигандов, зависят его каталитические свойства — активность в ускорении процесса и регулирование его направления. Ингибирование процесса окисления

ионами двухвалентного марганца подробно рассмотрено Н.М.Эммануэлем с сотрудниками [1]. Ими установлено, что при значительных концентрациях KMnO_4 реакция прекращается раньше, чем некатализируемая. Это объясняется тем, что реакция взаимодействия Mn^{2+} с радикалами RO_2 конкурирует с реакцией продолжения цепного процесса таким образом, что при уменьшении концентрации углеводорода до определённого значения наблюдается полное прекращение окисления. Для стеарата меди в реакции окисления *n*-декана также был обнаружен двойственный характер его воздействия на процесс окисления — инициирующий и ингибирующий [3]. Найдено, что с ростом концентрации St_2Cu от 0 до 0,06 мол. % период индукции, характеризующий ингибирующую функцию этой соли, постепенно увеличивался. При малейшем превышении концентрации реакция практически прекращалась. Следовательно, в данном случае возможно существование критической концентрации St_2Cu , что, вероятно, связано с разветвлением и обрывом цепей на молекулах катализатора St_2Cu . Следует отметить, что характер воздействия солевого катализатора на процесс окисления в значительной степени зависит как от природы металла в составе катализатора, так и от природы субстрата. Справедливость такого вывода вытекает из установленных экспериментальным путём фактов: при окислении парафиновых углеводородов в присутствии St_2Co последний в противовес St_2Cu не оказывал на процесс ингибирующее действие. С другой стороны, в реакции окисления циклогексана в жидкой фазе St_2Co проявляет двойственную функцию, как и St_2Cu при окислении *n*-декана.

Из изложенного становится ясно, что механизм участия солевых катализаторов в процессах окисления нефтепродуктов является весьма сложным и многосторонним. Поэтому не удивительно, что, несмотря на большие успехи, достигнутые за последнее время в установлении ранее не известных явлений и закономерностей в области каталитического окисления углеводородов, многое о роли ионов переходных металлов в механизме окисления всё ещё остаётся невыясненным. Пока что не установлена связь между строением катализатора и его каталитическими и регулирующими свойствами.

В реакциях окисления парафиновых углеводородов в жидкой фазе широко используются только гомогенные катализаторы в виде некоторых неорганических солей и окислов (KMnO_4 , MnO_2), солей металлов переменной валентности и различных органических кислот. Вещества же, в течение всего времени окисления остающиеся в гетерогенном состоянии, с самого начала развития исследований в этой области не нашли надлежащего применения. Это, по-видимому, связано с тем, что первые исследования были направлены на поиск наилучших катализаторов, пригодных для использования в промышленных масштабах при окислении твёрдого парафина и разных фракций нефти. При этом испытание веществ в качестве катализаторов окисления обычно проводили при сравнительно низких температурах (~100 °С), что, видимо, и послужило причиной того, что предпочтение было отдано тем соединениям, которые в процессе окисления могут находиться в молекулярно-дисперсном состоянии и поэтому проявлять большую каталитическую активность при таких низких температурах по сравнению с твёрдыми контактами. Как это будет видно ниже из результатов наших исследований, последние становятся достаточно каталитически активными при более высоких температурах. При этом для гетерогенных катализаторов, судя по кинетическим данным, как и для гомогенных ускорителей, характерно участие в процессе окисления в течение всего времени его протекания.

Как уже отмечалось, твёрдый парафин до сих пор остаётся основным сырьём для получения синтетических жирных кислот и спиртов. В качестве катализатора применяется в основном дорогой и дефицитный перманганат калия. В связи с возросшими потребностями в синтетических жирозаменителях важное значение имеет проблема замены дефицитного твёрдого парафина гораздо более дешевыми жидкими парафинами, запасы которых неограниченны. Не менее важным становится и нахождение новых катализаторов, значительно более дешевых и не менее эффективных, чем применяемые в промышленности.

Решению этой проблемы посвящены работы, проводимые нами. В качестве катализатора окисления жидких парафинов из мангышлакских нефтей, выкипающих в интервале 230–348 °С, был испытан дешевый промышленный сплав, состоящий в основном из кремния, марганца, железа и алюминия и содержащий в виде примесей небольшие количества других элементов [3]. Вопреки укоренившимся представлениям [4] о гетерогенных контактах как весьма слабых катализаторах окисления парафиновых углеводородов оказалось, что гетерогенный сплав при определённых условиях является весьма эффективным катализатором окисления жидких парафинов, регулирующим процесс окисления таким образом, что позволяет получать высокие выходы карбоновых кислот хорошего качества.

В таблице 1 приведены сравнительные данные по окислению твёрдых и жидких парафинов в присутствии различных катализаторов до одинаковой глубины (кислотное число ~70 мг КОН/г).

Влияние различных катализаторов на качество оксидата

Катализатор	Продолжительность, ч	Качество оксидата		
		Кислотное число	Эфирное число	Карбонильное число
MnO ₂ (щелочная)	16,5	70,5	51,2	
KMnO ₄	18,5	69,9	55,8	
MnO ₂	15,5	70,1	54,3	12,1
KMnO ₄	12	70,0	84	
KMnO ₄	27,8	69,4	46,8	2,6
MnSt ₂		64,5	63,8	43,1
MnSt ₂ + KSt		67,9	44,3	6,5
MnSt ₂		69,5	65,5	52,5
Сплав АМС*	6	70,0	43	20
MnO _{1,96} ·H ₂ O·0,33K + 0,14K	19	69,8	49,4	58
KMnO ₄	21	70,4	51,2	6,9

*Алюмомарганцевосиликатный.

Как видно из этой таблицы, качество оксидата, полученного при окислении парафинов в присутствии катализатора-сплава, не хуже качества оксидатов, полученных в присутствии наилучших гомогенных катализаторов окисления. Кроме того, весьма важным отличительным признаком процесса окисления углеводородов в присутствии гетерогенного сплава является то, что при этом в несколько раз сокращается период реакции с достижением той же глубины окисления и такого же количества оксидата, как и при окислении в присутствии гомогенных катализаторов. Следует также отметить, что применение последних связано с трудностью их полного отделения от продуктов окисления. В этом смысле возможность и простота 100 %-ного отделения гетерогенного сплава от оксидата с помощью горячего фильтрования являются также его большим преимуществом перед гомогенными катализаторами. Кроме того, очень важным свойством нового катализатора окисления парафинов в виде многокомпонентного сплава служит его высокая селективность, направленная в сторону образования нерастворимых в воде карбоновых кислот (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Влияние различных катализаторов на выход и качество карбоновых кислот*

Катализатор	T, °C	Воздух, л/ч·г	τ _{процесса} , ч	Оксидат		Карбоновые кислоты		
				КЧ	ЧО	Выход, % (масс.)	КЧ	ЧО
KMnO ₄	140–120	0,8	12	35,9	87,1	22,5	141,5	
KMnO ₄	135–110	3	12	31,4	90,5	21,0	120	186,9
KMnO ₄	130	1	8	36,1	122,9	17,5	143,4	212,4
Нафтенат Mn	140	3	8	86	220,1	25	141,4	200,1
Наф. Mn+ наф. Ca	140	1	8	65,4	160,9	33,2	139,7	204,6
Нафтенат Ca	140	1	10	61,2	123,5	30,4	134,3	198,7
MnO ₂	110	0,13	12	70,5	120,5	24,1		
MnO ₂	130					30,5	194,8	225,8
Сплав АМС	140	0,5	6	70	123	50	144	222

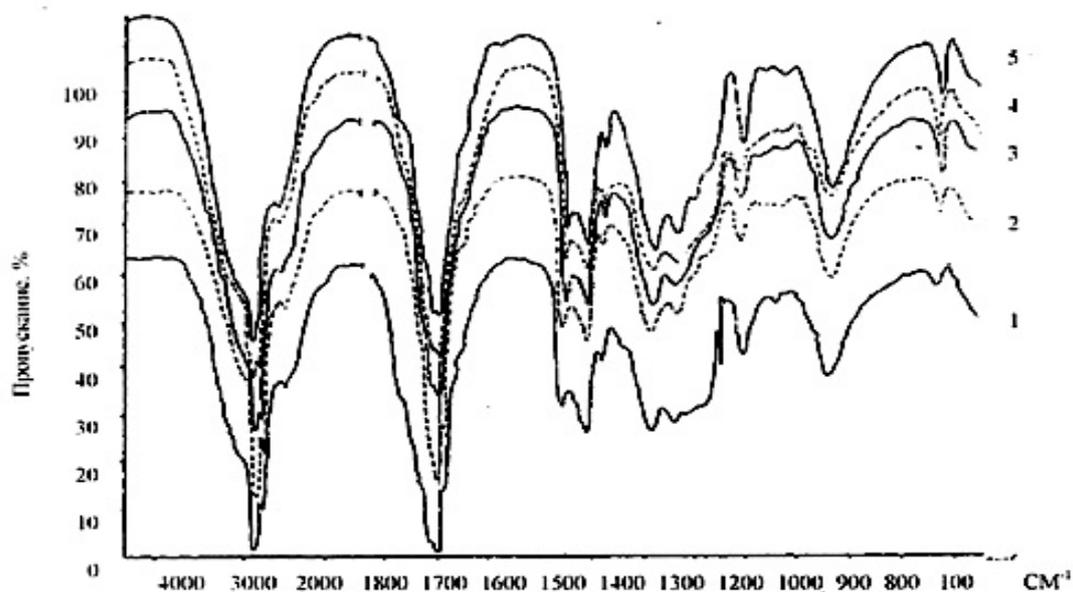
*КЧ — кислотное число; ЧО — число омыления.

Как видно из данных таблицы 2, за шесть часов окисления парафинов в присутствии сплава количество карбоновых кислот в оксидате достигает 50 % (масс.), в то время как при применении гомогенных катализаторов и длительности процесса 8–12 ч выход этих кислот составляет всего лишь 20–35 % (масс.). Необходимо отметить, что при использовании в качестве катализатора окисления смеси жидких парафинов сплава АМС [4] процесс окисления, меняя условия его проведения, можно направлять в сторону преимущественного получения либо карбоновых, либо оксикарбоновых кислот, которые находят широкое применение в некоторых областях народного хозяйства.

Очевидно, что в условиях жидкофазного окисления парафина высокомолекулярные карбокислоты легче претерпевают переокисление, чем низкомолекулярные. Согласно данным микроэлементного анализа все карбокислоты относятся к ряду $C_nH_{2n-2}O_4$. Карбокислоты фракций № 5–17 являются чистыми, их можно отнести к индивидуальным карбокислотам (рис.), а карбокислоты фракций № 24–30 обладают примерно одинаковым числом $C=O$, $-C-O-$ и $-COOH$ групп, поэтому их следует называть кетоэфирокарбокислотами.

Таким образом, результаты проведенных исследований позволяют заключить, что смесь карбокислот, выделенных из окисленного жидкого парафина, состоящих из определенного соотношения монокарбоновых, карбо-, кетоэфирокарбокислот, смолообразных продуктов в технической смеси карбокислоты, очевидно, придает им специфические свойства, что, в свою очередь, расширит фронт их использования в различных направлениях. С целью расширения представления о химической природе карбокислоты некоторые из узких фракций, а именно № 5, 7, 11, 15, 17, подвергались спектральному исследованию на спектрофотометре ИКС-22.

Образцы карбокислоты снимались в виде тонких пленок чистой жидкости между пластинками из NaCl. Полученные спектры приведены на рисунке.

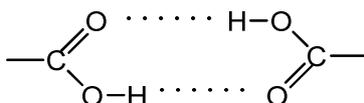


1 — № 5; 2 — № 7; 3 — № 11; 4 — № 15; 5 — № 17

Рисунок. ИК-спектры узких фракций эфирокислот

Как видно из рисунка, для всех образцов получились почти одинаковые спектры. В спектрограммах проявляются полосы поглощения всех характеристических групп: карбонильной (δ 1690 см^{-1} ; ν $C=O$), сложноэфирной (δ 1710 см^{-1} ; ν $C=O$), а также ν $C-O$ и δ $-OH$ групп в сложных эфирах (1410 и 1280 см^{-1}). Равномерные полосы поглощения валентных и деформационных колебаний 1300 – 1200 см^{-1} характерны для длинных n -алкильных цепей.

По спектрам можно судить и о склонности карбокислоты к образованию димеров через водородную связь:



так как полоса поглощения $C=O$ проявляется только с частотой 1710 см^{-1} , соответствующей димеру.

References

- 1 *Emmanuel N.M., Denisov E.T., Mayzus Z.N.* Chain oxidation reactions of carbohydrates in liquid phase. — M.: Science, 1965.
- 2 *Sakhatova G.S., Aliev N.U., Yagudeev T.A. and others.* Mechanism of etheroacids producing reaction at heterogeneous oxydation of liquid paraffin carbohydrides of Mangyshlak and Kenkyaksk oils // KazNTU Herald. — 2002. — № 3. — P. 226–229.
- 3 *Manakov M.N., Lebedev N.N., Sheveleva N.S.* // Catalitical reactions at liquid phase. — Alma-Ata: Science, 1967. — P. 564.
- 4 *Sakhatova G.S., Aliev N.U., Yagudeev T.A. and others.* Razrabotka of new heterogeneous catalysts of etheroacids production by oxygenation of liquid paraffin carbohydrides mixture of Mangyshlak and Kenkyaksk oils // KazNTU Herald. — 2002. — № 3. — P. 224–226.

Г.С.Сахатова

Карбон қышқылдардың шығуы мен сапасына катализаторлардың әсері

Парафинді көмірсутектердің сұйық фазада тотығуындағы катализаторлардың ролі және карбон мен оксикарбон қышқылдарының шығымын реттеу мүмкіншілігі зерттелген. Элементтік сараптау алынған карбон қышқылдарының $C_nH_{2n-2}O_4$ қатарына жататындығын және сұйық парафиндерді тотықтыру кезінде монокарбон, эфиркарбон мен кетоэфиркарбон қышқылдарының қоспасынан тұратын шайыр тәрізді өнім алынатындығын көрсетті. Карбон қышқылдарының техникалық қоспасы олардың қолданыс табуы мүмкін аясының кеңдігіне кепіл болуы ықтимал.

G.S.Sakhatova

Various catalysts influence on the carbon acids production and quality

There were studied homogeneous catalysts role in fluid phase oxidations processes of paraffinic hydrocarbons and carbon, oxycarbon acids production regulation possibility. According to the elementary analysis, all carbon acids are concerned with raw number $C_nH_{2n-2}O_4$ and represent carbon acids mix, allocated from oxidized liquid paraffin, consisting of a certain parity of mono carbon acids, ester, ketone ester acids of pith like products in technological carbon acid mix, probably, also add them specific characteristics which in their turn would expand their usage in different directions.

Л.Ж.Жапарова¹, Е.М.Тажбаев¹, Е.М.Буркеев¹, С.И.Али², А.М.Ван Херк²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: tazhbaev@mail.ru);

²Эйндховенский технологический университет, Эйндховен, Нидерланды

Синтез и характеристика пустых полиэтилцианоакрилатных нанокапсул

В статье показаны возможности получения пустых полимерных нанокапсул. Вместе с тем проведен литературный обзор по синтезу полиакрилцианоакрилатных капсул. Методом анионной полимеризации на границе раздела фаз вода–масло в миниэмульсии синтезированы полиэтилцианоакрилатные нанокапсулы. Полученные полимерные нанокапсулы можно заполнять лекарственными веществами.

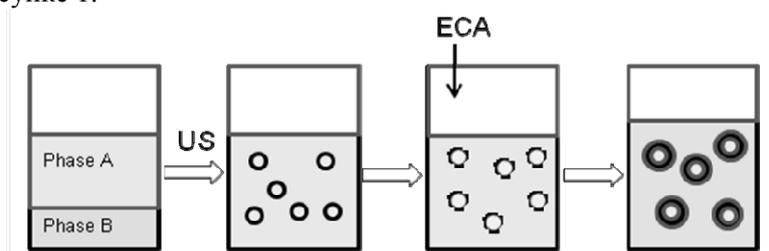
Ключевые слова: полимерные нанокапсулы, метод межфазной полимеризации, синтез пустых капсул полиэтилцианоакрилата.

В настоящее время существуют различные методы приготовления пустых структур для различных целей [1–14]. Пустые микро- и нанокапсулы играют немаловажную роль и в фармацевтическом производстве. Капсулирование лекарств в пустые полимерные нанокапсулы дает специальные возможности, такие как защита лекарства от разложения в биологической среде, скрытие неприятного вкуса лекарства, более того, возможно осуществление контролируемого высвобождения лекарственного вещества через полупроницаемую и/или стимул-чувствительную (термо- и/или pH-чувствительную) мембрану или обеспечение высвобождения биологически активного вещества созданием биodeградируемой оболочки.

Используются различные методы для получения нанокапсул: например, нанесение одного слоя на другой в случае липосом и везикул [1–5]; метод «жертвенного» ядра, при котором ядро капсулы удаляют после образования плотной, стабильной оболочки [1]; межфазная полимеризация или поликонденсация в миниэмульсиях [1, 6–14] и другие [1]. Один из наиболее эффективных способов синтеза пустых или наполненных полимерных капсул — проведение полимеризации на поверхности соприкосновения фаз вода в масле (в/м) или масло в воде (м/в). Этот метод позволяет получить нанокапсулы, содержащие жидкое ядро, в одну стадию, с хорошими характеристиками.

В качестве полимера для синтеза пустых капсул могут быть использованы как природные, так и синтетические высокомолекулярные соединения. Список синтетических мономеров и полимеров, допущенных к применению в медицине, ограничен. Среди них наиболее широко используемыми являются поливинилпирролидон, поливинилкапролактан, полиалкилцианоакрилаты, а также полимеры молочной и гликолевой кислот и их сополимеры. Важность и потенциал использования полиалкилцианоакрилатов в качестве полимерных наночастиц и нанокапсул по доставке лекарств уже доказаны многими авторами [6–12]. Благодаря высокой скорости полимеризации алкилцианоакрилаты могут служить многообещающими мономерами для использования их в этих целях. Лекарства или другие вещества (краски, чернила, косметические средства и т.д.) могут быть успешно инкапсулированы в полиалкилцианоакрилатные нанокапсулы, так как они образуют полимерный резервуар с хорошей морфологией, т.е. стабильной и твердой оболочкой. В данной работе в качестве мономера выбран этилцианоакрилат (ЭЦА).

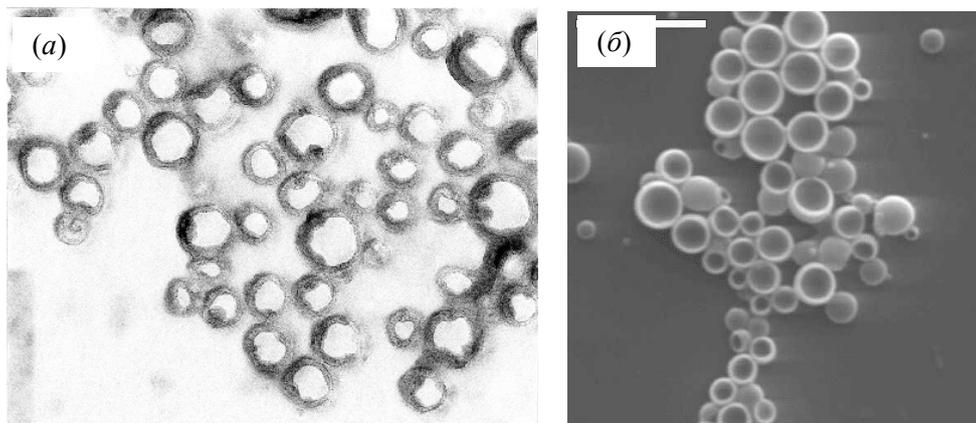
Схема получения нанокапсул методом межфазной полимеризации в инверсионных миниэмульсиях показана на рисунке 1.



А — органическая фаза; В — водная фаза

Рисунок 1. Упрощенная схема принципа полимеризации в инверсионных миниэмульсиях

Некоторые примеры получения полимерных нанокapsул в миниэмульсиях с использованием подобного метода приведены на рисунке 2 [10, 14].



a — замороженный ТЭМ; *б* — СЭМ

Рисунок 2. Нанокapsулы, полученные методом межфазной полимеризации [10, 14]

Цель настоящей работы — синтез пустых капсул полиэтилцианоакрилата (ПЭЦА).

Экспериментальная часть

Материалы. Этилцианоакрилат, циклогексан, Твин 80 и Спен 80 были предоставлены Sigma Aldrich (Германия) и использованы сразу, без предварительной очистки.

Приготовление ПЭЦА нанокapsул. Инверсионную полимеризацию ЭЦА в миниэмульсии проводили по методике, схожей с приведенной в работе [7]. Органическую фазу, состоящую из 76 г циклогексана и смеси (Твин 80 : Спен 80 = 1:1, в целом 10 % от массы органической фазы), добавляли на 20 г воды, и эту смесь интенсивно перемешивали в течение 30 мин при комнатной температуре. Затем макроэмульсию подвергали ультразвуку в течение 20 мин (по 2 мин с перерывами и 10 мин без перерыва) при амплитуде 50 % с режимом (5 с — УЗ, 10 с — пауза). В течение этого процесса систему охлаждали льдом. Затем, отобрав из этой миниэмульсии 10 мл, по каплям добавляли рассчитанное количество ЭЦА при постоянном перемешивании (600 об/мин). После 4-х часов полимеризации ПЭЦА капсулы отделяли от органической фазы центрифугированием при 14000 об/мин в течение 1 ч., промывали и диспергировали в воде. Эту стадию повторяли 3 раза.

Характеристика ПЭЦА нанокapsул

Гель-проникающая хроматография

Молекулярная масса синтезированного полимера измерена на приборе Waters 410 differential refractometer and a Waters 486 UV-detector (УФ-детектор) ($\lambda = 254$ нм).

Трансмиссионная электронная микроскопия

Полученные капсулы были охарактеризованы методом трансмиссионной электронной микроскопии на микроскопе Philips TEM (CM 12) при температуре -170 °С.

Результаты и их обсуждение

Впервые метод межфазной полимеризации в инверсионной микроэмульсии для приготовления полиалкилцианоакрилатных наночастиц был внедрен Gasco и Trotta более 20 лет назад [8]. Позднее авторами работы [7] было показано, что с помощью полимеризации алкилцианоакрилатов на межфазной поверхности вода-масло можно получить стабильные и плотные по структуре нанокapsулы. Так, по модифицированной методике авторами работы [7] синтезированы полибутилцианоакрилатные нанокapsулы, содержащие молекулы ДНК, а также ими исследовано влияние на физико-химические характеристики (толщину оболочки, размер капсул, морфологию, молекулярную массу полимера и эффективность капсулирования) формирующихся нанокapsул таких параметров, как pH среды, концентрация мономера, природа поверхностно-активного вещества и среды. Watnasirichaikul с сотрудниками получили нанокapsулы ПЭЦА, наполненные инсулином, в микроэмульсии [9]. Также

авторам работы [10] удалось получить полибутилцианоакрилатные нанокапсулы, иммобилизованные индометацином, и включить их в состав геля, таким образом улучшив трансдермальную доставку лекарства. Интересные результаты получены M. Fresta с сотрудниками [11] при инкапсулировании противоэпилептических препаратов, где в качестве органической фазы использована смесь Miglyol 812 и органических растворителей (этанола, ацетона или ацетонитрила). В этом случае ими установлено, что присутствие этанола приводит к образованию как нанокапсул, так и твердых наночастиц ПЭЦА с размерами, варьирующими в интервале 100–400 нм. Li G. с сотрудниками методом межфазной полимеризации получены микрокапсулы, состоящие из диакрилата трипропиленгликоля и содержащие краску [12]. Ими исследован характер высвобождения краски из полимерной оболочки и найдено, что скорость высвобождения краски может быть отрегулирована с помощью УФ-света.

Авторами работы [13] получены пустые нанореакторы полимочевины, политиомочевины и полиуретана методом межфазной поликонденсации в инверсионной миниэмульсии. В этом случае также наблюдалось образование твердых наночастиц или нанокапсул в зависимости от условий процесса. При этом показано, что формирование нанокапсул со стенками довольно широкой толщины предпочтительнее, так как в ином случае следует ожидать образования твердых частиц в результате коллапса капсул при обработке ультразвуком [13]. Также показана возможность использования синтезированных ими нанореакторов в качестве резервуара для различных веществ, в том числе и лекарственных препаратов.

Так как нанокапсула, полученная межфазной полимеризацией в инверсионной эмульсии, состоит из гидрофильного ядра и гидрофобной оболочки, этот метод может быть наиболее эффективным при капсулировании водорастворимых веществ, в частности, гидрохлоридов лекарственных препаратов. Эффективность капсулирования различных водорастворимых веществ в полиалкилцианоакрилатные нанокапсулы зависит от молекулярной массы капсулируемого соединения. В работе [14] показано, что с увеличением молекулярной массы капсулируемого вещества эффективность включения возрастает. Так, при получении нанокапсул, иммобилизованных модельным веществом — изоцианатом флуоресцеина, соединенного с декстраном-10, эффективность капсулирования составила 55 %, тогда как использование изоцианата флуоресцеина, соединенного с декстраном-70, повысило эффективность включения до 90 %.

В работе [15] исследована зависимость эффективности включения вещества в структуру капсул от времени добавления модельного соединения в полимеризационную среду. Так, Grangier с сотрудниками найдено, что для гормоно-высвобождающего фактора оптимальным является добавление его в реакционную среду через 15–30 мин после начала полимеризации. Однако при использовании изобутилцианоакрилата в качестве мономера это время увеличивается до 5 часов [15]. Также ими показано, что добавлением этого вещества до начала полимеризации можно достичь высокой степени включения (90 %) [15]. Однако при этом часть лекарства может израсходоваться в начале реакции, сыграв роль инициатора, что неэффективно, так как может негативно отразиться на биологической активности лекарства или привести к ее полной потере.

Нами синтезированы пустые нанокапсулы ПЭЦА анионной полимеризацией в инверсионной миниэмульсии на поверхности фаз вода-масло. На рисунке 3 приведены ТЭМ снимки полученных ПЭЦА нанокапсул после промывки и диспергирования частиц в водной среде.

Промывание водой образовавшихся наноструктур является необходимым условием для использования полученных капсул в медицинских целях, так как присутствие остатков органического растворителя (циклогексана) нежелательно.

Молекулярная масса полученных нанокапсул полиэтилцианоакрилата составила около 600 (596), что соответствует приблизительно 4 звеньям мономера. Образование полимера относительно малой молекулярной массы вполне объяснимо, так как скорость процесса высокая вследствие высокого значения рН среды (7,4), что приводит к образованию коротких олигомерных цепей.

Одной из важнейших характеристик при синтезе нанокапсул является толщина оболочки капсулы, так как толщина стенки нанокапсул и деградирующая способность полимера определяют характер и скорость высвобождения капсулированного соединения. Из приведенных ТЭМ снимков видно, что полученные нанокапсулы имеют правильную сферическую форму и оболочку средней толщины.

Средний размер нанокапсул составил 300–400 нм. Полученные нанокапсулы, ядром которых является вода, дают возможность в дальнейшем осуществить капсулирование водорастворимых соединений (например, лекарств, ДНК и т.п. вещества).

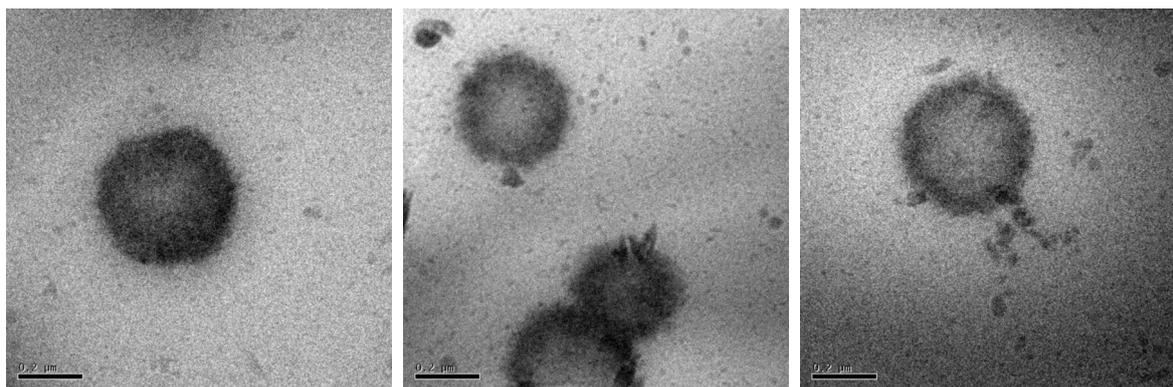


Рисунок 3. ТЭМ снимки пустых нанокапсул ПЭЦА

Таким образом, методом межфазной полимеризации в инверсионной миниэмульсии синтезированы пустые нанокапсулы ПЭЦА, которые могут быть использованы, главным образом, для наполнения их лекарством.

References

- 1 Caruso F. Hollow Capsule Processing through Colloidal Templating and Self-Assembly // *Chem. Eur. J.* — 2000. — Vol. 6. № 3. — P. 413–419.
- 2 Fujimoto K., Toyoda T., Fukui Y. Preparation of bionanocapsules by the layer-by-layer deposition of polypeptides onto a liposome // *Macromolecules.* — 2007. — Vol. 40. — P. 5122–5128.
- 3 Kępczynski M., Lewandowska J., Romek M., Zapotoczny S., Ganachaud F., Nowakowska M. Silicone nanocapsules templated inside the membranes of cationic vesicles // *Langmuir.* — 2007. — Vol. 23. — P. 7314–7320.
- 4 Kępczynski M., Ganachaud F., Hemery P. Silicone nanocapsules from cationic vesicle templates // *Adv. Mater.* — 2004. — Vol. 16. — № 20. — P. 1861–1863.
- 5 Fukui Y., Fujimoto K. The preparation of sugar polymer-coated by the layer-by-layer deposition on the liposome // *Langmuir, XXX American Chemical Society.* — 2009. — XXX (XX). — P. 234.
- 6 Arias J.L., Gallardo V., Gomez-Lopera S.A., Plaza R.C., Delgado A.V. Synthesis and characterization of poly(ethyl-2-cyanoacrylate) nanoparticles with a magnetic core // *J. Controlled Release.* — 2001. — Vol. 77. — P. 309–321.
- 7 Musyanovich A., Landfester K. Synthesis of polybutylcyanoacrylate nanocapsules by interfacial polymerization in miniemulsions for the delivery of DNA molecules // *Prog. Colloid. Polym. Sci.* — 2008. — Vol. 134. — P. 120–127.
- 8 Gasco M.R., Trotta M. Nanoparticles from microemulsions // *Int. J. Pharm.* — 1986. — № 2. — P. 251–258.
- 9 Watnasirichaikul S., Davies N.M., Rades T., Tucker I.G. Preparation of biodegradable insulin nanocapsules from biocompatible microemulsions // *Pharmaceutical Research.* — 2000. — Vol. 17. — № 6. — P. 684–689.
- 10 Miyzaki Sh., Takahashi A., Kubo W. Poly-n-butylcyanoacrylate (PNBCA) nanocapsules as a carrier for NSAIDs: in vitro release and in vivo skin penetration // *J. Pharm. Pharmacol.* — 2003. — № 4. — P. 34–39.
- 11 Fresta M., Cavallaro G., Giammona G., Wehrli E., Puglisi G. Preparation and characterization of polyethyl-2-cyanoacrylate nanocapsules containing antiepileptic drugs // *Biomaterials.* — 1996. — № 17. — P. 751–758.
- 12 Li G., Guo J., Wang X., Wei J. Microencapsulation of a functional dye and its UV-crosslinking controlled releasing behavior // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* — Vol. 47. — 2009. — P. 3630–3639.
- 13 Crespy D., Stark M., Hoffmann-Richter C., Ziener U., Landfester K. Polymeric nanoreactors for hydrophilic reagents synthesized by interfacial polycondensation on miniemulsion droplets // *Macromolecules.* — 2007. — Vol. 40. — P. 3122–3135.
- 14 Pitaksuteepong T., Davies N.M., Tucker I.G., et al. Factors influencing the entrapment of hydrophilic compounds in nanocapsules prepared by interfacial polymerization of water-in-oil microemulsions // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* — 2002. — № 53. — P. 335–342.
- 15 Grangier J.L., Pyugrenier M., Gautier J.C., et al. Nanoparticles as carriers for growth hormone releasing factor // *J. Control Release.* — 1991. — Vol. 15. — P. 3–13.

Л.Ж.Жапарова, Е.М.Тажбаев, М.Ж.Буркеев, С.И.Әли, А.М.Ван Херк

Бос полиэтилцианоакрилатты нанокапсулалардың синтезі және сипаттамасы

Мақалада бос полимерлі нанокапсулаларды кері эмульсияда алудың мүмкіндіктері келтірілген. Сонымен қатар бұған дейін әр түрлі мақсатта инверсиялы миниэмульсияларда полиалкилцианоакрилатты капсулаларды синтездеу жұмыстарына қысқаша шолу жасалған. Анионды полимерлену

әдісімен су-май фазаларының бөліну бетінде миниэмульсияда бос полиэтилцианоакрилатты нанокапсулалар синтезделді. Алынған полимерлі нанокапсулаларды дәрімен толтыруға пайдалануға болады.

L.Zh.Zhapparova, E.M.Tazhbaev, M.Zh.Burkeev, S.I.Ali, A.M. van Herk

Synthesis and characterization of hollow polyethyl cyanoacrylate nanocapsules

The possibilities of preparation of hollow polymeric nanocapsules in the inverse emulsion are shown in this article. Also the works on synthesis of polyalkyl cyanoacrylate capsules in inverse miniemulsions for different purposes are briefly reviewed. Hollow capsules of polyethyl cyanoacrylate have been successfully synthesized by anionic polymerization in water-in-oil interface in miniemulsion. Obtained polymeric nanocapsules can be used for loading them with drugs.

Г.К.Шамбилова

Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова (E-mail: shambilova_gulba@mail.ru)

Кристаллизация полимера из расплавленного состояния и из его растворов в условиях наложенного механического поля

Проводились исследования зависимости индукционного периода как меры скорости кристаллизации от температуры и концентрации полимера в растворе. Показано влияние деформации на скорость кристаллизации. Исследована кинетика кристаллизации оптическим методом. Проводились опыты на полидодеканамиде (ПДА) — полимере, ранее не исследовавшемся с этих позиций.

Ключевые слова: кристаллизация полимеров, кинетика кристаллизации, индукционный период, деформация.

Введение

Кристаллизация полимеров является одной из актуальных проблем не только в физике полимеров, но и применительно к анализу технологических процессов переработки полимеров, поскольку структурообразование на стадии кристаллизации предопределяет основные физико-механические свойства готовых изделий. Всесторонний анализ многочисленных исследований в области кристаллизации полимеров был дан Манделькерном, который рассматривал как равновесные процессы, так и кинетику кристаллизации полимеров в работе [1]. Однако эта работа, как и многие более поздние публикации, относилась к кристаллизующимся полимерам, находящимся в статическом состоянии.

Между тем многочисленные исследования показали, что кинетика кристаллизации, а возможно, и равновесная температура фазового перехода зависят от условий деформирования материала. Это очень необычное явление. Поскольку трудно себе представить, чтобы температура плавления, например, воды, зависела от того, с какой скоростью она течет. Для полимеров же имеются серьезные физические основания полагать, что как растяжение, так и сдвиговое течение в сильной степени влияют на кинетику кристаллизации [2]. Действительно, в большом числе работ (см. обзоры ранних исследований [3–5], а также последующие оригинальные публикации [6–11]) было убедительно продемонстрировано, что деформирование в сильной степени влияет на скорость кристаллизации: с увеличением скорости деформации увеличивается скорость кристаллизации. Как полагают [12], причина этого состоит в ускорении образования зародышей кристаллизации, поэтому можно ожидать, что с возрастанием скорости деформирования должен сокращаться индукционный период t^* процесса в целом. Действительно, в обзоре [4] приводились примеры того, что увеличение скорости сдвига приводит к сокращению индукционного периода кристаллизации полиамида-6 как из расплава, так и из его растворов. Однако там же отмечалось, что в действительности картина влияния деформирования на фазовые переходы богаче, поскольку при очень высоких скоростях сдвига кристаллизация резко замедляется. Это был единичный пример, и общность наблюдавшейся картины оставалась под вопросом.

Цель настоящей работы — исследование зависимости индукционного периода как меры скорости кристаллизации от температуры и концентрации полимера в растворе. Нами проводились опыты на полидодеканамиде (ПДА) — полимере, ранее никогда не исследовавшемся с этих позиций.

Экспериментальная часть

В качестве объекта для исследования был взят ПДА — продукт анионной полимеризации додеканлактама (C_{12}). Молекулярная масса полимера, определенная стандартным вискозиметрическим методом, составляла 42 кДж.

Исследования кинетики кристаллизации проводили оптическим методом. За начало кристаллизации (завершение индукционного периода) принимали точку помутнения. Опыт состоял в следующем: исследуемый образец помещали в рабочую ячейку ротационного вискозиметра типа конус-плоскость с прозрачным измерительным узлом. Через стенку измерительной камеры пропускали луч света от He-Аг лазера, который воспринимался приемником света. Рабочую ячейку термостатировали с точностью не ниже 0,2 °С. Это важный элемент работы, поскольку кинетика кристаллизации очень

чувствительна к изменению температуры. Далее в образце создавали сдвиговые деформации с различными скоростями, приводя во вращение конус. Определение реологических параметров производили обычными методами [13]. Выбор в качестве измерительной ячейки системы конус-плоскость определялся тем, что в этом случае в образце создаются однородные напряжения и скорости сдвига.

Основным результатом измерений была зависимость времени до начала помутнения, т.е. индукционного периода t^* , от скорости сдвига $\dot{\gamma}$.

Результаты измерений и их обсуждение

В сущности, в работе были получены две серии экспериментальных данных — зависимости индукционного периода t^* от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для расплавов ПДА при различных температурах и аналогичные зависимости для растворов ПДА для различных концентраций при одной температуре.

Типичные результаты измерений зависимостей $t^*(\dot{\gamma})$ представлены на рисунке 1.

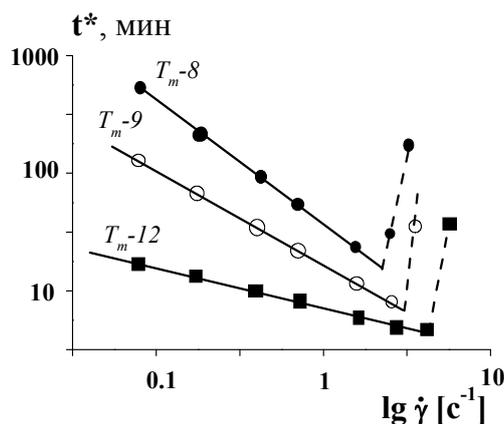


Рисунок 1. Зависимости индукционного периода при кристаллизации ПДА от скорости сдвига при различных температурах

Кинетика кристаллизации здесь рассматривается по отношению к равновесной температуре плавления-кристаллизации ПДА, так что сопоставляются данные, относящиеся к сравнительно небольшой степени переохлаждения по отношению к равновесной температуре перехода T_m .

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Во-первых, как и в ранних исследованиях влияния деформирования на кинетику кристаллизации другого полимера — полиамида-6 [14, 15], на графике $t^*(\dot{\gamma})$ при различных температурах наблюдаются два участка. При сравнительно низких скоростях деформации имеет место ускорение кристаллизации, объясняемое тем, что деформирование приводит к ускоренному образованию зародышей кристаллизации. Этот случай отвечает многим описанным в литературе наблюдениям и подтверждает представления работы [12] о том, что деформирование промотирует зародышеобразование. Более необычное поведение наблюдается при высоких скоростях деформации, при которых скорость кристаллизации резко замедляется. Видимо, как в случае, описанном в работах [14, 15], высокие напряжения приводят к разрушению первичных зародышей кристаллизации и тем самым удлиняют индукционный период. На рисунке 1 эта область показана пунктиром, так как процесс кристаллизации здесь становится неустойчивым.

Далее, в отличие от кристаллизации полиамида-6, в рассматриваемом случае кристаллизация происходит существенно медленнее, а именно: индукционный период для кристаллизации ПДА примерно на порядок больше, чем в случае кристаллизации полиамида-6. До некоторой степени это обусловлено выбором температур, при которых происходило исследование. Но, вообще говоря, этого следует ожидать и из общих соображений, поскольку ПДА по своей структуре ближе к полиэтилену, который кристаллизуется медленнее, чем сравнительно низкомолекулярные полиамиды.

Для исследования кристаллизации была выбрана сравнительно небольшая степень переохлаждения с тем, чтобы замедлить этот процесс и сделать его более удобным для наблюдения. Однако снижение температуры, т.е. увеличение степени переохлаждения по сравнению с равновесной температурой перехода T_m , приводит к ускорению процесса — уменьшению индукционного периода. Харак-

терно также, что с понижением температуры влияние скорости деформирования становится менее выраженным. Это объясняется более эффективным образованием зародышей кристаллизации по мере понижения температуры, и здесь деформирование начинает играть второстепенную роль. Эти результаты хорошо вписываются в общую логику зависимости скорости кристаллизации от степени переохлаждения кристаллизующихся материалов.

Что касается кристаллизации ПДА из раствора, то соответствующие экспериментальные данные представлены на рисунке 2.

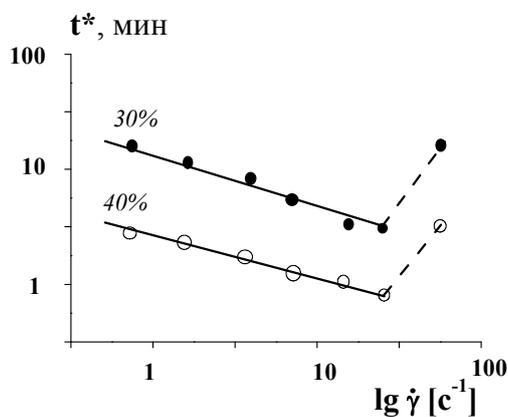


Рисунок 2. Зависимости индукционного периода при кристаллизации ПДА из растворов от скорости сдвига при различной концентрации полимера в растворе

Как видно, в этом случае наблюдается качественно такая же картина зависимости индукционного периода от скорости сдвига, хотя количественные показатели процесса существенно иные. Действительно, во-первых, в этом случае для обнаружения влияния деформирования на величину индукционного периода требуются существенно более высокие скорости сдвига, т.е. эффективная область скоростей деформирования сдвинута не менее чем на десятичный порядок. Во-вторых, кристаллизация из раствора происходит быстрее, чем из расплава, что может объясняться более высокой подвижностью макромолекул в растворе по сравнению с расплавом. И, наконец, в-третьих, хотя качественная картина явления для расплава и растворов одна и та же, эффективность воздействия сдвига в растворе существенно ниже, чем в расплаве, т.е. наблюдаемые зависимости $t^*(\dot{\gamma})$ существенно более пологие. Это опять-таки связано с большей подвижностью макромолекул в растворе, так что влияние сдвига на зародышеобразование оказывается не столь значительным.

Что же касается роли концентрации раствора, то индукционный период в 40 %-ном растворе оказался существенно меньшим по сравнению с 30 %-ным раствором при одинаковых скоростях деформирования. Можно полагать, что этот эффект обусловлен тем, что для создания одних и тех же скоростей сдвига напряжения в более вязком 40 %-ном растворе сдвиг выше, чем в менее вязком 30 %-ном. Видимо, определяющим фактором в рассматриваемом явлении служат не скорости, а напряжения сдвига: чем выше напряжения, тем эффективнее процесс зародышеобразования. Именно это наблюдается при сравнительном исследовании кинетики кристаллизации двух сопоставляемых растворов.

Выводы

Исследование влияния деформирования на скорость кристаллизации полидодеканамида из расплава и из концентрированных растворов показало, что в области сравнительно низких скоростей сдвига деформирование ускоряет процесс кристаллизации, тогда как в области высоких скоростей сдвига наблюдается резкое увеличение индукционного периода. Наблюдаемые эффекты объяснены с позиций влияния деформирования на процесс зародышеобразования, который прототируется сдвигом при низких скоростях. Но в области высоких скоростей сдвига действующие значительные напряжения разрушают первичные зародыши и тем самым замедляют кристаллизацию. С удалением температуры от равновесной температуры перехода индукционный период сокращается и становится менее чувствительным к влиянию скорости сдвига. Индукционный период кристаллизации из растворов менее чувствителен к деформированию, чем при кристаллизации полимера из расплава.

References

- 1 *Mandelkern L.* Crystallization of polymers. — М.; Л.: Chemistry, 1966.
- 2 *El'yashevich G.K., Kulichikhin V.G., Kulichikhin S.G. et al.* Orientation effects in solution and polymer melts / Ed. by A.Ya.Malkin and S.Ya.Frenkel. — М.: Chemistry, 1980. — 280 p.
- 3 *Larson L.G.* Flow-induced mixing, demixing and phase transitions in polymeric fluids // *Rheol. Acta.* — 1992. — Vol. 31. — № 6. — P. 497–520.
- 4 *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G.* Phase transitions in polymer's systems, which induced by the action of mechanical fields // *Vysokomol. soed.* — 1996. — V. 38B. — № 2. — P. 362–374.
- 5 *Vshivkov S.A., Kulichikhin S.G., Rusinova E.V.* Phase transitions in solutions of polymers, induced by mechanical fields // *Uspechi chimii.* — 1998. — Vol. 67. — № 3. — P. 261–273.
- 6 *Acierno S., Palomba B., Winter H.H., Grizzuti N.* Effect of molecular weight on the flow-induced crystallization of isotactic poly(1-butene) // *Rheol. Acta.* — 2003. — Vol. 42. — № 3. — P. 242–250.
- 7 *Devaux N., Monasse B., Haudin J.-M., Moldenaers P., Vermant J.* Rheo-optical study of the early stages of flow enhanced crystallization in isotactic polypropylene // *Rheol. Acta.* — 2004. — Vol. 43. — № 3. — P. 210–222.
- 8 *Hadinata Ch., Fabriel C., Ruellmann M., Kao N., Laun H.M.* Shear-induced crystallization PB-1 up to processing-relevant shear rates // *Rheol. Acta.* — 2006. — Vol. 45. — № 6. — P. 539–546.
- 9 *Hadinata Ch., Boos D., Gabriel C., Wassner E., Rüllmann, Kao N., Laun M.* Elongation-induced crystallization of a high molecular weight isotactic polybutene-1 melt compared to shear-induced crystallization // *J. Rheol.* — 2007. — Vol. 51. — № 2. — P. 195–215.
- 10 *Acierno S., Coppola S., Grizzuti N.* Effects of molecular weight distribution on the flow-enhanced crystallization of poly(1-butene) // *J. Rheol.* — 2008. — Vol. 52. — № 2. — P. 551–566.
- 11 *Hassel D., Mackley M.* Localised flow-induced crystallization of a polyethylene melt // *Rheol. Acta.* — 2008. — Vol. 47. — № 4. — P. 435–446.
- 12 *Janeschitz-Kriegl H., Ratajski E., Stadbauer M.* Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: a quantitative evaluation // *Rheol. Acta.* — 2003. — Vol. 42. — № 4. — P. 355–364.
- 13 *Malkin A.Ya., Chalykh A.E.* Diffusion and viscosity in polymers. Methods of measurements. — М.: Chemistry, 1979.
- 14 *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Chalykh A.E.* The effect of deformations on the phase separation in the polycaprolactam solutions // *Polymer.* — 1981. — Vol. 22. — № 10. — P. 1373–1376.
- 15 *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G.* Influence of deformation on the crystallization of polymers from solutions and melts // *Kolloid. Zh.* — 1979. — Vol. 41. — № 1. — P. 141–145.

Г.К.Шамбилова

Балқыған күйінен және ерітінділерінен қалыптасқан механикалық шарттарда полимерлердің кристалдануы

Концентрацияланған ерітіндіден алынған полидодеканамидтің кристалданған индукциялық периодына ығысу жылдамдығының әсері зерттелген. Сонда ығысу деформациясының кристалдану жылдамдығына едәуір әсері бар екені көрсетілген және ығысу деформациясының төменгі жылдамдықтар аймағында кристалдану ұлғая түседі, ал жоғарғы аймақтарда индукциялық кезең қалыптасады.

G.K.Shambilova

Polymer crystallization from melt and solutions under superimposed shear field

The influence of shear rate on the induction period of crystallization of poly(dodecanamide) from its melt and concentrated solutions have been studied. It was proven that shearing strongly influences the kinetics of crystallization. Meanwhile, there are two domains of shear rate. At low shear rates, shearing promotes the process of crystallization, while crystallization slows down at very high shear rates. These results have been explained basing on the conception of the influence of shear stresses on the intensity of nucleation and a possibility of the destroying primary nuclei under the action of high stresses.

А.А.Муратбекова¹, Г.К.Шамбилова², А.Б.Татеева¹¹Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: t.altm_ab1@mail.ru);²Атырауский государственный университет им. Х.Досмухамедова

Структурно-морфологические особенности систем, содержащих кристаллосольваты

Искусственные N-метилморфолин-N-оксид гидрофобные полимеры имеют хорошую растворяющую способность и возможность образовывать различные сольватированные кристаллы. Особое внимание уделено структурно-морфологическим особенностям систем, содержащих кристаллосольваты.

Ключевые слова: кристаллосольваты, методика синтеза, дифрактограммы, устойчивость в воде.

Применение алифатических и циклоалифатических амин оксидов в качестве растворителей целлюлозы получило бурное развитие в 60-х годах прошлого столетия. Наиболее эффективным растворителем целлюлозы был признан N-метилморфолин-N-оксид (ММО). При этом наибольшей растворяющей способностью обладает безводный ММО, имеющий температуру плавления ($T_{пл.}$), равную 182 °С. Наличие в молекуле безводного ММО на атоме кислорода двух свободных неподеленных электронных пар позволяет ему взаимодействовать с двумя протонодонорными группами. Однако безводная форма ММО термически неустойчива. Увеличение содержания воды в ММО приводит к формированию наиболее широко используемой моногидратной формы (МГ ММО) с невысокой температурой плавления — ~78 °С при содержании воды 13,3 %.

Ранее [1] была сделана попытка сорастворения целлюлозы с некоторыми ЖК сополиэфирами (СПЭ) в МГ ММО. Проведение детальных исследований эффективности ММО как растворителя, выявление общих закономерностей специфических взаимодействий ММО с гидрофобными синтетическими полимерами и фазово-структурных особенностей образующихся растворов привели к рассмотрению этих вопросов на примере алкиленароматических сополиэфиров и полиамидов.

Экспериментальная часть

Методики синтеза и основные свойства используемых СПЭ описаны в работах [2–5]. Растворителями полимеров выбраны различные гидратные формы ММО — моногидратная и более высокоплавкая, содержащая около 8–10 % воды.

Для проведения рентгеноструктурных исследований использовали дифрактометры ДРОН-3 и ДРОН-3М (CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр), снабженные высокотемпературной камерой (точность поддержания температуры $\pm 1^{\circ}$), и установку ИРИС-3.0 (CuK $_{\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр, плоская кассета). Дифрактограммы и фоторентгенограммы исследуемых образцов получены при съемке на просвет.

Результаты и их обсуждение

Дифрактограммы исходных компонентов — ГП-10 и МГ ММО, а также раствора ГП-10 в МГ ММО при 20 °С представлены на рисунке 1. Из рисунка видно, что угловые положения рефлексов $2\theta_i$ зафиксированные для раствора, кардинально отличаются от значений $2\theta_i$ для МГ ММО и ГП-10. Следует отметить одну особенность дифрактограмм раствора и исходного ГП-10. Первые три рефлекса на дифрактограмме ГП-10 проявляются и на дифрактограмме раствора. Этот факт можно было бы рассматривать как совпадение, если не принимать во внимание, что эти рефлексы являются не экваториальными и лежат соответственно на 1-й, 2-й и 3-й слоевых линиях на фоторентгенограмме ориентированного ГП-10.

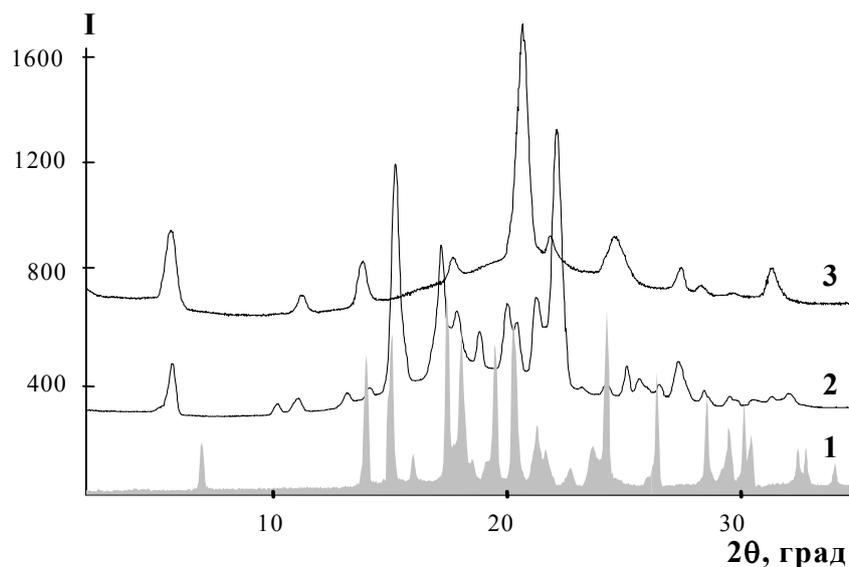
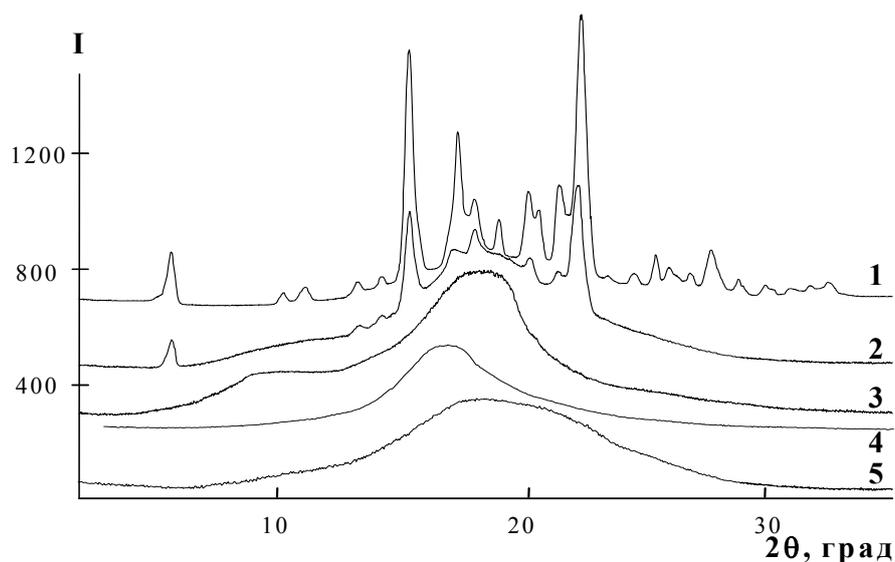


Рисунок 1. Дифрактограммы растворителя МГ ММО (1), гомополимера ГП-10 (3) и раствора в МГ ММО, содержащего 40 % ГП-10 (2) при 20 °С

В этом случае одинаковое угловое положение этих трех рефлексов свидетельствует о том, что молекулы МГ ММО, встраиваясь между молекулами полимера, изменяют межмолекулярную упорядоченность, не нарушая при этом его внутримолекулярной периодичности. Об этом свидетельствуют и результаты РСА, полученные при нагревании раствора. На рисунке 2 дифрактограмма 40 % раствора ГП-10 при 120 °С содержит три перекрывающихся аморфных гало с максимумами при $2\theta = 11,6$; $18,1$ и $23,5^\circ$ с соотношением интенсивностей $I_1:I_2:I_3 = 61:100:38$. Центры тяжести первых двух аморфных гало для раствора существенно смещены в область малых углов по сравнению с расплавом ГП-10, для которого кривая интенсивности аморфного рассеяния представляет собой одно аморфное гало с максимумом при $2\theta = 19,1^\circ$. Существенные изменения в распределении интенсивности аморфного рассеяния при переходе от ГП-10 к его раствору в МГ ММО говорят об изменении статистики распределения межмолекулярных расстояний в сторону их увеличения.



1 — 40 %-ный р-р ГП-10 в МГ ММО при 20 °С; 2 — при 110 °С; 3 — при 120 °С; 4 — МГ ММО при 90 °С; 5 — ГП-10 при 200 °С

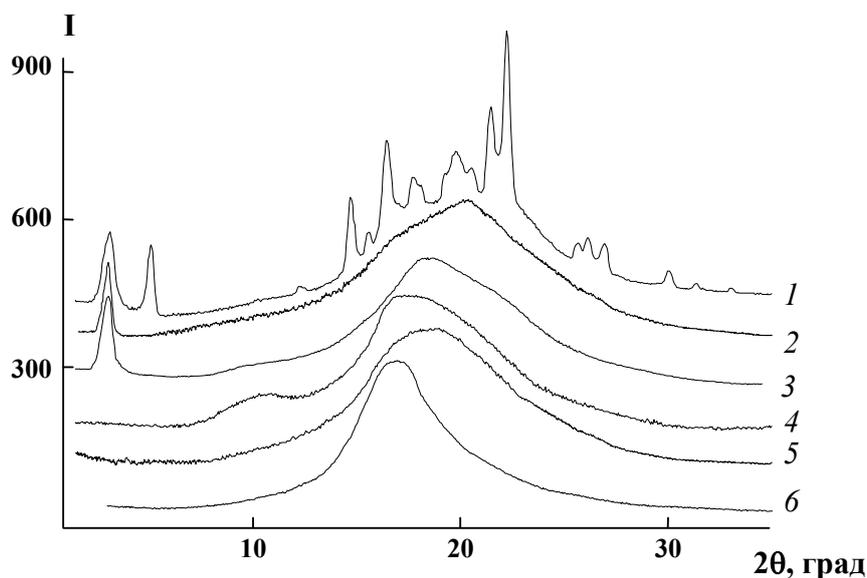
Рисунок 2. Дифрактограммы 40 %-ного раствора ГП-10 в МГ ММО, МГ ММО и ГП-10

Фоторентгенограмма закристаллизованного аддукта ГП-10 с МГ ММО содержит большое число дебаевских колец с неравномерным распределением интенсивности вдоль колец, свидетельствующее о крупнозернистой структуре сольвата с размером кристаллитов L более 1000 \AA . Такие значения L не характерны для полимерных кристаллов, величины L которых не превышают 400 \AA . Полученные фоторентгенограммы ГП-10, МГ ММО и предполагаемого кристаллосольвата, образованного ГП-10 в растворе МГ ММО при концентрации 40 %, характеризуются полным отсутствием идентичности их кристаллических решеток. Следовательно, структура их кристаллических фаз принципиально различна.

Полученные результаты с достаточно высокой степенью достоверности позволяют заключить, что в процессе растворения СПЭ в МГ ММО при повышенных температурах и при последующем охлаждении этих растворов образуются новые кристаллографические образования — кристаллосольваты (КС) СПЭ с ММО.

При расширении концентрационного интервала исследованной системы существенно изменяется ее фазовый состав. При содержании ГП-10 в растворе МГ ММО, равном 10 %, дифрактограмма системы представляет собой суперпозицию двух кристаллических фаз — КС и МГ ММО.

Если увеличить содержание ГП-10 в растворе МГ ММО до 60 %, то на дифрактограмме образца (рис. 3, кривая 1) появляется малоугловой рефлекс при $2\theta = 2,99^\circ$ ($d = 29,61 \text{ \AA}$), соответствующий равновесной упорядоченной высокотемпературной ЖК-фазе, реализующейся при нагреве исходного полимера ГП-10 до $150\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 3, кривая 2).



1 — ГП-10 в ММО при $20 \text{ }^\circ\text{C}$; 2 — полимер ГП-10 при $160 \text{ }^\circ\text{C}$; 3 — 60 %-ный р-р ГП-10 при $87 \text{ }^\circ\text{C}$;
4 — 60 %-ный р-р ГП-10 при $165 \text{ }^\circ\text{C}$; 5 — полимер ГП-10 при $160 \text{ }^\circ\text{C}$; 6 — моногидрат ММО при $90 \text{ }^\circ\text{C}$

Рисунок 3. Дифрактограммы 60 %-ного раствора ГП-10 в ММО, полимера ГП-10, 60 %-ного раствора ГП-10, моногидрата ММО

На дифрактограмме 60 %-ного раствора ГП-10 в МГ ММО при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ присутствует рефлекс, относящийся к высокоупорядоченной фазе полимера. Это позволяет предположить, что раствор содержит две фазы: КС и полимер в ЖК-фазе или ЖК-сольват.

Из рисунка 3 видно, что некристаллическая составляющая раствора характеризуется аморфным рассеянием, кривая распределения интенсивности $I_a(2\theta)$ которой практически совпадает с аналогичной кривой для ГП-10 в ЖК-состоянии (кривые 1 и 2). Учитывая, что эти дифрактограммы были получены при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ для раствора и $160 \text{ }^\circ\text{C}$ для ГП-10, можно полагать, что некристаллическая составляющая раствора содержит молекулы МГ ММО, а значит, некристаллической компонентой раствора является ЖК-сольват. При этом угловое положение малоуглового рефлекса, характеризующего межслоевую периодичность, не меняется при переходе от ЖК-полимера к ЖК-сольвату. Полярные молекулы МГ ММО, сконцентрированные в смектических слоях, образованных полярными мезогенными

фрагментами макромолекул полиэфира, нарушают внутрислойный порядок, но не изменяют межслойную периодичность, которая лимитируется гидрофобными алифатическими спейсерами. Структура образующегося ЖК-сольвата в какой-то степени идентична структуре высокотемпературной термотропной мезофазе — SmC, образующейся при нагреве высокоупорядоченной 3D-фазы. Если в полимере переход 3D-фазы \Rightarrow SmC связан с потерей порядка в слое за счет увеличения молекулярной подвижности при его нагреве, то в высококонцентрированном растворе полимера в МГ ММО внутрислойный порядок нарушится за счет специфических взаимодействий мезогенных фрагментов ГП-10 с молекулами растворителя.

Отличительной особенностью образующихся КС является их повышенная устойчивость к воде, поскольку они сохраняют свою структуру при добавлении воды в количестве 80 %. По всей видимости, макромолекулы гидрофобного полимера экранируют чувствительные к воздействию воды молекулы ММО, в результате чего образуется «гидрофобизованные» кристаллосольваты ГП-10 с МГ ММО.

References

- 1 *Kulichikhin V.G., Dreval V.E., Shatalova A.M., Golova L.K., Bilibin A.Y.* // *Supramolecular compounds. A.* — 2002. — Vol. 44. — № 12. — P. 2199.
- 2 *Bilibin A.Y., Zuev V.V., Skorokhodov S.S.* // *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* — 1986. — Vol. 6. — P. 601.
- 3 *Skrifvars M.* *Doc. Chem.* — Helsinki: University of Helsinki, 2000.
- 4 *Jackson W., Kuhfuss H.F.* // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* — 1976. — Vol. 14. — P. 2043.
- 5 *Bilibin A.Y., Andreeva N.A., Shepelevsky A.A., Skorokhodov S.S.* *A.s. 792834 USSR // Bull. inv.* — 1982. — P. 284.

А.А.Мұратбекова, Г.К.Шамбилова, А.Б.Татеева

Кристаллосольватты жүйелердің құрылымдық-морфологиялық ерекшеліктері

N-метилморфолин-N-оксид жасанды гидрофобты полимерлерді жақсы еріте алатын қабілеті бар екендігі және бұл жағдайда полимерлердің еруі әр түрлі құрамды кристалды сольваттардың түзілуімен қоса жүретіні анықталған. Құрамында кристалды сольваттары бар жүйелердің құрылымдық-морфологиялық ерекшеліктеріне аса назар аударылған.

A.A.Muratbekova, G.K.Shambilova, A.B.Tateyeva

The structural-morphological features of systems containing crystallosolvants

The dissolvent ability of the N-methylmorpholyn-N-oxide toward to the hydrophobic synthetic polymers is established. The solution of the polymers accompanied by formation of different structure crystallosolvats. Especial attention is focused to the structural-morphological features of systems containing crystallosolvats.

УДК 536.7:546.19:669.75

Х.Б.Омаров, С.К.Алдабергенова, А.Б.Каримова, Н.Ж.Рахимжанова,
З.С.Халикова, Е.В.Кочегина

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: aldsau@mail.ru)

Извлечение мышьяка из технологических серноокислых растворов гидрокарбонатом свинца

Исследован метод извлечения мышьяка из технологических серноокислых растворов гидрокарбонатом свинца. Определены оптимальные параметры извлечения, рассчитана энергия активации, на основе данных исследований сделано заключение о возможности проведения процесса. По итогам проведенных практических работ показана принципиальная схема извлечения мышьяка из технологических серноокислых растворов гидрокарбонатом свинца.

Ключевые слова: электрорафинирование меди, технологические растворы, процесс осаждения мышьяка, многофакторное уравнение.

Интенсификация процесса электрорафинирования меди в связи с ухудшением качества сырья и повышением требований к товарной продукции вызывает необходимость совершенствования технологии очистки медного электролита от примесей, к числу которых относится мышьяк. В процессе электролиза меди накопление мышьяка в электролите приводит к загрязнению катодных осадков и ведет к необходимости увеличения объемов электролита, выводимых на переработку. Поэтому проблема извлечения мышьяка из растворов электрорафинирования меди является одной из актуальных задач предприятий цветной металлургии.

В настоящей работе проведен комплекс исследований, посвященный процессу осаждения мышьяка из медного серноокислого технологического раствора АО «Казахмыс» гидрокарбонатом свинца [1]. Основным карбонатом свинца (гидрокарбонатом свинца) синтезирован по известной методике [2], в природе встречается в виде минерала гидроцеруссита.

Исследование по осаждению мышьяка основным карбонатом свинца из медьсодержащего серноокислого раствора проводили методом вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. Пятифакторная матрица на пяти уровнях с результатами экспериментов по осаждению мышьяка углекислым барием приведена в таблице 1, где α_3 — экспериментальные значения, α_T — теоретически рассчитанные значения степени осаждения мышьяка.

Навеску данного карбоната, взятую в необходимом соотношении к мышьяку, вводили в раствор медного электролита с заданной температурой. Температура поддерживалась водяным термостатом с точностью ± 2 °С. Время реакции фиксировали с момента введения осадителя в медный электролит. Процесс осаждения мышьяка из медьсодержащего серноокислого раствора проводили при непрерывном перемешивании с продолжительностью диктуемой условием матрицы. По истечении заданного времени твердую фазу отделяли от раствора путем вакуумного фильтрования для того, чтобы время контактирования осадителя с компонентами раствора не превысило время, установленное условием матрицы. В полученном фильтрате определяли остаточное содержание мышьяка бихроматным методом после выделения из солянокислого раствора гипофосфитом калия [3]. Осадки, полученные в результате проведения опытов по осаждению мышьяка, идентифицировали методом ДТА и рентгенофазовым методом анализа.

Т а б л и ц а 1

**План-матрица с результатами пятифакторного эксперимента на пяти уровнях
для осаждения мышьяка основным карбонатом свинца**

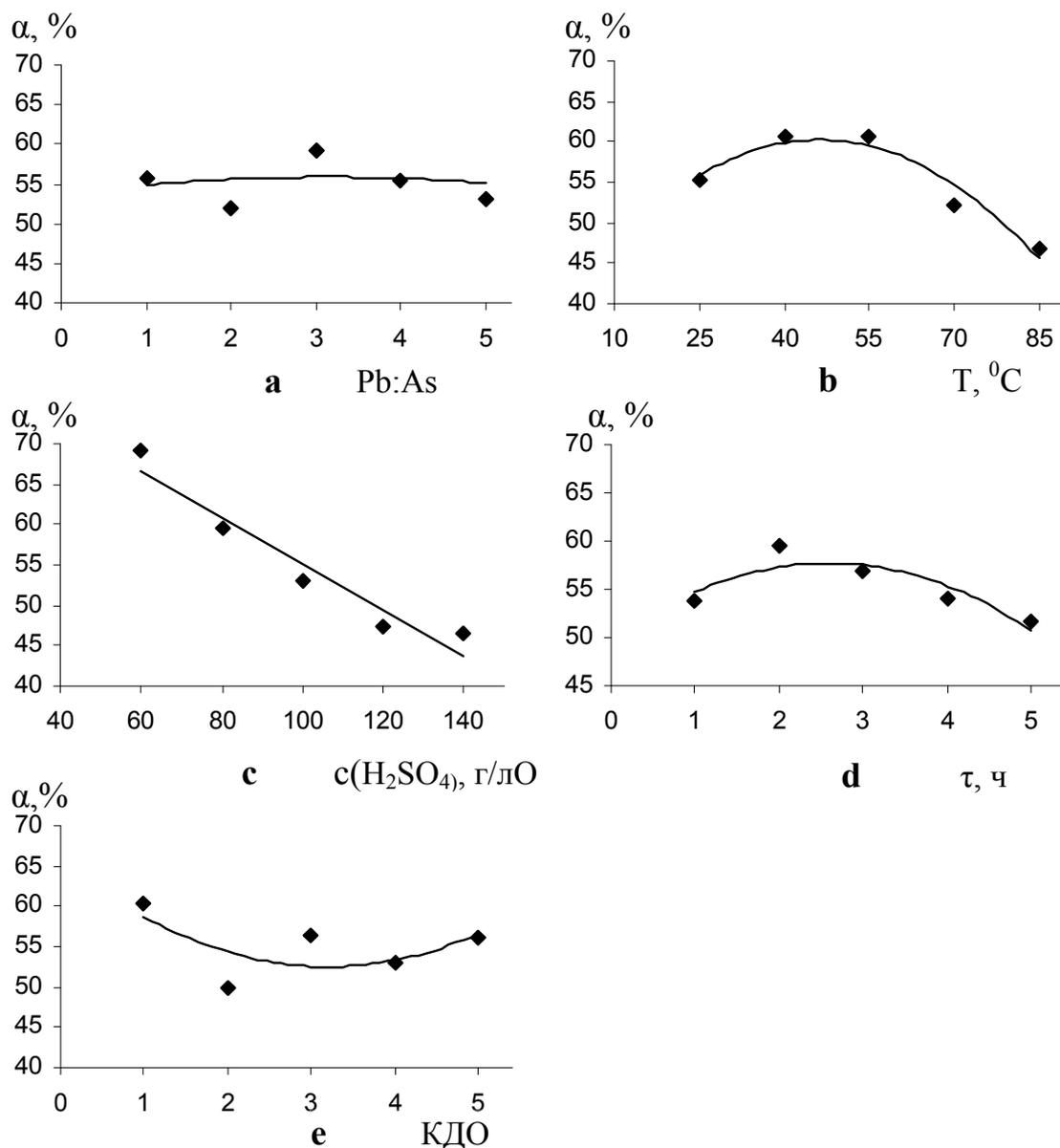
№	Pb:As	T, °C	C _{H₂SO₄} , г/л	τ, час	КДО	Степень осаждения мышьяка, %	
						α _Э	α _Г
1	1	25	140	3	4	48,5	46,09
2	1	55	120	2	1	67,8	49,33
3	1	40	60	5	3	69	72,78
4	1	85	100	4	2	35,05	45,72
5	1	70	80	1	5	58	60,37
6	1,45	25	60	1	1	66,2	70,50
7	1,45	55	100	3	3	59,7	62,11
8	1,45	40	80	2	2	62,9	61,06
9	1,45	85	140	5	5	37,46	36,62
10	1,45	70	120	4	4	33,99	51,32
11	2,3	25	100	2	5	59	51,56
12	2,3	55	80	5	4	59,64	66,20
13	2,3	40	140	4	1	61,47	47,23
14	2,3	85	120	1	3	44,6	43,05
15	2,3	70	60	3	2	71,89	66,77
16	2,9	25	80	4	3	64,72	61,33
17	2,9	55	140	1	2	41,95	49,38
18	2,9	40	120	3	5	52,32	55,93
19	2,9	85	60	2	4	64,28	51,24
20	2,9	70	100	5	1	54	50,75
21	3,5	25	120	5	2	37,67	50,34
22	3,5	55	60	4	5	74,56	71,64
23	3,5	40	100	1	4	58	62,63
24	3,5	85	80	3	1	52	52,84
25	3,5	70	140	2	3	43,5	39,42

По результатам выполненных экспериментов проведена выборка по уровням полученных данных, описаны и построены частные зависимости степени осаждения мышьяка гидроксокарбонатом свинца от исследуемых факторов, которые представлены на рисунке 1. Полученные частные зависимости проверялись на достоверность и значимость с помощью коэффициента нелинейной множественной корреляции. Из всех частных зависимостей такие функции, как соотношение осадителя к мышьяку и кратность дозирования осадителя оказались незначимыми. При математической обработке точечных зависимостей выведены уравнения частных зависимостей для исследуемых факторов (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

**Коэффициенты корреляции (R) и их значимости (t_R)
для частных зависимостей степени осаждения мышьяка**

Функция	R	t _R	Значимость
$\alpha(x_1) = -0,2250x_1^2 + 1,3915x_1 + 53,71$	0,02	<2	Незначима
$\alpha(x_2) = -0,00974x_2^2 + 0,9012x_2 + 39,41$	0,952	17,764	Значима
$\alpha(x_3) = -0,287x_3^2 + 83,826$	0,998	396,2	Значима
$\alpha(x_4) = -1,1864x_4^2 + 6,1256x_4 + 49,802$	0,8357	4,81	Значима
$\alpha(x_5) = 1,2673x_5^2 - 8,1099x_5 + 65,518$	0,454	<2	Незначима



Исследуемые факторы: *a* — отношение осадителя к мышьяку; *b* — температура; *c* — концентрация серной кислоты; *d* — продолжительность процесса; *e* — кратность дозирования осадителя

Рисунок 1. Частные зависимости степени осаждения мышьяка основным карбонатом свинца

Значимыми частными зависимостями, вошедшими в состав обобщенного многофакторного уравнения, являются температура, концентрация серной кислоты и продолжительность процесса осаждения. Скорректированное по значимым факторам обобщенное многофакторное уравнение Протодьяконова-Малышева для описания частных зависимостей степени осаждения мышьяка основным карбонатом свинца имеет следующий вид:

$$\alpha = (-0,0097x_2^2 + 0,901x_2 + 39,41) \times (-0,287x_3^2 + 83,83) \times (-1,187x_4^2 + 6,13x_4 + 49,8) \times 55,13^{-2}. \quad (1)$$

Достоверность полученного уравнения проверялась с помощью коэффициента нелинейной множественной корреляции $R_{II} = 0,681$. При этом значимость коэффициента нелинейной множественной корреляции t_R составила 5,83 (превышает величину $t_R = 2$, соответствующую 95 %-ному уровню достоверности зависимости), ошибка уравнения $\sigma = 8,75$ %.

Уравнение (1), являющееся математической моделью процесса, дает возможность определить оптимальные условия его реализации при различном сочетании действующих факторов.

На основании проведенных расчетов рекомендуется следующий оптимальный режим для процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца: расход Pb:As = 2,3:1, продолжительность осаждения — равная 3 часам, температура процесса 55 °С. В условиях оптимального режима, при концентрации серной кислоты в медном электролите, равной соответственно 60; 80; 100; 120; 140 г/л, осаждение мышьяка согласно уравнению (1) составит: 74,82; 68,52; 62,21; 55,91; 49,60 % соответственно.

Кинетику изучали с использованием тех же матричных опытов, что и при определении оптимальных условий процесса осаждения мышьяка. Данный полуэмпирический метод не дает строгого описания кинетики, однако полученной информации вполне достаточно для оценки характера процесса.

Поскольку скорость процесса есть частная производная по времени, обобщенное уравнение (1) дифференцировали с учетом того, что остальные переменные являются независимыми. После дифференцирования и преобразования получено выражение для скорости процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца:

$$d\alpha/dt = (-0,000186x_2^2 + 0,017x_2 - 0,91) \times (-0,0054x_3^2 - 0,083) \times (-0,0000122x_4^2 + 0,0018) \times (-0,62)^{-2}. \quad (2)$$

Найденные по уравнению (2) значения скоростей в зависимости от температуры приведены к линеаризованной форме путем логарифмирования (табл. 3).

Т а б л и ц а 3

Значения скоростей процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца

№	α_3	$\ln da/dt$	$1/T, K^{-1}$
1	48,5	6,0792	0,0033
2	67,8	6,3499	0,0031
3	69	6,9471	0,0032
4	35,05	6,0716	0,0028
5	58	6,5104	0,0029
6	66,2	6,8090	0,0034
7	59,7	6,4885	0,0031
8	62,9	6,7190	0,0032
9	37,46	5,7951	0,0028
10	33,99	6,1673	0,0029
11	59	6,3978	0,0034
12	59,64	6,6928	0,0031
13	61,47	6,2033	0,0032
14	44,6	5,9258	0,0028
15	71,89	6,7664	0,0029
16	64,72	6,5599	0,0034
17	41,95	6,1980	0,0031
18	52,32	6,3479	0,0032
19	64,28	6,5250	0,0028
20	54	6,3481	0,0029
21	37,67	6,2309	0,0034
22	74,56	6,9069	0,0031
23	58	6,5146	0,0032
24	52	6,2688	0,0028
25	43,5	6,0157	0,0029

Поскольку на графике (рис. 2) наблюдается заметное отклонение от прямолинейности, свидетельствующее об изменении механизма протекания процесса в зависимости от температуры, проведены прямолинейные отрезки, в пределах которых соблюдается единый механизм протекания реакции. На этих участках, рассчитанных по методу наименьших квадратов, для вычисления скоростей процесса, тангенс угла наклона соответствует значению $-E_a/R$, в котором R — универсальная газовая постоянная. Найденные таким способом значения энергии активации должны быть постоянными для всех степеней реагирования, что достигается независимостью изменения скорости процесса от температуры по степени реагирования.

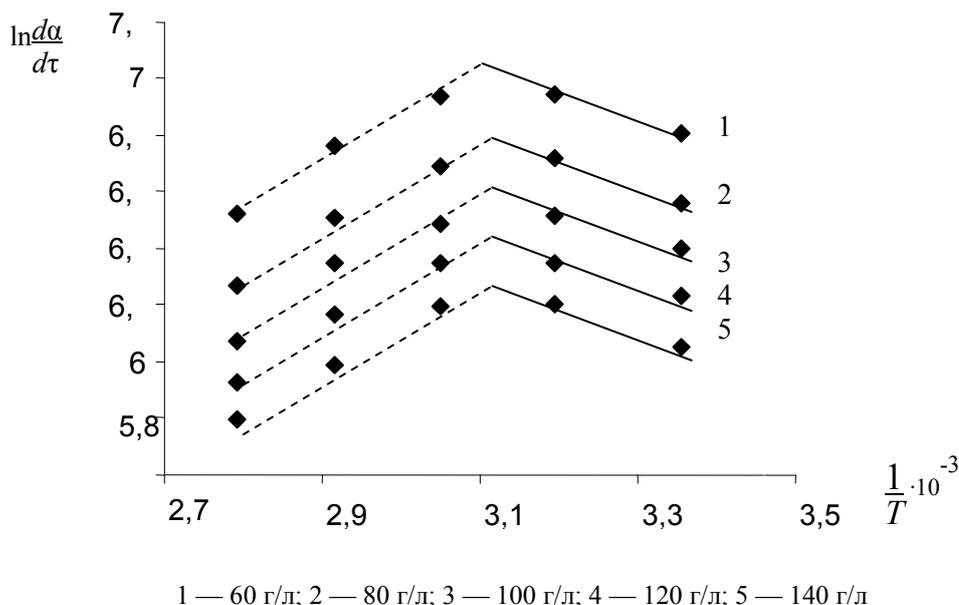


Рисунок 2. Массив скоростей для процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца в линейаризованной форме при различном исходном содержании серной кислоты в медном электролите

Каждая кривая на рисунке 2 соответствует различному содержанию серной кислоты в медном электролите в плане многофакторного эксперимента, однако найденные для них энергии активации на прямолинейных участках должны быть одинаковыми, что достигается независимостью изменения скорости процесса от температуры. Кривые соответствуют определенной концентрации серной кислоты в медном электролите: 1 — 60 г/л; 2 — 80 г/л; 3 — 100 г/л; 4 — 120 г/л; 5 — 140 г/л. Характеры кривых зависимостей скоростей осаждения идентичны друг относительно друга. Из рисунка 2 видно заметное отклонение каждой кривой при достижении температуры 50 °С. Согласно графику зависимости логарифма скорости от температуры, выраженного в аррениусовых координатах, по наклону кривой можно определить энергию активации только в интервале от 25 до 50 °С, которая равна 6,41 кДж/моль.

Зависимость скорости процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца в интервале температур 25–55 °С аналитически выражается уравнением

$$\ln \frac{d\alpha}{d\tau} = -771,4T^{-1} + 8,67, \quad (3)$$

в интервале температур 55–85 °С описывается уравнением

$$\ln \frac{d\alpha}{d\tau} = 1574T^{-1} + 1,41. \quad (4)$$

Энергия активации процесса в интервале от 50 до 85 °С не имеет физического смысла (на графике обозначена штрихпунктирной линией), так как имеет отрицательное значение, равное –13,09 кДж/моль. Эту энергию активации можно назвать мнимой энергией активации, так как она включает и процесс осаждения мышьяка, и процесс обратного перехода мышьяка из осадка в раствор. По-видимому, в данном интервале температур протекает не только реакция осаждения мышьяка, но также несколько параллельных реакций: растворение основного карбоната свинца, перестройка кристаллической структуры осадителя, а также реакция обратного растворения образующихся арсенатов, т.е. обратный переход мышьяка из осадка в раствор. Вывод об обратимости процесса был сделан согласно характеру кривой зависимости от продолжительности процесса из рисунка 1d. Данная кривая при продолжительности процесса, равной 3 часам, имеет максимальное значение, затем степень осаждения мышьяка падает, что свидетельствует о том, что со временем происходит обратный процесс — переход мышьяка из осадка снова в раствор.

Рентгенограммы, снятые после осаждения мышьяка гидроксокарбонатом свинца, образование арсената свинца не показали, поэтому твердые осадки, полученные в результате опытов, идентифицировали методом дифференциально-термического анализа.

Результаты дифференциально-термического анализа твердой фазы, полученной в результате осаждения мышьяка из медьсодержащего сернокислого раствора, представлены на рисунке 3 (опыт № 22, табл. 1). Съемка проводилась со скоростью нагрева $10^\circ/\text{минута}$ до 1000°C на дериватографе производства «Венгрия».

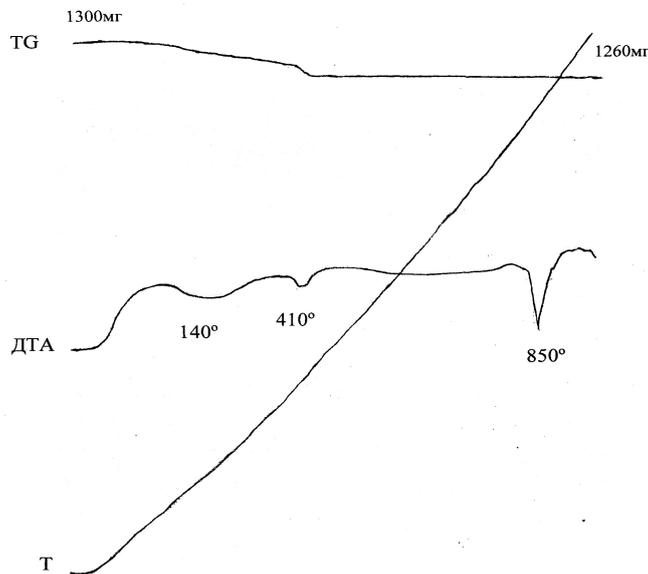


Рисунок 3. Термограмма твердой фазы, полученной в результате осаждения мышьяка из медного электролита гидрокарбонатом свинца

На термограмме (рис. 3) наблюдаем три эндозффекта, из которых первый — мало значимый эффект при 140°C — имеет волнообразную форму и присущ удалению адсорбированной воды, второй — достаточно явный эндозффект при 410°C , — по-видимому, соответствует разложению основного карбоната свинца (осадитель мышьяка, не прореагировавший до конца). По справочным данным [4] основной карбонат свинца плавится с разложением при температуре 400°C , при этом кривая TG свидетельствует, что при данной температуре наблюдается потеря массы образца.

Третий эндозффект при 850°C соответствует плавлению арсената свинца состава $\text{Pb}_8\text{As}_2\text{O}_{13}$, что также согласуется с данными работы [5]. Кривая TG свидетельствуют о том, что при 850°C потери массы не наблюдается, следовательно, происходит только физическое плавление арсената свинца. Таким образом, методом ДТА подтверждено образование арсената свинца.

Выводы

1. Проведено исследование процесса осаждения мышьяка из медного электролита гидрокарбонатом свинца, средняя степень осаждения мышьяка из медного электролита по результатам всех 25 проведенных экспериментов составила 55,13 %.

2. На основе частных зависимостей выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на степень осаждения мышьяка данным карбонатом. Для процесса осаждения мышьяка найдено обобщенное многофакторное уравнение Протодьяконова-Мальшева. С помощью полученных математических моделей рассчитаны возможные степени осаждения мышьяка изученными карбонатами в условиях оптимального режима ведения процесса при различных концентрациях серной кислоты в медном электролите.

3. Для процесса осаждения мышьяка гидрокарбонатом свинца рассчитано значение энергии активации: для процесса осаждения мышьяка основным карбонатом свинца на графике зависимости логарифма скорости от температуры, выраженной в аррениусовых координатах, при 50°C наблюдается изменение механизма протекания процесса. В интервале температур $25\text{--}50^\circ\text{C}$ значение энергии активации составило 6,41 кДж/моль, при дальнейшем повышении температуры энергия активации принимает отрицательное значение, что связано с процессами, идущими при повышенных температурах, когда происходит обратный переход мышьяка из осадка в раствор, т.е. растворение образующихся арсенатов. Также на процесс оказывает влияние протекание параллельных реакций: растворе-

ние основного карбоната свинца, перестройка кристаллической структуры осадителя, образование сульфата свинца. Вывод об обратимости процесса подтверждается характером частной зависимости процесса осаждения от его продолжительности.

4. На основании проведенных экспериментов рекомендуется следующий оптимальный режим процесса осаждения мышьяка данным карбонатом: расход $Pb:As = 2,3:1$ (увеличение выше $2,3:1$ нецелесообразно в связи с наибольшей труднорастворимостью данного карбоната и также с тем, что впоследствии могут возникнуть неудобства при фильтровании больших объемов осадителя — основной карбонат свинца имеет большую молекулярную массу); температура процесса $55\text{ }^{\circ}\text{C}$; продолжительность осаждения равна 3 часам (вести процесс осаждения более 3 часов не следует для предотвращения обратного перехода мышьяка из осадка в раствор). Дробная подача осадителя (хотя функция зависимости от КДО является незначимой) при осаждении мышьяка основным карбонатом свинца крайне не рекомендуется ввиду трудной растворимости данного карбоната.

References

- 1 *Aldabergenova S.K., Omarov H.B.* To the problem of sedimentation of arsenic from opper electrolyte by means of lead (I) and barium carbonates // *KarSU Herald. Chemistry series.* — 2009. — № 4 (56). — P. 62–67.
- 2 *Karyakin Y.V., Angelov I.I.* Pure chemical substances. — M.: Chemistry, 1974. — P. 322.
- 3 *Fainberg S.Y., Fillipova N.A.* Analysis of colored metal ores. — M., 1963. — P. 664.
- 4 *Glushko V.P.* Thermal constants of substances. — M.: Chemistry, 1970. — Vol. 4. — P. 502.
- 5 *Polukarov A.N., Chunaeva V.D.* Thermal stability of lead arsenates // *Chemistry and technology of arsenic and surma compounds: Collection of scientific works. Chem.-met. inst.* — Almaty: Nauka, 1980. — Vol. 29. — P. 73–79.

Х.Б.Омаров, С.К.Алдабергенова, А.Б.Кәрімова,
Н.Ж.Рахимжанова, З.С.Халикова, Е.В.Кочегина

Күшәнді технологиялық күкіртқышқылды ерітінділерінен қорғасын гидроксокарбонатымен алу

Құрамында мыс бар қорғасын гидроксокарбонатының технологиялық ерітінділерінен мышьяқты бөліп алу үрдісі зерттелді. Үрдістің оңтайлы жағдайлары анықталды, мышьяқты тұндыру жылдамдығының температурадан тәуелділігі зерттелді; активтендіру энергиясының мәндері есептеліп, олардың негізінде үрдістің жүру мүмкіндігінің қорытындысы берілді. Жүргізілген тәжірибе нәтижелері құрамында мыс бар технологиялық ерітінділерден мышьяқты карбонатпен бөліп алудың принципіалды мүмкіндігін көрсетті.

Kh.B.Omarov, S.K.Aldabergenova, A.B.Karimova,
N.Zh.Rakhimzhanova, Z.S.Khalikova, E.V.Kochegina

Extraction of arsenic from technological sulphuric acidic solutions with help of lead hydroxocarbonate

Investigation of the process of extraction of arsenic from technological copper-containing solution with lead was carried out. Optimal conditions of carrying out the process have been found out; correlation of velocity of arsenic precipitation from temperature was studied; the meanings of activation energy have been calculated; on the basis of these calculations the conclusions about possible character of process were made. Obtained results of calculations mathematical correlations have been checked on authenticity and significance with the help of statistical criteria. The results of carried out experiments have shown the principal possibility of extraction of arsenic from technological copper-containing solution with this carbonate.

Yakunjan Tursun¹, Dilnur Talip¹, Ablikim Abuliz¹, Abliz Yimit¹, A.B.Tateeva²,
G.G.Baikenova², G.K.Kudaibergen², A.B.Agabekova², K.K.Esenbaeva²

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang
²Karaganda State University named after E.A.Buketov (E-mail: t.alma_61@mail.ru)

Chemical characterization of water-soluble ionic component of atmospheric PM₁₀ and PM_{2,5} in winter in Urumqi

Aerosol is a main atmospheric pollutant. Different forms of particle's size, shape, composition and movement determine the characteristics of aerosol pollution on the environment and human health. In them water-soluble inorganic ions of aerosol are the important characteristic. The water-soluble inorganic ions are closely related to gaseous pollutants in the atmosphere, and reflect the quality of atmospheric environment to some extent.

Key words: aerosol, atmospheric pollutants, environment, Urumqi, water-soluble inorganic ions.

1. Introduction

Aerosol is a main atmospheric pollutant. Different forms of particle's size, shape, composition and movement determine the characteristics of aerosol pollution on the environment and human health [1]. In them water-soluble inorganic ions of aerosol are the important characteristic [2]. The water-soluble inorganic ions are closely related to gaseous pollutants in the atmosphere, and reflect the quality of atmospheric environment to some extent. Therefore analysis of water-soluble ions (such as Cl⁻, NO³⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺, etc.) helps to study their impact on wet droplets and surface water as well as helps to understand atmospheric pollution levels [3]. In addition, water-soluble ions directly affect the acidity of atmospheric [4], because of the water-soluble inorganic ions have the ability of absorption moisture in atmospheric, therefore they will affects atmospheric visibility and bring about a series of ecological and environmental effects.

Urumqi (E86°38'~88°58', N42°45'~44°08'), the capital of Xinjiang Uygur Autonomous Region of China, is in the middle zone of Xinjiang, which is on the north foot of Tianshan Mountain and the south edge of Jungger Basin. It is almost in the center of Asia, and located in the north of Taklamagan desert and in the south of Guerbantonggute desert. The urban area of Urumqi is surrounded by Tianshan Mountain from three directions with peaks up to 5000 m and there is only a mouth facing north, where the wind could carry the soil dust to the urban area of the city. For the past two decades, Urumqi has been heavily air-polluted and it was evaluated as 1 of the 10 heaviest air-polluted cities over World in 1998 [5].

2 Experimental

2.1 Sampling sites

Urumqi city divided into six functional areas, namely Tianshan District, Saybag district, Xinshi district, Shuimogou district, Midong district, Toutunhe district (A to B). Urumqi city is under continental arid climate; all of these cities were heats in cold season for six months for and coal is the main fuel for heating. In this study, five of those areas were chosen to sampling from December 2007 to January 2008 for 24-hour continuous sampling, the effective, sampling location information are as shown in (Fig. 1).

2.2 Sampling methods

Sampling was conducted over a 24-h period, during the winter period from December 2007 to January 2008. NILU filter holders (Tokyo Dylec, Co., modelNL20) with cascaded impactors were used to classify aerosols depending on their sizes of PM₁₀ and PM_{2,5} at a pumping rate of 20lmin⁻¹. Silica fiber filters were equipped in the filter holders (for PM₁₀, Tokyo Dylec, Co., 2500QAT-UP, 47 mm outside diameter with a pore of 20 mm diameter; for PM_{2,5}, Advantec, Co., QR-100, 47 mm diameter). In all the sampling periods, the sampling filters were exchanged with new ones every other day at six sites and every 7 days. Before and after sampling, all the filters were conditioned for 48 h in a chamber at room temperature at a relative humidity of 50 % for over 24 h and then weighed with an electronic balance (detection limit, 10 mg). Table 1 show the meteorological data, including temperature (Temp.), relative humidity (RH), wind speed, wind direction, etc.

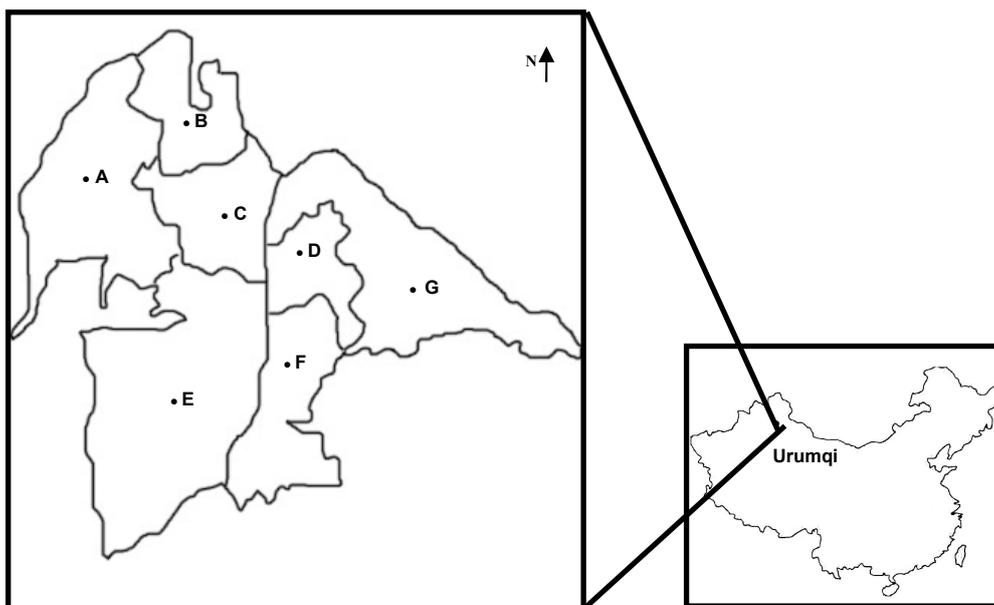


Figure 1. Sampling sites of aerosol

2.3 Analytical methods

Water-soluble components were extracted from the filters into 50 ml ultra pure water in a Teflon beaker by irradiating with ultrasonic waves for 1 h. The water samples were filtered with a 0,45-mm pore-size membrane filter (Advantec, Co., A045A 025A). Ions (Cl^- , NO_3^- , and SO_4^{2-}) were measured using ion chromatographs (ICS-15 00), Na^+ , K^+ , Ca^{2+} were determined by AAS (PE300). Ammonium-ion was determined spectrophotometrically using a UV-VIS spectrometer. Samples were colored with Nessler method and absorbance of the colored solution was measured at 425 nm in a cell with 1,0 cm optical thickness.

3. Results and discussion

3.1 Mass concentrations

Table 1

Mass concentration and meteorological conditions of sampling date*

Sampling sites	Concentration $\mu g/m^3$		$PM_{2,5}/PM_{10}$	Average temp. ($^{\circ}C$)	Wind	Wind direction	RH (%)
	PM_{10}	$PM_{2,5}$					
Xin Jiang University	165	261	1,58	-19,2	2	SSW	73
North camp	212	282	1,33	-15,8	3	SSW	64
Liu dawan	267	318	1,19	-16,2	2	ENE	71
Ke xueyuan	145	371	2,56	-11,2	3	SW	68
Da wan	181	253	1,40	-12,8	3	SSW	72
Wu shihua	153	188	1,23	-12,6	2	ENE	81

*The meteorological data are average of 24-hour sampling

Table 1 visualized the larger differences of mass concentration of the PM_{10} and $PM_{2,5}$ from different sampling locations. PM_{10} mass concentration range from $145 \mu g/m^3$ to $267 \mu g/m^3$, average $187 \mu g/m^3$, was 1,25 times higher than national second-class air quality standard ($150 \mu g/m^3$) but did not exceed national third-class air quality standard ($300 \mu g/m^3$). Among the six district, the highest mass concentration of PM_{10} was Liu dawan ($368,33 \mu g/m^3$) exceed 3,68 times the National third-class air quality standard, the lowest was Ke xueyuan was $145 \mu g/m^3$. For all the six sampling sites, the 24-h average concentrations of $PM_{2,5}$ varied from $188 \mu g/m^3$ to $371 \mu g/m^3$. The $PM_{2,5}$ concentration were above the 24-h $PM_{2,5}$ US National Ambient Air Quality Standard ($65 \mu g/m^3$) by 4,3 times, 1,7 times exceed the value of Xi'an in 2006 spring and summer witch is $163,11 \mu g/m^3$ [6]. The high concentration could be attributed to local anthropogenic emissions (industrial emissions and heavy vehicular traffic) of particulate matter.

The results show that the ratio of $PM_{2,5}$ to PM_{10} higher than 1 and the main Atmospheric particulate matter of Urumqi was $PM_{2,5}$. In short, winter particle pollution of Urumqi City was relatively serious, reason has the following aspects: (1) winter temperatures lower heating substantial combustion of fossil fuels, especially coal-fired substantial particulate matter emissions, while coal-fired also because of secondary particulate matter emissions precursors (NO_x , SO_2 , etc.). (2) Winter solar radiation is weak, easy to form neutral and stable atmospheric conditions, not conducive to the spread of particulate matter [7]. (3) Winter plants withered, the absorptive capacity of the particles decreased, and bare ground and conducive to the occurrence of dust and cold air to control the relative dry atmosphere is also conducive to lead dust.

3.2 Water-soluble ion species

Fine particles are formed primarily by combustion or secondary chemical reactions in the atmosphere [8]. Higher SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations suggest that the photochemical oxidation would have occurred and more secondary aerosols can exist in the atmosphere [9]. The fraction of sulfate sulfur (or nitrate nitrogen) to total sulfur (or total nitrogen) (in sulfate plus sulfur dioxide or nitrate plus nitrogen dioxide) could be used to evaluate the degree of atmospheric conversion from SO_2 to SO_4^{2-} and from NO_2 to NO_3^- [9–10].

From the correlation analysis we can conclude that, in PM_{10} SO_4^{2-} and Cl^- , NH_4^+ were positively correlated, while SO_4^{2-} and Cl^- also showed positive correlation. Research has shown that NH_4^+ is the major ion, it can combined with SO_4^{2-} make the form of $(NH_4)_2SO_4$ and NH_4HSO_4 , Cl^- may come from the NH_4Cl . Ca^{2+} and NO_3^- also showed positive correlation, so the $Ca(NO_3)_2$ is the main form in PM_{10} particles.

In $PM_{2,5}$ the NO_3^- and H^+ showed positive correlation, studies have shown that the amount of the NO_3^- concentration can reflect the acidity of atmospheric deposition. SO_4^{2-} and Zn^{2+} and Ca^{2+} was positively correlated, calcium particles generally come from the earth's crust, particles in atmosphere is probably make reaction with anthropogenic emissions of SO_2 .

Table 2

The average mass concentration of water-soluble inorganic ions in PM_{10} and $PM_{2,5}$

Ions	PM_{10}		$PM_{2,5}$		$PM_{2,5}/PM_{10}$
	Concentration range	Average	Concentration range	Average	
Na^+	3,19–5,07	4,11	5,39–11,1	7,02	1,70
K^+	0–0,83	0,45	0–1,91	1,00	2,22
Zn^{2+}	24,3–39,1	31,1	23,2–35,0	31,5	1,01
Ca^{2+}	2,49–9,40	5,61	2,23–11,1	5,03	0,90
NH_4^+	0,687–21,3	6,45	6,18–20,3	11,2	1,74
Cl^-	11,7–34,9	20,1	14,0–31,1	22,6	1,12
SO_4^{2-}	33,7–69,0	44,7	47,8–86,4	59,9	1,34
NO_3^-	8,45–16,3	12,1	10,3–20,7	14,4	1,19
Σ		124		152	
Σ /particulate concentration		0,67		0,58	

Generally the ratio of $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ represent the relative importance of stationary sources and mobile sources of atmospheric particulate matter [11]. If $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ ratio was higher the mobile sources of pollution (such as motor vehicle exhaust gas) accounted for the major contribution. If $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ ratio was lower fixed sources of pollution (sulfur content of coal combustion) accounted for the major contribution [12]. As can be seen from Table 3, the $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$ ratio in two atmospheric particulate matters was lower so the main pollutants in Urumqi was from stationary source emissions.

Table 3

Mass ratio of $[NO_3^-]/[SO_4^{2-}]$

	NO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-/SO_4^{2-}
PM_{10}	12,11	44,74	0,271
$PM_{2,5}$	15,50	47,75	0,325

4. Conclusion

1. The average mass concentration of PM₁₀ in Urumqi exceed the national second-class air quality standard by 1,25 times, PM_{2,5} pollution is more serious and above the 24-h PM_{2,5} US National Ambient Air Quality Standard (65 µg/m³) by 4,3 times.

2. Sulfate is the most abundant inorganic species measured in PM_{2,5} and PM₁₀, the average concentration of SO₄²⁻ in PM₁₀ and PM_{2,5} was 44,7 µg/m³, 59,9 µg/m³ respectively. The main source of Sulfate was the SO₂ emission from coal combustion.

3. In the PM₁₀ (NH₄)₂SO₄, NH₄HSO₄, NH₄Cl, Ca(NO₃)₂, and in PM_{2,5} majority form of particles was ZnSO₄, CaSO₄ particles.

4. The [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] ratio in two atmospheric particulate matter was lower so the main pollutants in Urumqi was from stationary source emissions.

References

- 1 Chandra M.P., Venkata M.S., Jayarama R.S. A Study on Major Inorganic Ion Composition of Atmospheric Aerosols at Tirupati // Journal of Hazardous Materials. — 2003. — B96. — P. 217–222.
- 2 Yao X.H., Chan C.K., Fang M. et al. The water-soluble ion composition of PM_{2,5} in Shanghai and Beijing, China // Atmospheric Environment. — 2002. — Vol. 36(26). — P. 4223–4234.
- 3 Song Yan, Xud Ian-Dou, Chai Zhi-Fang. Determination and characterization of anionic species of PM₁₀ and PM_{2,5} in Beijing // Analysis laboratory. — 2006. — Vol. 25(2). — P. 117–118.
- 4 Acker K., Mertes S., Miller D. et al. Case study of cloud physical and chemical processes in low clouds at Mt. Brocken // Atmospheric Research. — 2002. — Vol. 64. — P. 41–51.
- 5 Mamtimin B., Meixner F.X. The characteristics of airpollution in the semi-arid city of Urumqi (NW China) and its relation to climatological process // Geophysical Research Abstracts. — 2007. — Vol. 9. — P. 06537.
- 6 Zhang Ting, Cao Jun, Ji wu Feng, Liu Sui Xin, Zhu Chong. Characterization of gases and water soluble ion of PM_{2,5} during spring and summer of 2006 in Xi'an // Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences. — 2007. — Vol. 24(5). — P. 641–647.
- 7 Lu Xing, Wu Xian-tao. Analysis of mass concentration variation feature of PM₁₀ and PM_{2,5} in air during heating period in Beijing City // Journal of Jiao zuo Institute of Technology. — 2004. — Vol. 23(6). — P. 487–490.
- 8 Wolff G.T. The scientific basis for a particulate matter standard // Air and Waste Management Association Magazine for Environmental Managers. — 1996. — October, 26–31.
- 9 Kaneyasu N., Ohta S., Muraio N. Seasonal variation in the chemical composition of atmospheric aerosols and gaseous species in Sapporo, Japan // Atmospheric Environment. — 1995. — Vol. 29. — P. 1559–1568; Kaneyasu N., Yoshikado H., Mizuno T., Sakamoto K., Soufuku M. Chemical forms and sources of extremely high nitrate and chloride in winter aerosol pollution in the Kanto Plain of Japan // Atmospheric Environment. — 1995. — Vol. 33. — P. 1745–1756.
- 10 Ohta S., Okita T. A chemical characterization of atmospheric aerosol in Sapporo // Atmospheric Environment. — 1990. — Vol. 24A. — P. 815–822.
- 11 Wen Tian-Xue, Wang Yue-Si, He Xin Xing. Case study of water-soluble Anionic Component of Aerosol in Taipei, China // Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences. — 2006. — Vol. 23(1). — P. 105–110.
- 12 Li Zi hua, Wu Jun. Winter fog droplet spectrum features in urban area of Chongqing // Journal of Nanjing Institute of Meteorology. — 1995. — Vol. 18(1). — P. 46–51.

Якунжан Турсун, Дилнур Талип, Абликим Абулиз, Аблиз Юмит, А.Б.Татеева,
Г.Ғ.Байкенова, Г.К.Құдайберген, А.Б.Ағабекова, К.К.Есенбаева

Қыс мезгіліндегі Үрімшедегі суда ерігіш PM₁₀ и PM_{2,5} иондық компоненттердің химиялық сипаттамасы

PM₁₀ мен PM_{2,5} аэрозольді сынамалар Үрімшедегі алты түрлі аймақтан 2007 жылдың желтоқсаны 2008 жылдың қаңтар айлары аралығында NL-20 каскадты импульспен жиналды. Суда ерігіш компонент зерттелді. Нәтижелер көрсеткендей, басты ионды компонент SO₄²⁻ екені анықталды, оның PM₁₀ мен PM_{2,5}-дегі мөлшері сәйкесінше 23,9%-дан 21,5%-ға дейін. PM₁₀ мен PM_{2,5}-те [NO₃⁻]/[SO₄²⁻]-нің төмен масса қатынасы табылды, бұны сульфқұрамды көмірдің кең қолданылуымен түсіндіруге болады.

Якунжан Турсун, Дилнур Талип, Абликим Абулиз, Аблиз Юмит, А.Б.Татеева,
Г.Г.Байкенова, Г.К.Кудайберген, А.Б.Агабекова, К.К.Есенбаева

Химическая характеристика водорастворимых ионных компонентов PM₁₀ и PM_{2,5} в Урумчи в зимнее время

Аэрозольные пробы PM₁₀ и PM_{2,5} собраны с каскадным импульсом NL-20 из шести разных участков Урумчи в период с декабря 2007 по январь 2008 г. Анализирован водорастворимый ионный компонент. Результаты показывают, что главный ионный компонент — SO₄²⁻ и его содержание в PM₁₀ и PM_{2,5} — от 23,9 до 21,5 % соответственно. В PM₁₀ и PM_{2,5} найдено низкое соотношение масс [NO₃⁻]/[SO₄²⁻] (главное значение от 0,32 к 0,27), что объясняется широким использованием сульфосодержащего угля.

УДК 546.22/24

К.Т.Рустембеков

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: rustembekov_kt@mail.ru)

Развитие творческих идей академика Е.А.Букетова в области химии халькогенов в КарГУ

Статья посвящена первому ректору Карагандинского государственного университета академику Национальной академии наук, доктору технических наук, профессору, лауреату Государственной премии СССР, члену Всемирной организации писателей, основателю Карагандинского государственного университета Евнею Арстановичу Букетову в честь 85-летия. Видный ученый-энциклопедист Е.А.Букетов был крупным специалистом в области химии и металлургии в бывшем СССР и за рубежом. Е.А.Букетов известен в научных кругах как основоположник казахстанской школы химии халькогенов и халькогенидов и основатель проблемной лаборатории по вышеназванной тематике.

Ключевые слова: Е.А.Букетов, халькогены, халькогениды, проблемная лаборатория, КарГУ.

Исполнилось 85 лет со дня рождения нашего незабвенного Учителя Евнея Арстановича Букетова, действительного члена национальной Академии наук, лауреата Государственной премии СССР, члена Всесоюзной писательской организации, руководителя Химико-металлургического института и Карагандинского государственного университета.

Организация, становление и начальный этап развития Карагандинского государственного университета, в том числе химического факультета, связаны с именем первого ректора, академика Е.А.Букетова — выдающегося ученого-энциклопедиста, крупного специалиста в области химии и металлургии, широко известного в бывшем СССР и за рубежом, талантливого писателя, глубоко интеллигентного человека, большого душевного обаяния и авторитета, славного сына казахского народа. Научное наследие Евнея Арстановича составляет более 400 работ, в том числе 9 монографий, более 100 изобретений и патентов, им возвращено шестьдесят учеников — кандидатов и докторов наук.

Являясь учениками Евнея Арстановича, мы занимались решением различных задач в области химии и металлургии. В те годы особенно бурно развивались исследования по сере, селену, теллуру, мышьяку. Мы делили себя на «мышьячников» и «селенщиков», на «гидриков» и «пириков», на химиков и металлургов, теоретиков и практиков, технологов и аналитиков. Евней Арстанович был един во всех этих лицах. Именно он объединил все эти достаточно самостоятельные направления в одно мощное, дав ему по-менделеевски глубокое имя **«Химия и технология халькогенов и халькогенидов»**. Евней Арстанович Букетов является основателем общепризнанной казахстанской школы исследований в области химии и технологии халькогенов и халькогенидов и одноименной проблемной лаборатории. Четыре всесоюзных и три международных совещания по этой проблематике проведены на базе Химико-металлургического института и Карагандинского государственного университета в Караганде, который избран постоянным местом их проведения. Председателем первых двух совещаний был сам Евней Арстанович.

Преподаватели и сотрудники химического факультета принимали активное участие на всех Всесоюзных, затем и Международных конференциях по химии и технологии халькогенов и халькогенидов. Ученики Е.А.Букетова в Карагандинском государственном университете продолжают начатые им исследования по целому спектру направлений. Наша задача заключается в подведении основных

результатов научно-исследовательских работ, касающихся в той или иной мере только данной тематики, в развитии творческих идей академика Е.А.Букетова в стенах КарГУ.

Е.А.Букетов был бессменным научным руководителем госбюджетной темы кафедры неорганической химии «Теоретические основы комплексной переработки минерального сырья». По данному направлению исследований подготовлены и защищены 9 кандидатских и 6 докторских диссертаций. За период с 1986 по 1996 гг. защитили кандидатские диссертации: *А.К.Баешова* (ныне д.т.н.) (1986 г., научные руководители: Е.А.Букетов, М.З.Угорец), *Ш.К.Амерханова* (ныне д.х.н.) (1990 г., научные руководители: М.Ж.Журинов, В.А.Миркин), *Т.Б.Бакеев* (1993 г., научный руководитель: М.Ш.Шарипов), *А.С.Исабаев* (1996 г., научный руководитель: М.И.Жамбеков); докторские диссертации: *В.Г.Шкодин* «Основы малоотходной переработки высококремнистого сырья цветной металлургии» по специальности «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» (1991 г.), *Г.В.Макаров* «Электрохимия меди и ее халькогенидов» по специальности «Электрохимия» (1992 г.); *М.Ш.Шарипов* «Гидрохимические превращения, реализуемые при участии ионов железа, алюминия и меди» по специальностям «Физическая химия» и «Неорганическая химия» (1995 г.).

Талантливым учеником Евнея Арстановича М.Ш.Шариповым опубликовано в соавторстве свыше 100 научных работ, в том числе получено 25 авторских свидетельств СССР, пять из которых реализованы на предприятиях металлургической и химической промышленности Казахстана и России. Основные научные труды М.Ш.Шарипова посвящены проблемам разработки теоретических и технологических основ селективного концентрирования и разделения цветных и редкоземельных металлов из многокомпонентных растворов; разработки вопросов переработки высококремнистого глиноземсодержащего редкоземельного сырья; создания высокоэффективных технологий очистки промышленных сточных вод от ртути. Под научным руководством М.Ш.Шарипова защитили кандидатские диссертации ряд аспирантов и соискателей.

Весомый вклад в развитие научных исследований в области химии халькогенов в университете внесли ученики Евнея Арстановича: *А.А.Кожаква*, *А.В.Емелина*, *М.И.Жамбеков*, *Т.А.Оралов*, *М.З.Угорец*, *В.П.Мальшев*, *Б.К.Касенов*, *З.Б.Сагиндыкова* и другие. В дальнейшем научные исследования в данной области науки велись в 3 направлениях: в научных группах *Ш.К.Амерхановой*, *М.И.Байкенова* с *Х.Б.Омаровым* и *К.Т.Рустембекова*.

Доктор химических наук, профессор *Ш.К.Амерханова* является учеником и продолжателем научного направления академика Е.А.Букетова по исследованию халькогенов и халькогенидов: физические, физико-химические и электрохимические свойства халькогенидов металлов; установление взаимосвязи между электрохимическими и термодинамическими характеристиками процессов, происходящих в гетерогенной системе «халькогенидный электрод – электролит»; использование их в качестве электродных датчиков при анализе сложных по составу растворов и исследовании процессов комплексообразования металлов и неметаллов с различными органическими лигандами.

В данном направлении *Ш.К.Амерхановой* опубликовано около 200 научных работ, 1 монография, получены 3 авторских свидетельства, 3 предпатента и 2 патента РК. Издана монография «Халькогениды металлов в потенциометрии. Теория, методика, практика», 2002 г. Под ее руководством (вместе с *А.С.Масалимовым*) защитила кандидатскую диссертацию *Д.С.Серикпаева* (2004 г.).

В 2005 г. *Ш.К.Амерханова* защитила докторскую диссертацию «Электрохимические и физико-химические свойства халькогенидов подгруппы меди и металлов первого переходного ряда» по специальности «Физическая химия». Результаты исследований внедрены в отделе охраны природы АО «МитталСтил Темиртау», на Балхашском горно-металлургическом комбинате, на комбинате Уралэлектромедь (Россия) и т.д.

В настоящее время активно ведутся исследования по разработке физико-химических основ процессов обогащения сульфидных руд отечественными флотореагентами; установлению критериев для селективного подбора флотореагентов; по разработке научных основ взаимодействия ионов металлов и неметаллов с различными органическими низкомолекулярными и высокомолекулярными лигандами с помощью халькогенидных электродов; синтезу водорастворимых полимерных пленок, модифицированных цветными, редкими и благородными металлами.

Под руководством д.х.н., профессора *М.И.Байкенова* и к.т.н. *Х.Б.Омарова* (ныне д.т.н.) защитили кандидатские диссертации: *З.Б.Абсат* (2004 г.) и *С.К.Алдабергенова* (2008 г.). Результаты этих исследований обобщены в докторской диссертации *Х.Б.Омарова* «Разработка физико-химических основ и способов вывода мышьяка в экологически безопасные формы из технологических растворов медного

производства» по специальности «Металлургия черных, цветных и редких металлов» (2009 г., научный консультант А.А.Жарменов).

Научным направлением д.т.н. Х.Б.Омарова является изучение очистки растворов медного электролита и утилизации вредных примесей. Данное направление, начало которому положил академик Е.А.Букетов, является актуальным, в связи с токсичными свойствами соединений мышьяка и сурьмы и вредным влиянием отходов медного электролита на окружающую среду.

Х.Б.Омаровым издано более 80 научных и научно-методических трудов, из них 1 монография, 1 учебное пособие, получено 8 авторских свидетельств.

Автор данной статьи тоже является непосредственным учеником и продолжателем фундаментального направления исследования по химии и технологии халькогенов и халькогенидов, основанного академиком Е.А.Букетовым. Цель научного направления — исследование физико-химических, термодинамических и электрохимических свойств халькогенов и их соединений в окислительно-восстановительных и обменных реакциях в водной среде; использование их для создания физико-химических основ гидрометаллургических щелочных методов переработки халькогенсодержащих материалов; создание теоретических основ направленного синтеза полиоксохалькогенит-(халькогенат)-ов *s-d*-элементов с ценными физико-химическими свойствами.

В данной области опубликовано более 160 научных работ, в том числе 1 монография, получено 8 авторских свидетельств, защищены докторская и кандидатские диссертации. Защитили кандидатские диссертации: М.С.Касымова (2002 г., научные руководители: М.К.Алдабергенов, К.Т.Рустембеков) и А.Т.Дюсекеева (2008 г., научные руководители: М.И.Бакеев, К.Т.Рустембеков).

В 2009 г. К.Т.Рустембеков защитил докторскую диссертацию на тему «Синтез, свойства неорганических соединений на основе халькогенов и их поведение в гидрохимических процессах» по специальности «Неорганическая химия» (научный консультант: В.П.Малышев).

По результатам исследования впервые синтезировано более 40 сложных оксосоединений селена и теллура, обладающих полупроводниковыми, сегнетоэлектрическими и радиолуминесцентными свойствами. Данные по термодинамическим свойствам 6-ти селенитов использованы в качестве рекомендованных значений в справочнике «Термические константы веществ», подготовленных в АН СССР — ВИНТИ и Институте высоких температур РАН (под ред. В.П.Глушко).

Проведены испытания технологических схем переработки халькогенсодержащих материалов на промышленных предприятиях Казахстана и Узбекистана с положительным эффектом.

В настоящее время ведутся исследования по прогнозированию и направленному синтезу новых полиоксо соединений селена и теллура с перспективными полифункциональными свойствами; установлению их рентгенографических, термодинамических, электрофизических, термолуминесцентных характеристик; выявлению взаимосвязи и зависимости «состав – строение – свойства» в ряду новых производных халькогенов.

Таким образом, на основании изложенного выше можно заключить, что в стенах КарГУ разрабатываются фундаментальные и прикладные исследования, ведутся технологические работы в области химии и технологии халькогенов и халькогенидов в продолжение развития творческих идей академика Е.А.Букетова.

Наши сегодняшние молодые кандидаты наук, образно говоря «внучатые ученики» Евнея Арстановича, имеют уже своих учеников, это означает, что имя Е.А.Букетова сохранилось в делах его учеников. Мы мысленно постоянно советуемся со своим Учителем, временами держим экзамен и отчитываемся: в дни 70-летнего юбилея Евнея Арстановича защитил докторскую диссертацию М.Ш.Шарипов, Ш.К.Амерханова защитила докторскую накануне его 80-летия, а Х.Б.Омаров и К.Т.Рустембеков — в канун нынешнего юбилея академика Е.А.Букетова.

По словам профессора В.П.Малышева: «Научная биография Евнея Арстановича — это шаги из настоящего в будущее широкой и легкой поступью Командора и Пророка». Евней Арстанович Букетов олицетворял собою казахстанскую науку, и таким он остался в нашей памяти. Рядом с университетом, который носит имя Е.А.Букетова, стоит памятник академику, который задумчивым взором встречает молодое поколение.

Осуществляется мечта Евнея Арстановича: «Я не знаю, что будет после меня, но если хоть одно зерно, посеянное мной, даст плоды, я буду считать себя счастливым человеком».

Как никто другой, наш Учитель понимал неповторимость, драгоценную единственность каждого из нас, которую нужно раскрывать и оберегать вопреки, быть может, нашим же сиюминутным увле-

чениям и желаниям. И как никто другой Е.А.Букетов заслужил искреннюю любовь и память всех, кто долго или недолго был рядом с ним.

К.Т.Рүстембеков

ҚарМУ-дегі халькогендер химиясы саласындағы академик Е.А.Бөкетовтың шығармашылық ойларының дамуы

Мақала Ұлттық ғылым академиясының академигі, техника ғылымдарының докторы, профессор, КСРО Мемлекеттік сыйлығының лауреаты, Бүкілодақтық жазушылар ұйымының мүшесі, Қарағанды мемлекеттік университетінің негізін қалаушы және тұңғыш ректоры Евней Арыстанұлы Бөкетовтың туғанына 85 жыл толуына арналған. Аса көрнекті энциклопедист-ғалым академик Е.А.Бөкетов химия және металлургия саласындағы бұрынғы КСРО және шет елдерге кең танымал ірі маман болатын. Е.А.Бөкетов ғылыми жұртшылыққа белгілі халькогендер және халькогенидтер химиясы мен технологиясы саласындағы зерттеулердің қазақстандық мектебінің және аттас проблемалық зертхананың негізін қалаушы болып табылады. Жұмыста академик Е.А.Бөкетовтың халькогендер химиясы саласындағы творчестволық идеяларының, қазір оның есіміндегі Қарағанды мемлекеттік университетінде даму жолдары баяндалады.

K.T.Rustembekov

Development of creative ideas of academician E.A.Buketov in the field of chemistry of chalcogens in Karaganda State University

The article is devoted to 85th anniversary of academician of National Academy of Sciences, the doctor of technical sciences', professor, the Soviet Union's State Prize winner, the member of All-Union's organization of writers, the founder and the first head of Karaganda State University Evnei Arystanovich Buketov. Outstanding scientist, academician E.A.Buketov was a famous specialist in the field of chemistry and metallurgy; he was well-known in the former Soviet Union and abroad. E.A.Buketov is the founder of universally recognized kazakhstani school of research in the field of chemistry and technology of chalcogens and chalcogenydes and problematic laboratory of the same name. In this work the ways of development of creative ideas of academician E.A.Buketov in the field of chemistry of chalcogens in Karaganda State University which nowadays has his name, are shown.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ablikim Abuliz — College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang.

Abliz Yimit — College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang.

Agabekova Aktolkyn Bekarysova — Student of fourth course, Faculty of chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Aldabergenova Saule Kidirbaevna — Candidate of chemical science, the Senior teacher of Chair of inorganic and technical chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: aldsau@mail.ru.

Ali Syed Imran — postdoc of Eindhoven University of Technology.

Amerkhanova S.K. — DrSc, Professor, Buketov Karaganda State University, Chemical Department, e-mail: amerkhanova_sh@mail.ru.

Baikenova Gulzhan Gulsievna — DrSc, Professor, Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: murzabek_b@mail.ru.

Bakbardina Olga Vladimirovna — DrSc, Professor, The pro-rector till the tutor to job of the Karaganda State Technical University, d.ch.s. E-mail: bakbardina@yandex.ru.

Belgibaeva D.S. — Cand. of Chem. Sc., Buketov Karaganda State University, Chemical Department.

Borissenko Alexander — Doctor of Chemistry, professor, ABSalut ecology LLC, Director, Karaganda, e-mail: absalut@absolutecology.com

Burkeev Meiram Zhunusovich — Doctor of chemical sciences', professor, prorector on research work of Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Dauletkaliev Svetlana Serikovna — graduate student, The West of Kazakhstan State University by M.Utemisova, Ural'sk.

Dilnur Talip — College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang.

Esenbaeva Kyzgaldak Kuralovna — engineer of chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.

Eskaliev A.S. — The scientific secretary of the East Kazakhstan State University named after E.Amanzholov, Ust-Kamenogorsk.

Gazaliev Arstan Maulenovich — Rector of the Karaganda State Technical University, Academician, d.ch.s.

Ibrayev Marat Kirimбайевич — The professor of faculty of industrial ecology and chemistry faculty of the Karaganda State Technical University, d.ch.s., e-mail: mlkibr@mail.ru.

Issabayeva Meruert Berdeshevna — The senior lecturer of industrial ecology and chemistry faculty of the Karaganda State Technical University, c.ch.s., e-mail: mlkibr@mail.ru

Karimova Aliya Bolatovna — Candidate of chemical science, associate professor of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: ald_sau@mail.ru.

Kasenov Bulat Kunurovich — the deputy of the director of Research Production Holding «Phytochemistry», the chief of the laboratory «Physicochemical methods of investigation», the doctor of chemistry sciences', professor, e-mail: aseki_k@mail.ru.

Kezdikbayeva Assel Taupykovna — the teacher of the chair of inorganic and technical chemistry. University named after E.A.Buketov, e-mail: aseki_k@mail.ru.

Khalikova Zuhra Salavatovna — Candidate of chemical science, Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: aldsau@mail.ru.

- Kochegina Elena Vyacheslavovna** — Science assistant of dean, engineer of chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: aldsau@mail.ru.
- Kokibasova Gulmira Tolepbergenovna** — c.c.s., senior lecturer, Karaganda State University named after E.A.Buketov, faculty of chemistry, no-organic and technical chemistry department.
- Kuanysheva Galina Safagazievna** — doctor of the chemical sciences, professor al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Kudaibergen Gulshahar Kudaibergenovna** — student of fourth course, faculty of chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Makenbaeva Meruert Kaiyrbekovna** — student of fourth course, faculty of chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: a_zhazira_krg@mail.ru.
- Matayev Mukhametkali Musagalievich** — the chief of the chair of chemistry of Kazakh women's pedagogical University, Almaty, the candidate of chemistry sciences', docent. E-mail: aseki_k@mail.ru
- Muratbekova A.A.** — Candidate of chemical science, the senior teacher of chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Niyazbekova Aktoty Bolatovna** — candidate of the chemical sciences, assistant professor The West of Kazakhstan State University by M.Utemisova, Ural'sk.
- Nurkina Z.S.** — Candidate of technical science Eurasian National University named after L.N.Gumilev, Astana, e-mail: zulfiyans@rambler.ru
- Omarov Hylysh Beisenovich** — Doctor of technical science, the associate professor of chair of chemical technology and ecology; Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: aldsau@mail.ru.
- Orazbekova M.S.** — student of fourth course, faculty of chemistry, Karaganda State University named after E.A.Buketov.
- Pustolaikina Irina Anatoljevna** — Senior lecturer of physical and analytical chemistry department, The Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: irinamorozo@mail.ru.
- Rahimzhanova Nazym Zhanbirbaevna** — Candidate of chemical science, the senior teacher of chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: aldsau@mail.ru.
- Rustembekow Kenzhebek Tusupovich** — Doctor of chemical science, the associate professor of chair inorganic and technical chemistry, e-mail: rustembekov_kt@mail.ru.
- Sahatova Gulnara Saikeshewna** — c.t.s. KazNTU named after K.I.Satpaev, Almaty, e-mail: aliev_n_50@mail.ru.
- Shambilova Gulbarshin** — Candidate of chemical science, professor, Atyrau State University named after Dosmuhamedov, e-mail: shambilova_gulba@mail.ru.
- Tateeva Alma Baimaganbetovna** — Candidate of chemical science, the senior teacher of chair of chemical technology and ecology, Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: t.alma_61@mail.ru.
- Tatibaeva M.S.** — Student Buketov Karaganda State University, Chemical Department.
- Tazhbayev Erkeblan Muratovich** — doctor of chemical sciences', professor, the dean of chemical department of Karaganda State University named after E.A.Buketov, e-mail: tazhbaev@mail.ru.
- Tazhimbetova N.Z.** — Undergraduate, Buketov Karaganda State University, Chemical Department.
- Van Herk Alex** — Doctor, Professor of Eindhoven University of Technology, Holland.
- Vince E.S.** — ABSalut ecology LLC, engineer. E-mail: absalut@absolutecology.com.
- Yakunjan Tursun** — College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang.
- Zhapparova Lyazzat Zhanybekovna** — PhD doctorante of Karaganda State University named after E.A.Buketov.