ҚАРАҒАНДЫ УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ

ВЕСТНИК
КАРАГАНДИНСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 2(66)/2012
Серия ХИМИЯ

Сәуір–мамыр–маусым
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады

Апрель–май–июнь
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

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

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

Зам. главного редактора Х.Б.Омаров, д-р техн. наук
Ответственный секретарь Г.Ю.Аманбаева, д-р филол. наук

Сериының редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

М.И.Байкенов, 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.Малышев, 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. Сайт: http://www.ksu.kz

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

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 26.06.2012 ж. қол қойылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 7,25 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 782.

Подписано в печать 26.06.2012 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 7,25 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 782.

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

© Карагандинский государственный университет, 2012

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

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Кенжетаева С.О., Кенжетаев Р.Р., Сәрсенбаева А.Ш. Анестезиннің кейбір жаңа түрленулері 4

Бақибаев А.А., Троян А.А., Мананкова А.А., Медведев Д.М., Шибаева А.К. Биоүйлесімді имплантаттарда қолданылатын полисүт қышқылының реттелетін синтез шарттарын зерттеу 8

Беспаева А.М., Тулеуов Б.И., Хабдолда Г., Тұрмұхамбетов А.А., Тулеуова Б.К., Исайынова Л.А., Қуатбаев О.У., Әдекенов С.М. Өсімдіктерде 20-гидроксиэкдизонның және аналогтарының таралуы 12

Сәлкеева Л.Қ., Шибаева А.К., Минаева Е.В., Тұқпанова Ж.Б., Мұратбекова А.А., Сәлкеева А.Қ. 2-Аминотиазол қатарының фосфорорганикалық комплексондарының мыс (II) және қорғасын (II) иондарымен комплексті қосылыстары 16

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Машенцева А.А., Здоровец М.В., Әубәкіров Б.Н., Русакова А.В., Горин Е.Г. 3d-наноқұрылымдарының bottom-up синтезі үшін тректік технологияларды қолдану 23

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Копылов Н.И. Ауыр түсті металдар металлургиясында күшән құрамды қалдықтардың мәселелері және оларды минимумге жеткізу 31

Өскембеков И.М., Шәріпова З.М., Бектұрғанов Н.С. Күрделі құрамында оттек бар қосулардың құрастыру энтальпияның оксид инкременттері 35

Ерғалиева Э.М., Корольков И.В., Шәріпова З.М., Губенко М.А. Жоғары оқу орындарында тестілік бақылау түрін қолданудың кейбір мәселелері туралы 39

Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Әбсат З.Б., Кочегина Е.В. Қорғасын оксидімен висмутты тұндыру процесінің кинетикалық аспектілері . 43

Рүстембеков К.Т. Академик Е.А.Бөкетов және ҚарМУ-дегі бейорганикалық химия 47

ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ

Ма Фэн Юнь, Татеева А.Б., Байкенов М.И., Гудун К.А. Псевдогомогенді каталитикалық

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Кенжетаева С.О., Кенжетаев Р.Р., Сарсенбаева А.Ш. Некоторые новые модификации анестезина 4

Бакибаев А.А., Троян А.А., Мананкова А.А., Медведев Д.М., Шибаева А.К. Исследование условий регулируемого синтеза полимолочной кислоты, используемой в биосовместимых имплантатах 8

Беспаева А.М., Тулеуов Б.И., Хабдолда Г., Турмухамбетов А.А., Тулеуова Б.К., Исайынова Л.А., Куатбаев О.У., Адекенов С.М. Распространение 20-гидроксиэкдизона и его аналогов в растениях 12

Салькеева Л.К., Шибаева А.К., Минаева Е.В., Тукпанова Ж.Б., Муратбекова А.А., Салькеева А.К. Комплексы ионов меди (II) и свинца (II) с фосфорорганическими комплексонами ряда 2-аминотиазола 16

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Машенцева А.А., Здоровец М.В., Аубакиров Б.Н., Русакова А.В., Горин Е.Г. Применение трековых технологий для bottom-up синтеза 3d-наноструктур 23

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Копылов Н.И. Проблема мышьяксодержащих отвалов металлургии тяжёлых цветных металлов и их минимизация 31

Оскембеков И.М., Шарипова З.М., Бектурганов Н.С. Оксидные инкременты стандартной энтальпии образования сложных кислородсодержащих соединений 35

Ергалиева Э.М., Корольков И.В., Шарипова З.М., Губенко М.А. О некоторых проблемах применения тестовой формы контроля в высших учебных заведениях 39

Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Абсат З.Б., Кочегина Е.В. Кинетические аспекты процесса осаждения висмута оксидом свинца 43

Рустембеков К.Т. Академик Е.А.Букетов и неорганическая химия в КарГУ 47

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ

Ма Фэн Юнь, Татеева А.Б., Байкенов М.И., Гудун К.А. Каталитическая гидрогенизация

қоспа қатысында антрацен мен дифенилдің каталитикалық гидрогенизациясы 50

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР..... 55

антрацена и дифенила в присутствии псевдогомогенной каталитической добавки 50

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... 55

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ӘОЖ 547.74 + 541.26.18

Анестезиннің кейбір жаңа түрленулері

Some new modifications of anesthesin

Кенжетаева С.О.[1], Кенжетаев Р.Р.[2], Сәрсенбаева А.Ш.[1]

[1]*Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;*
[2]*«Болашақ» Қарағанды университеті (E-mail: kenzhetaeva58@mail.ru)*

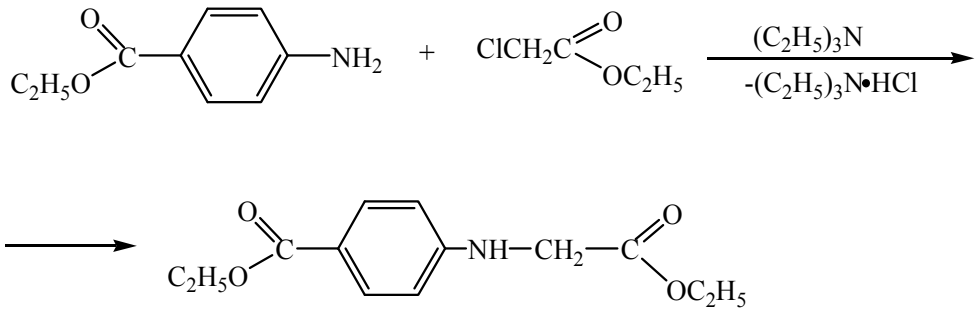
В статье описаны некоторые химические модификации анальгезирующего препарата анестезина. Взаимодействием анестезина с этилмонохлорацетатом синтезировано новое N-алкильное производное. Его последующим кислотным гидролизом получена новая двухосновная кислота и исследованы ее комплексообразующие свойства. Состав полученного комплекса изучается. По свободной аминогруппе анестезина проведена реакция с сероуглеродом. В результате реакции алкилирования и ацилирования полученной соли синтезированы новые производные.

Some chemical modifications of analgesic preparation Anesthesin were described in the article. New N-alkyl derivative was synthesized by interaction of Anesthesin with ethylmonochloracetate. New diacid was obtained by following hydrolysis of this derivative, diacid complexing properties were investigated. Composition of complex obtained is studied. Reaction of free group of Anesthesin with carbon disulfide was carried out. New derivatives were synthesized as a result of reaction alkylation and acylation of salt obtained.

Анестезиннің 100 жылдан астам өмір сүріп келе жатқанына қарамастан (1890 жылы синтезделген), осы уақытқа дейін оның жеке өзін де, басқа дәрілік заттармен қосып та кеңінен қолданып келеді. Осы күндері құрамында анестезин бар жаңа аэрозолды «Ампровизоль» атты дәрі ұсынылған болатын. Суда нашар еруіне байланысты бұл дәріні хирургиялық операцияларда жансыздандыру үшін қолданбайды екен. Қышыну, қабыну белгілері бар тері аурулары кезінде, сондай-ақ жарақатты және жаралы беттерді жансыздандыру үшін май, септе заттары және басқа да дәрілік заттар түрінде кеңінен қолданылады. 5–10 % май немесе септе түріндегілерін және дайын дәрілік препараттарын (меновазин, ампровизоль және т.б.) қолданылады. Тік ішек аурулары кезінде (жарық, қышыну, геморрой) құрамында анестезині бар шамдарды ұсынады. Соңғы жылдары жансыздандыратын препараттардың түрлері көбейді. Бұл препараттар тобы әр түрлі медициналық тәжірибеде, соның ішінде гастроэнтерологияда, пульмонологияда және т.б. медицина салаларында кеңінен қолданылады [1].

Анестезин және оның туындыларына деген қызығушылық (бұрыннан белгілі және жақсы зерттелгендеріне қарамастан) жылдан жылға өсу үстінде, себебі ол уыттылығының аздығынан, үлкен терапевтік әсерінен және медицинаның әр түрлі аумақтарында қолдануға мүмкіндік беретін қосымша бағалы фармакологиялық қасиеттерінің арқасында әлі күнге дейін кеңінен қолданылып келеді.

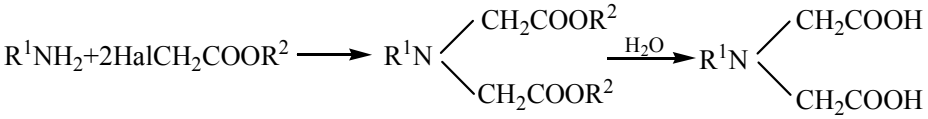
Зерттеуіміздің мақсаты — анестезиннің кейбір химиялық модификациясын жүргізу және алынған өнімнің пайдалы қасиеттерін іздестіру. Зерттеуіміздің алғашқы сатысында біз анестезиннің монохлорсірке қышқылының этилді эфирімен реакциясын жүргіздік. Реакция нәтижесінде болжағанымыздай, анестезиннің амин тобы бойынша этилацетат қалдығына орынбасылған функционалды туындысын алдық.



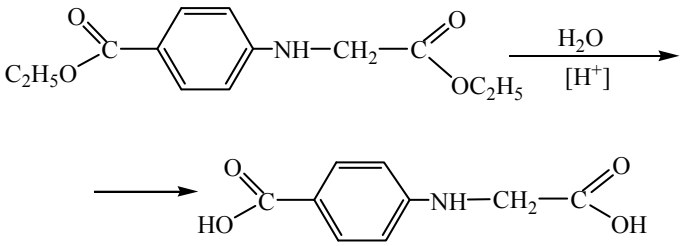
Реакцияны бөлінген хлорсутекті байланыстыру үшін үшэтиламиннің қатысында жүргіздік. Бұл реакцияны жүргізуіміздің себебі молекуланың екі шетінде екі бос карбоксил тобы бар қосылыс алу мақсаты болды. Мұндай қосылыстар потенциалды комплекстүзгіш қасиетке ие болуы мүмкін. Әдебиеттегі комплексондар мен металл комплексонаттарының синтезделуі және қолданылуы туралы материалдарды талдау мұндай қосылыстардың маңыздылығын және қолдану салаларының кең екенін көрсетті.

Ғылым мен техниканың бірқатар мәселелерін шешу үшін соңғы жылдар бойы комплексондар мен металл комплексонаттары көп қолданыс тауып жүр [2]. Мысалы, өсімдік ағзасына микроэлементтерді енгізу үшін металл комплексонаттары табысты қолдануда, себебі олардың улылығы төмен, зиянсыз, суда жақсы ериді, жоғары тұрақтылыққа ие және топырақтағы микроорганизмдердің бұзылуына ұшырамайды. Комплексондар металдың белсенді иондарын байланыстыру қабілетіне сәйкес тағам өнімдерін алуда және сақтау барысында олар бұзылмас үшін қолданылады.

Комплексондар синтезіндегі жаңа мүмкіншіліктер галогеналкилкарбон қышқылдарының орнына сәйкес эфирлерді пайдалануға мүмкіндік береді. Бұл реакцияны сулы емес ортада сілтісіз жүргізуге мүмкіндік береді. Осы кезде алынған комплексондардың этерификацияланған туындыларын сабындану арқылы сәйкесті комплексондарға айналдырады [3]:

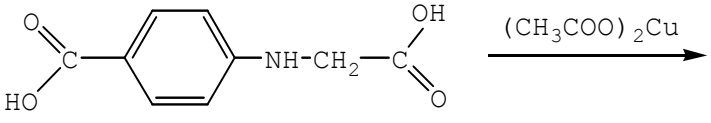


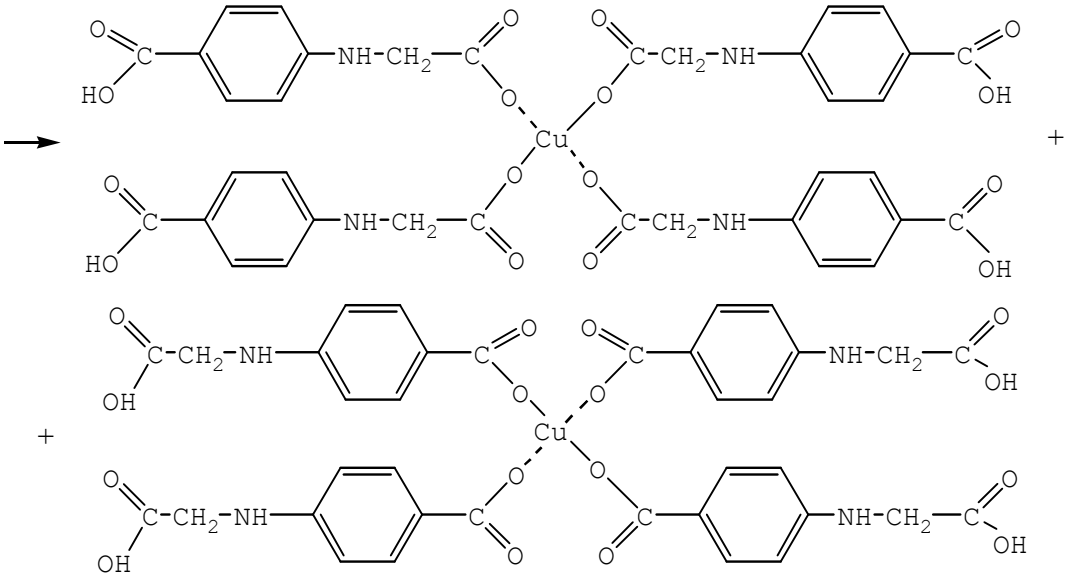
Синтездеген қосылысымыздың құрамында екі күрделіэфирлік топтар болғандықтан, біз тұз қышқылының әрекетімен оның қышқылдық гидролизін жүргіздік және нәтижесінде *n*-карбоксифениламинсірке қышқылын синтездедік:



Қосылыстың құрылысын ИҚ-спектроскопия көмегімен дәлелдедік. Спектрінде карбоксил тобына, бензол сақинасына және амин тобына сәйкес жолақтар бар. Осы қосылыстың комплекстүзгіш қасиетін зерттеу мақсатымен, біз оның мыс ацетатымен әрекеттесу реакциясын жүргіздік. Бастапқы заттарды эквимольді мөлшерде алдық. Реакцияны сулы-спиртті ерітіндіде бірнеше сағат бойы қайнату арқылы іске асырдық. Алынған қосылысымыз жасыл түсті, балқу температурасы өте жоғары кристалдық зат болып шықты. Құрылысын ИҚ-спектрдің көмегімен болжадық.

Бастапқы затымыздың құрамында екі карбоксил тобы болғандықтан, комплекстің түзілуі екі топ бойынша да жүруі мүмкін. Сондықтан біз келесі құрылымдардың түзілуін болжадық:

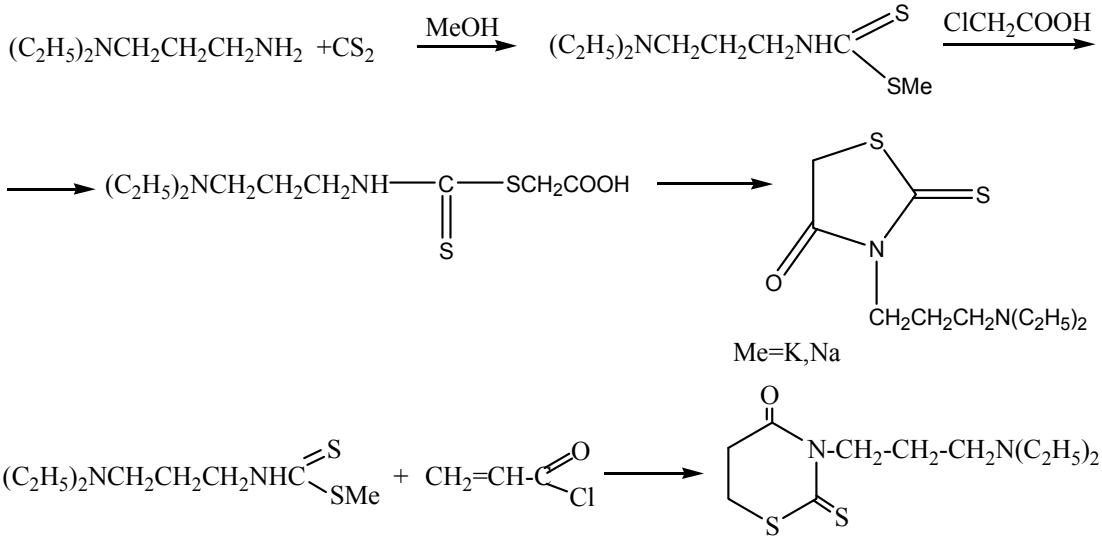




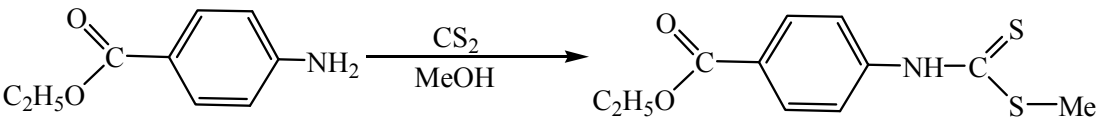
Комплекстердің құрамын зерттеу жұмыстары жүргізілуде.

Дитиокарбамин қышқылдарының эфирлері ішінде ауыл шаруашылығында қолданылатын фунгицидтік, инсектицидтік және гербицидтік белсенді заттардың бар екендігі белгілі. Медицинада тиокарбамин қышқылдарының туындылары гиполипидемиялық, гипотензивтік белсенді және грибокқа қарсы әрекет ететін қасиеттерге ие заттар ретінде қолданылады. Сонымен қатар бірқатар дитиокарбаматтардың ағзадағы азот оксидінің эндогенді лиганда — L-аргининді жолмен тотықтыру синтезіне жауапты белсенді ингибитор ретінде қолданылатыны анықталды.

Бұрынғы зерттеулер барысында диэтиламинопропил негізіндегі дитиокарбамин қышқылының тұздарының карбон қышқылының хлорангидридтерімен әрекеттесуі арқылы бес- және алтымүшелі гетероциклдер — роданиндер және пропироданиндер алынған [4]:

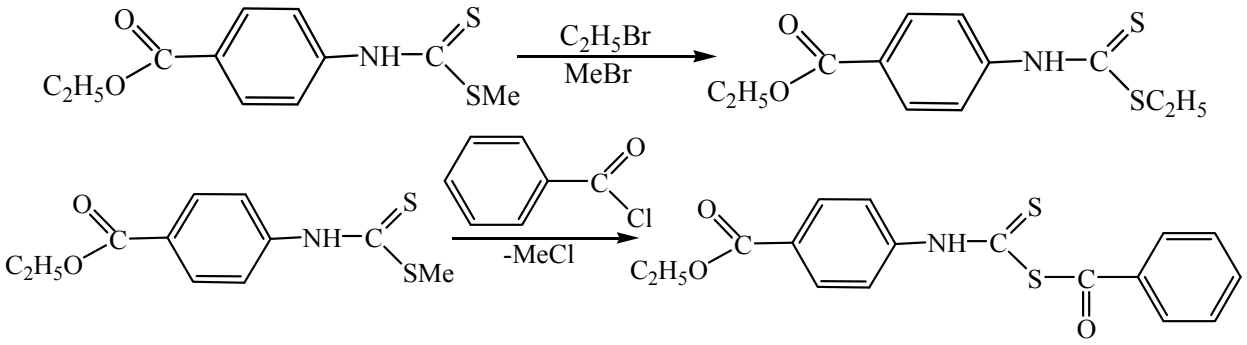


Анестезин молекуласында бос біріншілік амин тобы болғандықтан, біз оның күкірткөміртекпен реакциясын зерттедік. Реакцияны калий гидроксидінің сулы-спиртті ерітіндісінде жүргіздік және әрекеттесудің нәтижесінде өзіне сәйкес дитиокарбаматтық тұзын алдық.



Алынған қосылыстың ИҚ спектрінде келесі жолақтар байқалады: 1050–1075, 1230–1270 және 1440 $см^{-1}$ (N–C=S тобы); 1490 $см^{-1}$ (бензол сақинасы) және 1690–1710 $см^{-1}$ (C=O).

Осы тұздың химиялық өзгерістерін зерттеу мақсатымен біз оның алкилдену және ацилдену реакцияларын жүргіздік. Алкилдеуші реагент ретінде біз бромэтанды қолдандық, ал ацилдеуші реагент ретінде — бензоилхлоридті. Реакция нәтижесінде анестезин негізінде алынған дитиокарбамин қышқылы тұзының алкилденген және ацилденген туындылары синтезделді:



Барлық жағдайларда реакцияның жүруін жұқақабатты хроматография әдісімен бақылап отырдық.

Эксперименттік бөлім

Анестезиннің монохлорсірке қышқылының этилді эфирімен реакциясы (1). Үшмойынды колбаға 2 г (0,015 моль) анестезиннің 20 мл бензолдағы және 1,2 мл триэтиламиндегі ертіндісіне араластыра отырып, тамшылатқыш арқылы монохлорсірке қышқылының этилді эфирін қосып, 1 сағ араластырады. Түзілген тұнбаны сүзеді және кептіреді, еріткішті айдайды. Өнімнің шығымы 84 %, балқу температурасы $T_{б.}$ = 147–149 ºС.

Қышқылдық гидролиз. Араластырғышы және кері салқындатқышы бар, 1 л-лік көлемді колбаға (1) қосылысты (12,6 г 0,56 моль) және 60 мл 6 н. HCl араластырады. Қайнау температурасы 147–149 ºС/10 сын. бағ. мм эфирінің сабынануы сумен жартылай сұйытылған қанықкан тұз қышқылымен дәнекерленген түтіктерде қоспаны 100–120 ºС-қа дейін қыздырып, 7 сағ бойы жүргізілді. Сосын кері салқындатқышты тікелей салқындатқышқа ауыстырып және тұз қышқылын айыру мақсатымен, яғни дистилляттың pH = 5–6 тең болғанға дейін, көп мөлшерде 800 мл дистилденген су қосып, қоспаны төмен қысымда айдаймыз. (2)-қосылыстың шығымы 72,54 %, балқу температурасы $T_{б.}$ = 237–239 ºС.

(2)-қосылыстың мыс (II) ацетатымен әрекеттесуі: Кері салқындатқышы бар 100 мл колбаға жеке алдын ала дайындалған 10 мл сулы-спиртті ерітіндіде 1,04 г екінегізді карбон қышқылын ерітеміз және оған дәл сол көлемдегі сулы-спиртті ерітіндіде 0,97 г мыс ацетатын ерітіп, екі ерітіндіні сол колбаға құяды. Және оны бір тәуліктей құм моншасында қыздырады. Бөлінген қосылысты сүзіп алады. Өнімнің шығымы 85,6 %, балқу температурасы $T_{б.}$ = 298–300 ºС.

Анестезиннің күкірткөміртекпен әрекеттесуі: Үшмойынды колбаға 2,6 г (0,02 моль) анестезин және 1,12 г калий гидроксидінің 30 мл спирттегі және 3 мл судағы ерітіндісін құйып, араластырады. Бөлме температурасында 1,52 г (0,02 моль) күкірткөміртектің 2 мл спирттегі ерітіндісін тамшылатқыш құйғыш арқылы қосады. Реакциялық қоспаны бөлме температурасында 3–4 сағ араластырады. Түзілген тұнбаны сүзеді және кептіреді. Шығымы 85,2 %, балқу температурасы $T_{б.}$ = 114–116 ºС.

References

1. *Sulianov M.A., Yerbasova A.A.* Pharmacology. — Almaty, 2008. — P. 104–106.
2. *Dyatlova N.M.* Complexons and complexonates of metals. — M.: Chimiya, 1988. — P. 544.
3. *Tolstikov A.G., Karpyshev N.N. et al.* Complexons and complexonates of metals // Journal of Org. Chem. — 2001. — Vol. 37. — P. 193.
4. *Kenzhetaeva S.O.* Novel N-substituted derivatives of rhodanine // Bulletin of Karaganda State University. Chem. Series. — 2009. — № 4(56). — P. 102–106.

УДК 54-126

Исследование условий регулируемого синтеза полимолочной кислоты, используемой в биосовместимых имплантатах

Investigation of the conditions of the controlled synthesis of polylactic acid used in biocompatible implants

Бакибаев А.А.[1], Троян А.А.[1], Мананкова А.А.[1], Медведев Д.М.[1], Шибаева А.К.[2]

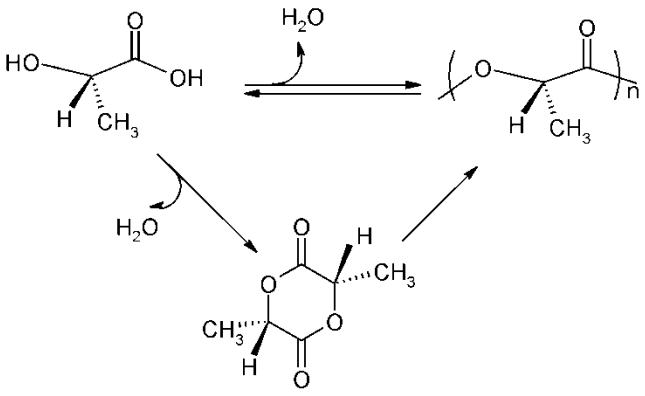
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия (E-mail: aatroyan@yandex.ru);
[2]Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

Соңғы он жылдықта хирургия, трансплантология және фармакологияда полимерлік биоматериалдарды қолдану аймағын әзірлеу өте қарқынды түрде жүргізілді. Биополимерлер биоыдырауға және биологиялық үйлесімді қабілетке ие болады, сондықтан, жасанды полимерлерге қарағанда, оларды қолдану артықшылығы бар, ал кейбір жағдайлар қатарында тіпті алмастырылмайтын болып табылады. Мақалада биоүйлесімді имплантаттар үшін қолайлы компонент алу мақсатымен полисүт қышқылының лактидқа сүйене немесе тікелей сүт қышқылынан синтездеу шарттары зерттелді.

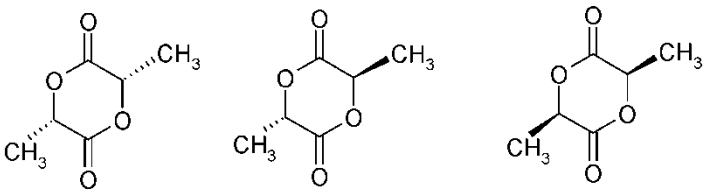
In recent decades workings out in the field of polymeric biomaterials in surgery, transplantation and pharmacology are being developed very intensively. Biopolymers have the potential for biodegradation and biocompatibility, therefore, their use is preferable, and in some cases even it is indispensable with respect to synthetic polymers. In this paper we studied the conditions of polylactic acid synthesis, based on lactide, or directly from the lactic acid in order to obtain a suitable component for biocompatible implants.

Одним из наиболее распространенных и перспективных синтетических биоразлагаемых полимеров является полимолочная кислота (ПМК, PLA, полилактид), синтезируемая из мономеров путем микробиологической переработки растительного сырья (ферментативным брожением декстрозы сахара или мальтозы, сусла зерна или картофеля) [1]. ПМК представляет собой бесцветный термопластичный полимер, характеризующийся прозрачностью и высоким глянцем, что позволяет использовать ее при изготовлении жесткой упаковки для пищевых продуктов, подносов, тарелок, имплантатов для медицины. Полилактид опробован также в качестве полимера для получения волокон, пленок, связующего полимера для целлюлозных нетканых материалов [2, 3]. Кроме того, он достаточно легко разлагается в компосте и под действием морских микроорганизмов, что делает перспективным его использование для улучшения экологической составляющей.

В настоящее время для получения полилактида используют следующие способы: поликонденсация молочной кислоты и полимеризация лактида — циклического димера молочной кислоты [4]:



Лактид существует в виде оптически активных L- и D-форм и неактивного рацемата и может полимеризоваться с образованием высокомолекулярных полимеров:



L-лактид D, L-лактид D-лактид

Однако высокомолекулярные полилактиды, полученные из оптически неактивных или оптически малоактивных лактидов, вследствие случайной ориентации заместителей в цепи не обнаруживают кристалличности. Они отличаются высокой растворимостью в различных органических растворителях, низкой температурой плавления, хорошей термопластичностью и не используются для получения волокон. Изготовление высокомолекулярных волокнообразующих полилактидов возможно лишь из оптически активных мономеров.

Поликонденсацией молочной кислоты можно синтезировать только низкомолекулярный полилактид, так как в процессе выделяется побочный продукт — вода, поэтому растущая полимерная цепь разрушается. Полученный низкомолекулярный полилактид возможно деполимеризовать до лактида. Для получения высокомолекулярного полилактида в качестве сырья используют изомеры лактида, которые подвергают высокотемпературной полимеризации с использованием различных катализаторов.

В основе второго способа лежит получение дилактида, а затем его полимеризация. Первичная стадия синтеза включает получение предконденсата, который затем термически деполимеризуется до дилактида. Полимеризация дилактида происходит с раскрытием цикла, и образующийся линейный полилактид содержит примерно 5 % непрореагировавшего мономера.

Экспериментальная часть

Для определения среднечисловой молекулярной массы криоскопическим методом использовали термометр лабораторный ЛТ-300, состоящий из пластикового корпуса электронного блока термометра, разъема датчика температуры, датчика температуры, жидкокристаллического индикатора, разъема для подключения к компьютеру посредством кабеля связи. Работа термометра основана на измерении электрического сопротивления щупа датчика и последующего преобразования его в значение температуры. В качестве растворителя использовали нафталин.

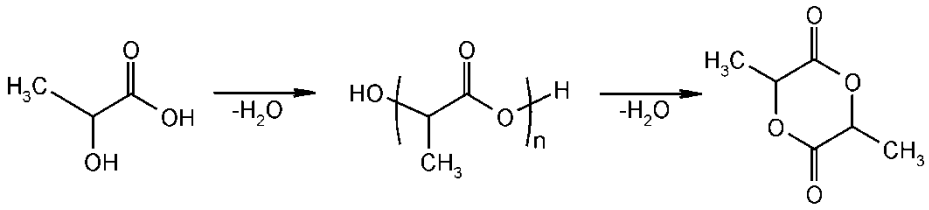
ЯМР ^{1}H-спектры регистрировали на спектрофотометре «AVANCE AV 300» фирмы «Bruker» при рабочей частоте 300 МГц и температуре 25 ºС. В качестве внутреннего стандарта использовали гексаметилдисилоксан.

Синтез полимолочной кислоты прямой поликонденсацией молочной кислоты проводили в среде азеотропирующего растворителя, в качестве которого использовали толуол. В стеклянный реактор, снабженный мешалкой, насадкой Дина-Страка, термометром, загружали 80 %-ный раствор молочной кислоты (плотность 1,185 г/см^3 при 20 °С) и первоначально удаляли присутствующую воду. Далее загружали 1 % хлорида олова или октоата олова и при температуре 130…150 ºС осуществляли поликонденсацию до прекращения выделения реакционной воды. После отделения легколетучих компонентов получили стеклообразный продукт светло-желтого цвета, в результате перекристаллизации которого выделили светло-бежевый порошок. Молекулярные массы образцов полилактида, полученного в присутствии различных катализаторов, составили:

Катализатор	ММ, у.е.
Хлорид олова	690
Октоат олова	500

Поликонденсация молочной кислоты с использованием таких катализаторов, как хлорид и октоат олова позволяет получить только низкомолекулярную полимолочную кислоту.

Одним из способов получения высокомолекулярной полимолочной кислоты является полимеризация с использованием в качестве исходного сырья циклического эфира молочной кислоты — лактида [5].



Получение лактида осуществляли в две стадии. На первой стадии производили отгонку воды из раствора молочной кислоты при нагреве смеси до температуры 110–125 ºС при нормальном давлении. При этом вода легко отгоняется, до получения 90–95 %-ного раствора молочной кислоты. Дальнейшая отгонка растворной воды затруднена, поэтому для ее удаления применяли вакуум 30 мм рт. ст. При этом в приемнике конденсируется светло-желтый продукт. С целью очистки полученного лактида-сырца его перекристаллизовывали из толуола и получали белые кристаллы с температурой плавления 94,5 ºС. Оценку чистоты полученного лактида осуществляли с помощью ЯМР ^{1}Н-спектроскопии. На рисунке 1 представлен ЯМР ^{1}Н-спектр лактида, на котором присутствуют две группы сигналов: дублет 1,60 и 1,62 м.д. (CH_3), квартет 5,02–5,09 м.д. (CH), что свидетельствует об отсутствии посторонних примесей. Полученный таким образом перекристаллизованный и высушенный лактид в дальнейшем использовали в качестве исходного продукта при получении полимолочной кислоты.

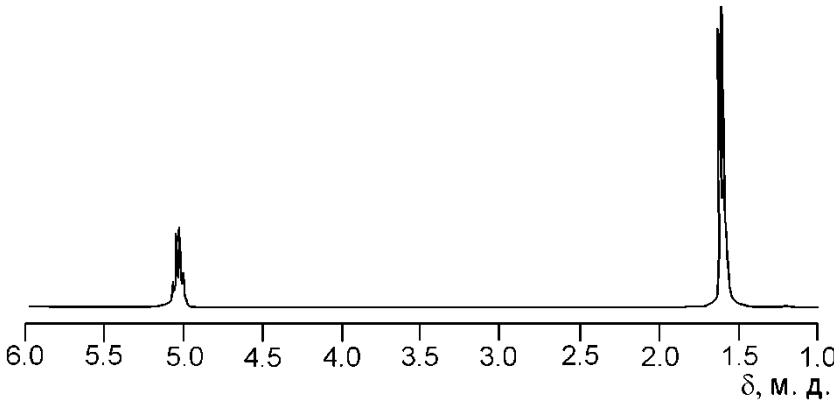
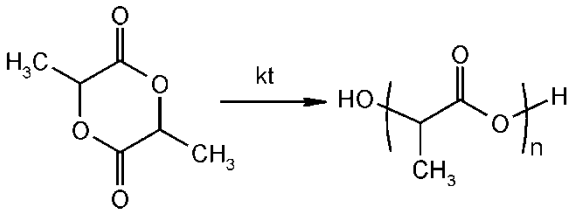


Рис. 1. ЯМР ^{1}Н-спектр лактида

На второй стадии осуществляли полимеризацию лактида в присутствии октоата олова при температуре 150–170 ºС в течение 3–6 ч.



После проведения полимеризации полученную смесь растворяли в хлороформе и подвергали очистке от низкомолекулярных примесей переосаждением в метанол. В результате фильтрования и сушки при 80 ºС получали белый порошок без запаха, молекулярная масса которого составила 3000 у.е.

В ЯМР ^{1}Н-спектре полимолочной кислоты наблюдаются интенсивные сигналы протонов CH_3 и CH групп в области 1,52 и 5,13 м.д. соответственно (рис. 2).

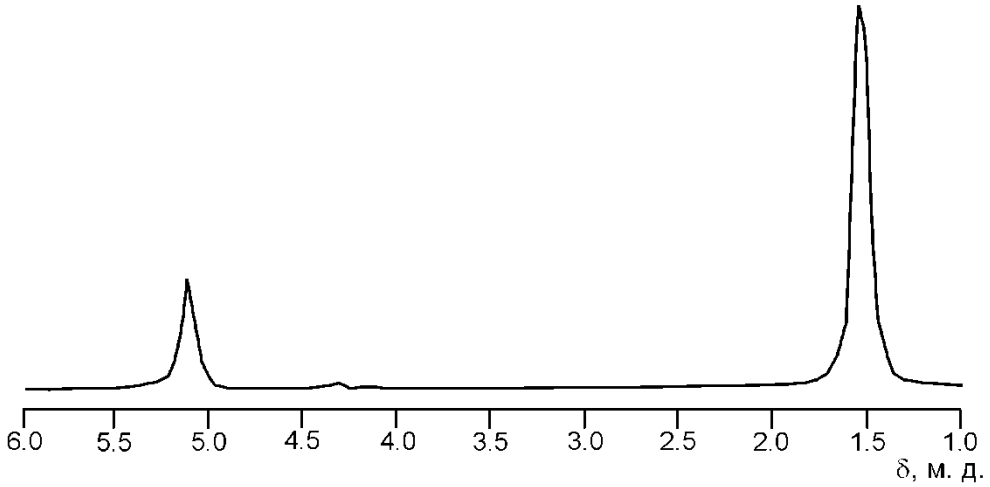


Рис. 2. ЯМР ^{1}H-спектр полимолочной кислоты

Вывод

Найдены условия синтеза полимолочной кислоты с молекулярной массой, удовлетворяющие требованиям разработчиков биосовместимых имплантатов.

Исследования были выполнены в рамках гранта РФФИ 11–08–98032-р_сибирь_а и ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» (ГК 6.512.11.2179).

References

1. *Phomin V.A., Guzeyev V.V.* Biodegradable polymers // Chemistry and Life. — 2005. — № 7. — P. 8–11.
2. *Borisov Y.* In the center of attention — biodegradable polymers // The chemical Journal. — № 5. — P. 68–71.
3. *Rafael Auras, Loong-Tak Lim et al.* Poly(lactic acid): Synthesis, structures, properties, processing, and application. — John Wiley & Sons, Inc. All rights reserved, 2010. — 487 p.
4. *Farrington D.W., Lunt J. et al.* Poly(lactic acid) fibers // www.jimluntllc.com. — 2006. URL: http://www.jimluntllc.com/publications/index.html 25.09.2011).
5. *Phomin V.A., Korovin L.P. et al.* Investigation of the process of obtaining polylactic acid — base polymer biodegradable plastics // Plastics. — 2009. — № 12. — P. 11–17.

УДК 633.88:582.669.2:581.19:547.926:577.17

Распространение 20-гидроксиэкдизона и его аналогов в растениях

The spread of 20-hydroxyecdysone and its analogues in plants

Беспаева А.М., Тулеуов Б.И., Хабдолда Г., Турмухамбетов А.А., Тулеуова Б.К., Исайынова Л.А., Куатбаев О.У., Адекенов С.М.

Международный научно-производственный холдинг «Фитохимия», Караганда (E-mail: arglabin@phyto.kz)

Қазақстан флорасы өсімдіктерінің ішінен 20-гидроксиэкдизонды және оның аналогтарын іздеу бойынша жүргізілген зерттеулердің қорытындылары келтірілді. Олардың *Amaranthaceae* Juss., *Caryophyllaceae* Juss., *Chenopodiaceae* Vent. және *Asteraceae* Dumort тұқымдастары, *Lychnis* L., *Silene* L., *Rhaponticum* Adans, *Serratula* L. туыстары, *Lychnis chalcedonica* L., *Kochia prostrata* L., *Silene cretaceae* Fisch., *Serratula coronata* L. және *Silene wolgensis* (Hornem) Bess. түрлері сияқты тиімді көздері анықталды.

The studies were carried out to search for 20-hydroxyecdysone and its analogs among plants in the flora of Kazakhstan. There were determined their long-term sources which were families of *Amaranthaceae* Juss., Caryophyllaceae Juss., *Chenopodiaceae* Vent. and *Asteraceae* Dumort., genus *Lychnis* L., *Silene* L., *Rhaponticum Adans, Serratula* L., species of *Lychnis chalcedonica* L., *Kochia prostrata* L., *Silene cretaceae* Fisch., *Serratula coronata* L. and *Silene wolgensis* (Hornem) Bess.

Несмотря на уникальность и богатое разнообразие местной флоры (более 6000 видов) ранее работы по химии, технологии и фармакологии фитоэкдистероидов в Казахстане не проводились, и, учитывая острую необходимость разработки оригинальных отечественных адаптогенных, анаболических и тонизирующих средств, в холдинге «Фитохимия» с 2000 г. начато систематическое исследование растений нашей республики, перспективных в качестве сырья для получения 20-гидроксиэкдизона (20Е) или экдистерона (2β,3β,14α,20R,22R,25-гексагидрокси-5β(Н)-холест-7-ен-6-он) — действующего вещества многих адаптогенных препаратов.

Поиск экдистерона также особо необходим в связи с тем, что на всех этапах стандартизации адаптогенных и анаболических средств в ряду сырье – субстанция – препарат для оценки его подлинности и количественного определения действующего вещества он используется в качестве внешнего стандарта — стандартного образца [1].

Приступая к работе по поиску экдистерона и выявлению закономерностей распространения других экдистероидов среди растений Казахстана, прежде всего было необходимо разработать методологию самого скрининга: какими методами анализировать растительные образцы и какие виды растений отбирать для анализа [2].

По данным Л.Н.Зибаревой [3], в последние годы поиск перспективных экдистероидсодержащих видов нередко ведется путем химического изучения родовых комплексов, поскольку это является достаточно испытанной и надежной методикой.

В этой связи нами также для скрининга привлекались виды, представляющие неисследованные растения наиболее перспективных родов из экдистероидсодержащих семейств изучаемой флоры. Образцы, которые по данным тонкослойной хроматограммы и научной литературы предположительно содержали экдистероиды, далее подвергали анализу методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Поскольку к настоящему времени экдистерон является самым распространенным фитоэкдистероидом и известно его хроматографическое поведение, то на основании сопоставления времен удержания анализируемых соединений и экдистерона — стандартного образца в различных хроматографических системах — можно было предполагать структуру не только 20-гидроксиэкдизона, но и некоторых родственных экдистероидов. При особой необходимости для идентификации фитоэкдистероидов применялись методы масс-спектрометрии, ЯМР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

Несмотря на то, что содержание экдистероидов может сильно варьироваться даже у близкородственных видов, доказано, что среди представителей определенных семейств и родов экдистероидсодержащие виды встречаются чаще, чем в произвольно отобранных растениях [4, 5].

Флора Центрального Казахстана не богата экдистероидсодержащими видами, и в этой связи, с целью выявления перспективных для выращивания в данном регионе экдистероидсодержащих растений, в качестве объектов исследования были выбраны некоторые роды *Rhaponticum* Adans. и *Serratula* L. семейств *Asteraceae* Dumort., *Caryophyllaceae* Juss. (роды *Lychnis* L. и *Silene* L. и др.), *Amaranthaceae* Juss. и *Chenopodiaceae* Vent.

Для исследований был отобран 41 вид растений (собраны в 2000–2011 гг. в фазе цветения в окрестностях г. Караганды, в Карагандинской области, Казахстанском Алтае и на коллекционном участке холдинга «Фитохимия») указанных выше семейств, хорошо отзывающихся на условия культуры, способных формировать значительную фитомассу и полноценные семена в условиях резко-континентального климата Центрально-Казахстанского региона. Исключением является перспективный экдистероидсодержащий вид *Lychnis chalcedonica* L., который на территории Центрального Казахстана встречается редко, только среди луговой растительности, и в условиях культуры отличается худшей, чем в природных местообитаниях жизненностью.

Все исследуемые виды *Caryophyllaceae* Juss. встречаются на территории Казахстана в природных местообитаниях. Из видов *Chenopodiaceae* Vent. и *Amaranthaceae* Juss. только *Chenopodium hybridum* L. и *Kochia prostrata* L. являются представителями местной флоры. Семена остальных видов данных семейств получены из ботанических садов Франции и Португалии. *Amaranthus caudatus* L., A. *paniculatus* L. и *Saponaria officinalis* L. часто используются по всему Казахстану для оформления клумб, *Agrostemma githago* L. и *Chenopodium hybridum* L. — широко распространенные на территории Казахстана сорные виды.

На первом этапе исследован выход экстрактивных веществ, извлекаемых 70 %-ным этанолом, а далее методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ·ВЭЖХ) (Zorbax RX C-18, «Agilent Technologies», США, длина 150 мм, внутренний диаметр 4,6 мм, размер частицы сорбента 5 мкм, температура колонки 40 ºС, подвижная фаза (ПФ) — метанол–вода (1:1), скорость потока 0,2 мл/мин; УФ-детектирование в области 192–798 нм) изучено содержание экдистерона (табл.).

При этом установлено, что среди исследованных растений перспективным источником экдистерона являются *Lychnis chalcedonica* L. (0,45 % экдистерона в пересчете на вес воздушно-сухого сырья надземной части в фазе цветения.), *Kochia prostrata* L. (0,40 % в фазе цветения), *Saponaria calabrica* Guss. (0,1 % в фазе цветения), *Serratula gmelinii* Tausch. (0,22 %), *Serratula radiata* (Waldst. et Kit.) M.B. (0,20 %), *Serratula coronata* L. (1,5 %), *Silene cretaceae* Fisch. (0,51 %) и *Silene wolgensis* (Hornem) Bess (1,76 %), остальные исследованные растения содержат значительно меньше данного компонента.

Установлено, что содержание экдистерона в надземной части *Rhaponticum carthamoides* (Willd.) Ilijn, собранного из культуры, достигает 0,60 % в фазу отрастания. В корнях *Rhaponticum carthamoides* (Willd.) Ilijn, в зависимости от фенофазы, содержание экдистерона стабильно (0,18–0,30 %) и достигает максимума в фазу покоя (октябрь). В корнях *Rhaponticum serratuloides* (Georgi) Bobr. экдистерон накапливается в количестве от 0,10 до 0,12 %. В надземной части указанного растения максимальное количество экдистерона отмечено в фазу отрастания (0,12 %) — в процессе развития побегов оно снижается (0,11 % в период бутонизации и цветения) [6].

Таблица

Содержание экдистерона в исследованных видах растений

Семейство	Вид	Содержание экдистерона, % от веса воздушно-сухого сырья
1	2	3
Amaranthaceae Juss.	*Amaranthus blitum* L.	0,016
	Amaranthus cruentus L.	0,015
	Amaranthus paniculatus L.	0,050
	Amaranthus caudatus L.	0,050
	Amaranthus powellii S.	0,026
	Amaranthus gangeticus L.	0,016
	Amaranthus hybridus L.	0,026

1	2	3
Caryophyllaceae Juss.	*Cucubalus baccifer* L.	0,013
	Minuartia Kryloviana Schischk.	0,003
	Melandrium noctiflorum (L.) Fries	0,005
	Arenaria stenophylla Ldb.	0,005
	Lychnis chalcedonica L.	0.45
	Lychnis coronaria L.	0,07
	Lychnis yunnanensis Franch.	0,016
	Lychnis alba Mill.	0,003
	Agrostemma githago L.	0,027
	Agrostemma gracile L.	0,021
	Gypsophila patrinii Ser.	0,04
	Gypsophila elegans Bieb.	0,023
	Dianthus gigantheiformis D.	0,013
	Saponaria officinalis L.	0,07
	Saponaria calabrica Guss.	0,1
	Saponaria hausknechtii Simml.	0,020
	Saponaria ocymoides L.	0,021
	Gypsophila acutifolia Fisch.	0,021
	Vaccaria hispanica Mill. Rausehert.	0,010
	Silene altaica Pers.	0,14
	Silene cretaceae Fisch.	0,51
	Silene fruticulosa (Pall.) Schishk	0,08
	Silene wolgensis (Hornem) Bess.	1,76
Chenopodiaceae Vent.	*Chenopodium gigantheum* D.	0,060
	Chenopodium guinoa Willd.	0,040
	Chenopodium hybridum L.	0,030
	Kochia prostrata L.	0,40
Asteraceae Dumort.	*Serratula gmelini* Tausch.	0,22
	Serratula cardunculus (Pall.) Schishk	0,61
	Serratula kirghisorum Ilijn	0,06
	Serratula radiata (Waldst. et. Kit) M.B.	0,20
	Serratula quinquefolia M.B.	0,03
	Serratula erucifolia (L.) Boriss.	0,1
	Serratula coronata L.	1,5

Помимо экдистерона из *Rhaponticum serratuloides* (Georgi) Bobr. выделен новый С-29 экдистероид, содержащий аллильную гидроксильную группу при углеродном атоме С-29 — расерстерон (2β,3β,14α,20R,22R,29-гексагидрокси-5β(H)-стигмаст-7,24(28)-диен-6-он) и новый экдистероид 25-эпи-амарастерон А (2β,3β,14α,20R,22R,26-гексагидрокси-5β(H)-стигмаст-7-ен-6-он), структура которого установлена с применением спектральных методов (ИК-, УФ-, масс-, ^{1}H и ^{13}C ЯМР-спектры, ^{1}H–^{1}H и ^{1}H–^{13}C COSY-эксперименты), а также впервые обнаруженный в растении *Silene cretaceae* Fisch. 2-дезоксиэкдизон (3β,14α,22R,25-тетрагидрокси-5β(H)-холест-7-ен-6-он), строение молекулы которого установлено с применением рентгеноструктурного анализа (рис. 1, 2).

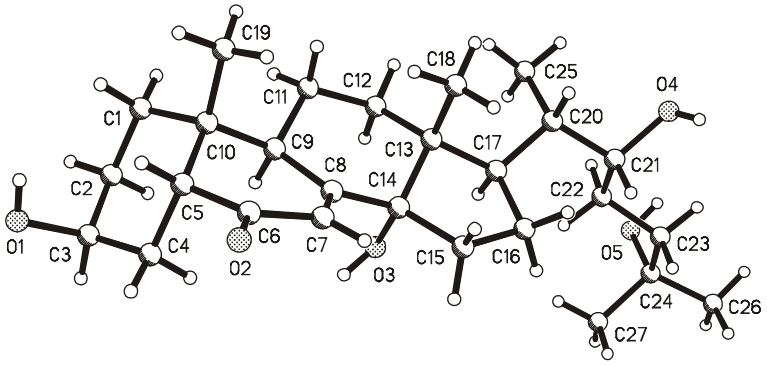
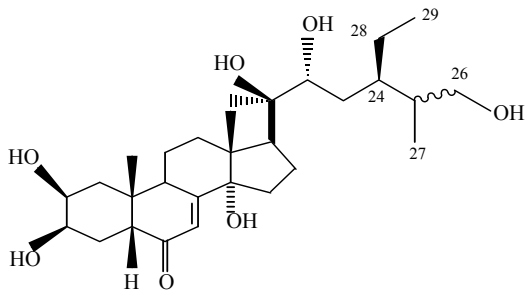
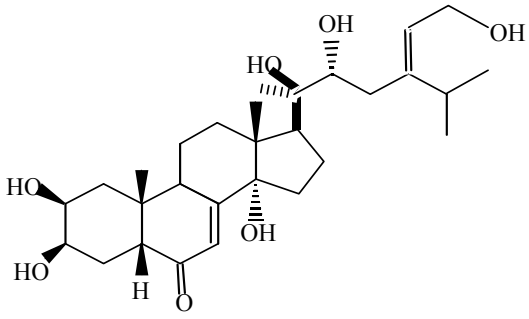


Рис. 1. Пространственное строение молекулы 2-дезоксиэкдизона

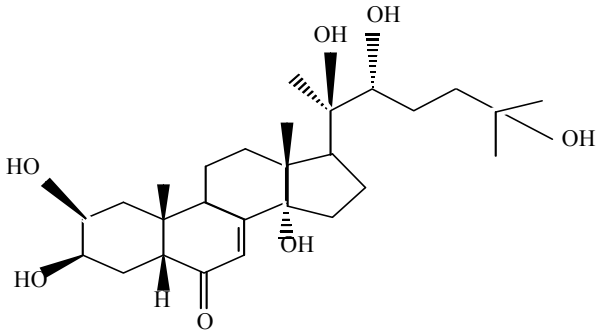
Проведение рентгеноструктурного исследования 2-дезоксиэкдизона было связано с тем, что при изучении стереохимии дегидроксилирования указанного выше вновь выделенного фитоэкдистероида установлено, что в Кэмбриджском банке структурных данных не было обнаружено сведений по его кристаллической и молекулярной структуре.



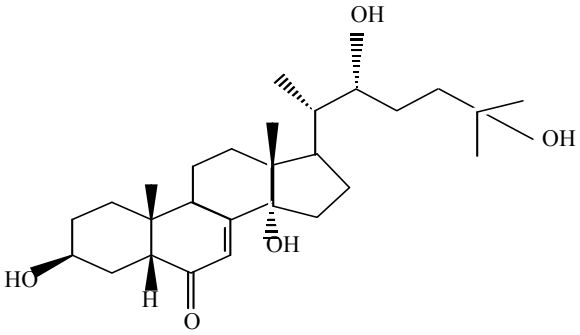
25-эпи-Амарастерон А



Расерстерон



Экдистерон



2-Дезоксиэкдизон

Рис. 2. Структурные формулы экдистерона и новых фитоэкдистероидов

Таким образом, результаты химического скрининга на содержание экдистерона среди 41 вида растений показали, что количественное содержание 20Е обнаружено в *Silene wolgensis* (Hornem) Bess., превосходящее его содержание в *Serratula coronata* L., что в дальнейшем открывает перспективность использования данного вида — сверхконцентратора в качестве одного из основных источников экдистерона.

References

1. TPA RK 42–1322–04 Ecdysterone — standard sample.
2. *Tuleuov B.I.* Steroid compounds of plants and medicines on their basis. Search, chemical modification and practical aspects of the application. — Karaganda: Glasir, 2009. — 208 p.
3. *Zibareva L.N.* Avtoref. dis. ... doct. chem. sciences. — Novosibirsk, 2003. — 31 p.
4. *Lafon P.* Phytoecdysteroids and world flora: diversity, distribution and evolution // Physiology of plants. — 1998. — Vol. 45. — № 3. — P. 326–346.
5. *Revina T.A., Revushkin A.S., Rakitin A.V.* Ecdysteroid species in the flora of the Mountain Altai // Plant recourses. — 1998. — Vol. 24. — № 4. — P. 565–570.
6. *Berdin A.G.* Optimization of number of cuts and productivity of Rhaponticum carthamoides (Willd) Ilijn. in Central Kazakhstan // Development of chemistry and prospects of creation of new preparations. — Book 2. — Almaty: Gylym, 2004. — P. 341–356.

УДК 543:541.1.

Комплексы ионов меди (II) и свинца (II) с фосфорорганическими комплексонами ряда 2-аминотиазола

Complexes of copper (II) and lead (II) ions with organophosphorous complexones of 2-aminothiazoles series

Салькеева Л.К., Шибаева А.К., Минаева Е.В., Тукпанова Ж.Б., Муратбекова А.А., Салькеева А.К.

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

4-Фенил-2-амидтиазолилацетат және 2-тиоурид-4-диэтилфосфонтиазолдардың біртекті және аралас лигандты комплекстер түзуі барысындағы комплекстүзгіш қабілеттері зерттелді. Мыс (II) және қорғасын (II) иондарымен аралас лигандты комплекстүзу реакцияларының термодинамикалық параметрлері потенциометрлік әдіспен анықталды. 2-амин-4-фенилтиазол туындылары негізінде түзілетін комплекстердің құрамы спектрофотометрлік әдіспен анықталды, сондай-ақ олардың тиімді түзілу жағдайлары зерттелді.

It was investigated complexing ability of 4-phenyl-2-amidothiazolylacetate and 2-tiurido-4-diethylphosphonothiazole in the formation of homogeneous and mixed ligand complexes. The thermodynamic parameters of reactions of mixed ligand complexing with ions of copper (II) and lead (II) were determined by potentiometric method. There were determined the composition of the complexes formed on the basis of 2-amino-4-phenylthiazole derivatives and optimal conditions of their formation by spectrophotometric method.

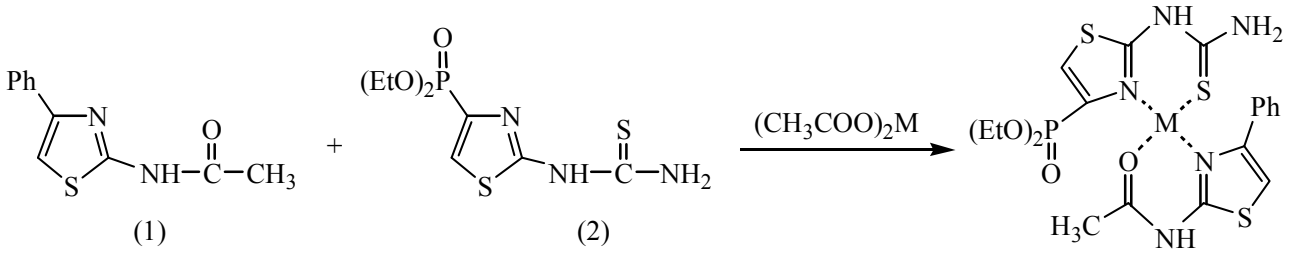
Наиболее важными задачами химии комплексонов являются вопросы устойчивости хелатов и избирательности хелатообразования. Фосфорорганические комплексоны — новый класс мультидентатных реагентов, которые обладают рядом специфических свойств, существенно отличающих их от карбоксилатных аналогов и позволяющих разрешить некоторые вопросы устойчивости и избирательности хелатообразования. Уникальные свойства фосфорсодержащих комплексообразующих лигандов используются в различных областях науки и техники. Например, фосфорорганические комплексоны по своей экстракционной способности значительно превосходят монодентатные реагенты, что объясняется образованием прочных хелатных циклов [1].

Теоретический и практический интерес представляют данные о влиянии комплексообразующих фосфорорганических соединений на выведение из организма токсичных химических элементов. Возможность такого рода воздействия фосфорорганических комплексонов обусловливается высокими значениями констант устойчивости комплексонатов меди, железа, кобальта, цинка и др. [2]. Конструирование фосфорорганических комплексонов путем включения в молекулу биологически активных производных 2-аминотиазола открывает новые возможности их применения [3].

Большинство процессов, протекающих в биологических системах, включает в себя взаимодействие ионов металла с несколькими лигандами, поэтому особый интерес представляет получение и исследование строения смешанолигандных комплексных соединений. Необходимо также отметить усиление синергизма в смешанолигандных соединениях меди (II), содержащих по два биоактивных лиганда в каждом комплексном соединении.

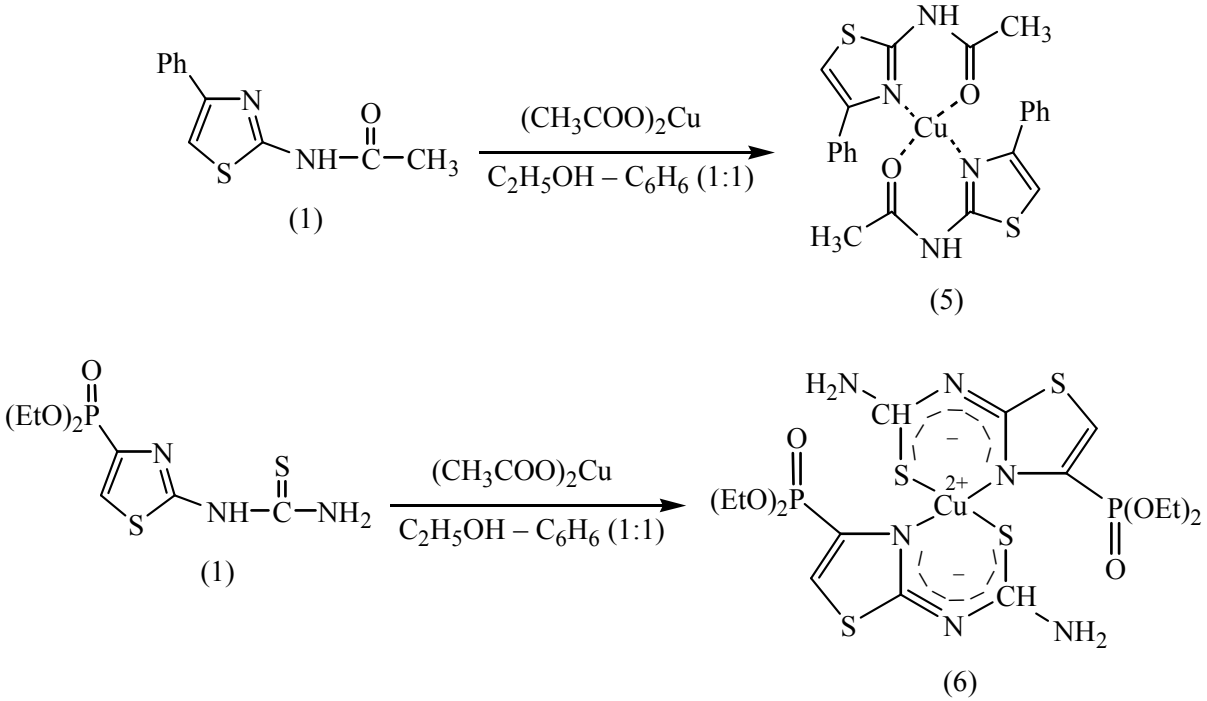
В связи с этим в данной работе проведено аналитическое исследование как реакций образования однороднолигандных, так и смешанолигандных комплексных соединений ионов меди (II) и свинца (II) с синтезированными ранее 4-фенил-2-амидотиазолилацетатом (1) и 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазолом (2) [4].

Для оценки комплексообразующей способности 4-фенил-2-амидотиазолилацетата (1) и 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазола (2) на их основе были синтезированы комплексонаты меди и свинца. Реакцию проводили, нагревая эквимольные количества соединения (1), (2) и ацетатов меди и свинца в бензольно-спиртовой среде. В гетерофазной системе наблюдалось образование сине-зелёных кристаллов для комплексов с ионами меди и белых кристаллов для комплексов с ионами свинца. При изучении структур образующихся комплексов была принята во внимание способность исследуемых лигандов к образованию внутримолекулярных водородных связей:



Полагаем, что синтезированные смешанолигандные комплексы соединений (1) и (2) с ионами тяжелых металлов являются более прочными по сравнению с их однолигандными аналогами, так как они стабилизируются не только за счет ковалентных связей и электростатических сил, но и за счет гидрофобного взаимодействия.

Комплексообразующая способность соединений (1) и (2) исследована изучением их реакции с ацетатом меди (II) в различных водно-органических средах. В качестве растворителей, смешивающихся с водой, использовались спирты, ацетон, диоксан, диметилформамид. В результате проведенных экспериментов было установлено, что окрашенные соединения зеленовато-голубого цвета образуются только в водно-спиртовой среде. Все дальнейшие исследования проводили с использованием этанола. На основании результатов исследования строения полученных комплексов (5, 6) нами предложены структуры, приведенные на следующей схеме:



4-Фенил-2-амидотиазолилацетат (1) и 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазол (2) могут выступать в качестве реагентов на ионы металлов в анализе различных сред, где важную роль играет и количественная сторона вопроса. Это подтверждает проведенное нами потенциометрическое и спектрофотометрическое исследование хелатообразования некоторых синтезированных соединений. Потенциометрическим методом определены термодинамические параметры реакций комплексообразования с ионами меди (II) и свинца (II) в водно-спиртовом растворе при 298,15–318,15 К и ионной силе $I = 0{,}1$; 0,5; 1,0 (KNO_3). При изучении процессов комплексообразования спектрофотометрическим методом были определены оптимальные условия взаимодействия ионов меди (II) с растворами синтезированных тиазолов (1) и (2), а также был рассчитан состав образующихся комплексов методом отношения наклонов Гарвея-Меннинга.

Потенциометрические исследования проведены на иономере**,** в качестве измерительного прибора использовали pH-метр И-500с с паспортной погрешностью измерений ±2,5 мВ, с использованием хлорсеребряного и стеклянного электродов в термостатированных условиях. Хлорсеребряный электрод сравнения ЭВЛ-1 М был всегда отделен от рабочего раствора электролитическим мостиком, заполненным 0,1 М раствора KCl. Потенциал электрода сравнения уточнялся относительно хингидронного электрода. Растворы перемешивались при помощи магнитной мешалки. Титрования проводились поэтапно, а именно ориентировочно и точно по методу капель, конечную точку титрования находили по интегральным и дифференциальным кривым. Рабочий раствор комплексоната готовили по точной навеске реактива. Используемый для создания ионной силы KNO_3 марки «ч.д.а.» очищали двойной перекристаллизацией из воды. Концентрация исследуемых растворов во всех опытах составляла 0,01 моль/л. Соотношение между M:L менялось от 1:1 до 1:3.

Экспериментальные данные обрабатывались по программе PHMETR, предназначенной для расчета констант устойчивости в системах с произвольным числом реакций по измеренной равновесной концентрации одной из частиц. Обработка данных потенциометрического эксперимента по программе PHMETR позволила выявить все возможные частицы, образующиеся в системе. Удалось установить ряд смешанолигандных ионов, а также рассчитать оценочные значения термодинамических параметров реакций образования комплексов. На основании результатов потенциометрического титрования в водно-спиртовой среде были определены логарифмы констант устойчивости (lgβ) комплексов ионов металлов:

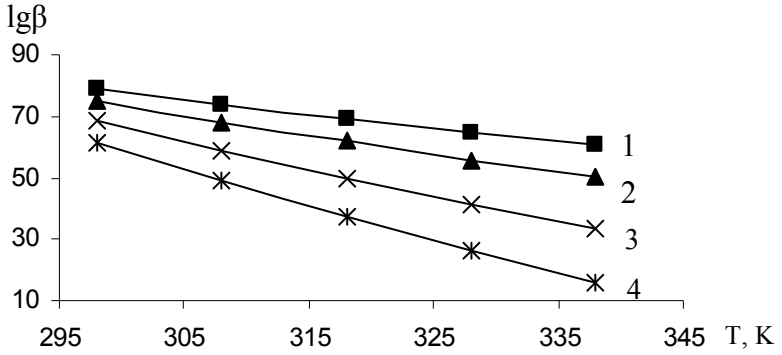


Рис. 1. Зависимость логарифмов констант устойчивости (lgβ) комплексов: 4-фенил-2-амидотиазолилацетата (1) + 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазола (2) с $Cu(CH_3COO)_2$ от температуры. Обозначение кривых: *1* — 0; *2* — 0,1 г-ион/л; *3* — 0,5 г-ион/л; *4* — 1,0 г-ион/л

Как видно из температурной зависимости логарифмов констант устойчивости (lgβ) смешанолигандных комплексов производных тиазола с ионами меди, повышение температуры приводит к снижению стабильности указанных соединений. Это связано, прежде всего, с изменением гидратного окружения иона металла комплексообразователя. Однако приведенные выше данные, касающиеся логарифмов констант устойчивости (lgβ), недостаточно информативны. В связи с этим был проведен расчет основных термодинамических параметров изученных процессов, результаты которых приведены в таблице 1.

Термодинамические константы устойчивости комплексов были рассчитаны путем экстраполяции концентрационных констант к нулевой ионной силе. Важным для понимания природы устойчивости комплексов является анализ изменения энтропии. Изменение энтропии систем при комплексообразовании связано с несколькими факторами: разрушением гидратных оболочек лигандных групп, вытеснением молекул воды из первой координационной сферы иона металла и образованием хелатных структур. Положительный вклад первых двух факторов в уменьшение упорядоченности систем, вероятно, не перекрывает уменьшения энтропии вследствие потери конфигурационной энтропии из-за увеличения жесткости цепи при внедрении функциональных групп в первую координационную сферу ионов меди и свинца с образованием достаточно стабильных полихелатных структур. В таблице 1 представлены термодинамические параметры образования комплексов.

Таблица 1

Термодинамические характеристики процессов комплексообразования в системе 4-фенил-2-амидотиазолилацетат (1) + 2-тиоуридо-4-диэтилфосфонотиазол (2) с $Cu(CH_3COO)_2$

I	$-\Delta_r H^o_{298}$, кДж/моль	$-\Delta_r H^o_{308}$, кДж/моль	$-\Delta_r H^o_{318}$, кДж/моль	$-\Delta_r G^o_{298}$, кДж/моль	$-\Delta_r G^o_{308}$, кДж/моль	$-\Delta_r G^o_{318}$, кДж/моль	$-\Delta_r S^o_{298}$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S^o_{308}$, Дж/моль·К	$-\Delta_r S^o_{318}$, Дж/моль·К
0,1	259,019	258,131	257,244	162,43	159,25	156,06	324,12	321,06	318,18
0,5	–270,02	–269,10	–268,17	119,76	132,78	145,80	–1308,01	–1304,81	–1301,82
1	–591,59	–589,56	–587,53	113,55	137,08	160,61	–2366,22	–2359,21	–2352,65

Наблюдаемые изменения свободной энергии Гиббса зависят от энтальпийного и энтропийного факторов. Относительный вклад каждого из этих факторов зависит от природы лиганда и центрального иона металла, природы индифферентной соли (KNO_3), создающей ионную силу раствора, а также от ее значения. Другими словами, присоединение каждого иона металла рассматривается как сшивание молекулы. Для исследованных процессов с увеличением температуры происходит незначительное изменение энергии Гиббса.

Следующим шагом в данном цикле исследований являлось определение оптимальных условий хелатообразования меди (II) с синтезированными производными тиазола (1) и (2) в водно-спиртовой среде, а также изучение состава координационной сферы. С этой целью был проведен спектрофотометрический анализ. В спектрах поглощения комплексов (5) и (6) имеется два максимума: в УФ, λ 350 и 340 нм, и в видимой, λ 705 и 700 нм, областях соответственно. В спектре поглощения водно-спиртовых растворов тиазолов (1) и (2) имеется один максимум поглощения в УФ-области при λ 360 и 355 нм соответственно. Графическая зависимость оптической плотности (А) синтезированных соединений (1), (5), и (2), (6) от длины волны представлена на рисунках 2 и 3.

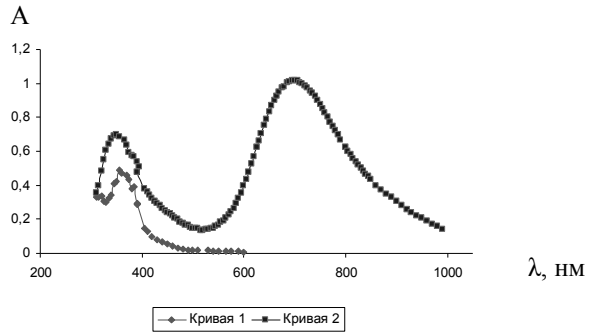


Рис. 2. Электронные спектры поглощения соединений (1) (кривая 1) и (5) (кривая 2)

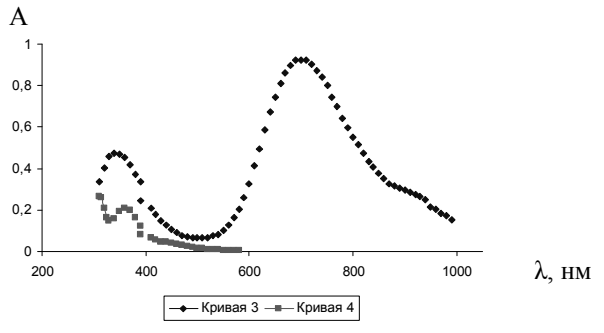


Рис. 3. Электронные спектры поглощения соединений (2) (кривая 3) и (6) (кривая 4)

Изучение комплексообразования в установленных системах проводили в видимой области, так как на УФ-участке спектра значительное поглощение имеют исходные реагенты.

Для нахождения оптимальных условий взаимодействия ионов меди (II) с растворами синтезированных тиазолов (1) и (2) исследовали влияние на процесс комплексообразования различных факторов: процентного содержания органического растворителя, концентрации реагента, кислотности раствора.

Установлено, что зависимость оптической плотности на длине волны максимумов поглощения исходных реагентов (1), (2) и полученных комплексов (5), (6) от содержания этанола имеет вид кривой с максимумом, представленной на рисунке 4. Как видно, наибольшее значение оптической плотности наблюдается при содержании этанола 50 объемных % для обоих случаев.

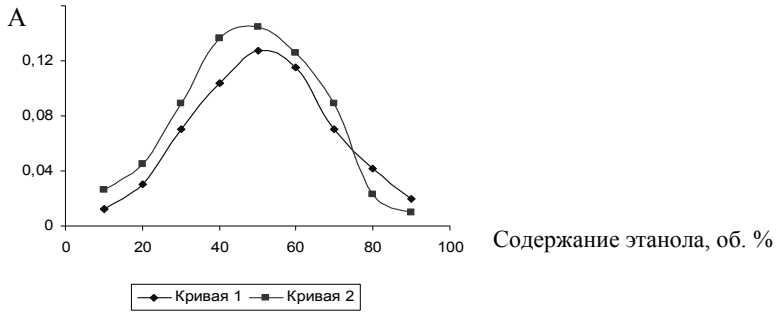


Рис. 4. Зависимость оптической плотности на длине волны максимумов поглощения исходных реагентов (1) и (2) (кривые 1) и полученных комплексов (5) и (6) (кривые 2) от содержания этанола в смешанном растворителе: кривая 1 — зависимость для соединений (1, 2); кривая 2 — зависимость для соединений (5, 6)

На рисунке 5 представлено влияние кислотности среды на прочность образующихся комплексов (5) и (6), выраженное через изменение оптической плотности растворов от pH среды. Из полученных результатов следует, что наибольшее значение степени комплексообразования достигается в области pH 8–8,5.

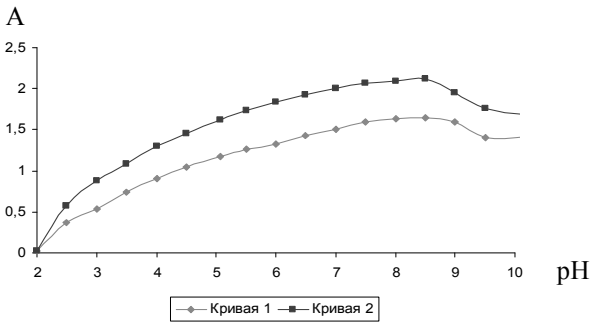


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов от pH среды: кривая 1 — соединение (5), кривая 2 — соединение (6)

Изучение влияния концентрации реагентов (1) и (2), необходимой для полного связывания анализируемого иона в окрашенное соединение, показано на рисунке 6. Из рисунка 6 видно, что для соединения (1) концентрация реагента составляет 1,25 моль/л, а для (2) — 1,5 моль/л.

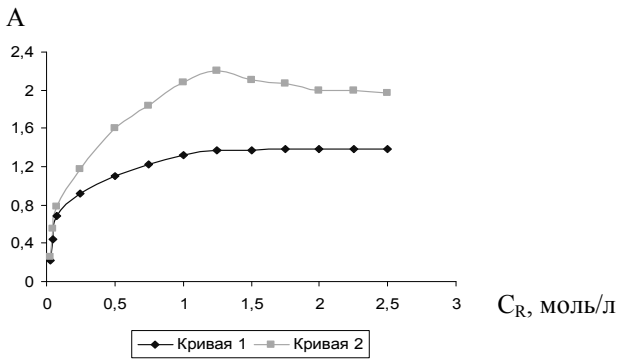


Рис. 6. Зависимость оптической плотности систем (1), (5) и (2), (6) на длинах волн максимумов поглощения комплексов от концентраций реагентов (1) (кривая 1) и (2) (кривая 2)

Определен состав синтезированных комплексов (5) и (6) методом отношения наклонов Гарвея-Меннинга, применяемого для исследования различных реакций, с образованием прочного комплекса M_mR_n: mM + nR ⇄ M_mR_n.

Проводились две серии опытов. В первой серии начальная концентрация реагентов (1), C_R, и (2), C_{R1}, сохраняется постоянной и значительно большей, чем варьируемая концентрация центрального иона M (где M — Cu^{2+}), $C_R > C_M$.

Из-за большого избытка реагентов R (1 и 2) можно считать, что ион M будет полностью переходить в комплекс M_mR_n, концентрация которого составит $1/m \cdot C_M$. Оптическая плотность A_1 имеет вид $A_1 = k_1C_M/m$ (где k_1 — коэффициент пропорциональности), находят угловой коэффициент: $tg\alpha_1 = k_1/m$ этой прямой.

Во второй серии опытов, сохраняя постоянной концентрацию компонента M (C_M) и изменяя концентрацию реагента R, при аналогичных условиях мы получили графическую зависимость оптической плотности A_2 от концентрации R: $A_2 = k_2C_R/n$ и определили угловой коэффициент: $tg\alpha_2 = k_2/n$ прямой.

Применяя основной закон светопоглощения к выражениям для оптической плотности A_1 и A_2, получим уравнения: $A_1 = k_1C_M/m = tg\alpha_1 \cdot C_M = C_M\varepsilon l/m$ и $A_2 = k_2C_R/n = tg\alpha_2 \cdot C_R = C_R\varepsilon l/n$. Отсюда $tg\alpha_1 = \varepsilon l/m$ и $tg\alpha_2 = \varepsilon l/n$.

Разделив одно равенство на другое, получили отношение угловых коэффициентов, равное отношению стехиометрических коэффициентов в формуле комплекса M_mR_n в соответствии с выражением (1):

$$tg\alpha_1/tg\alpha_2 = n/m. \quad (1)$$

По полученным нами в результате спектрофотометрического исследования данным, представленным в таблицах 2 и 3, методом наименьших квадратов были рассчитаны угловые коэффициенты, характеризующие зависимость A_1 от C_M и A_2 от C_R в соответствии с формулами (2–5):

$$tg\alpha = \frac{n\sum C_iA_i - C_i\sum A_i}{n\sum C_i^2 - \left(\sum C_i\right)^2}, \quad (2)$$

$$tg\alpha_1 = \frac{4 \cdot 0,67 \cdot 10^{-5} - 2,16 \cdot 10^{-5} \cdot 1,04}{4 \cdot 1,39 \cdot 10^{-10} - 4,66 \cdot 10^{-10}} = 4,78 \cdot 10^4, \quad (3)$$

$$tg\alpha_2 = \frac{4 \cdot 1,257 \cdot 10^{-5} - 4,30 \cdot 10^{-5} \cdot 0,971}{4 \cdot 1,39 \cdot 10^{-10} - 4,66 \cdot 10^{-10}} = 2,34 \cdot 10^4, \quad (4)$$

$$\frac{n}{m} = \frac{tg\alpha_1}{tg\alpha_2} = \frac{4,78 \cdot 10^4}{2,34 \cdot 10^4} = 2,04. \quad (5)$$

Таблица 2

Значения концентрации реагента (1) и оптической плотности системы (2) и (5)

C^1_M, моль/л	A_1	C^2_R, моль/л	A_2
$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,103	$0,43 \cdot 10^{-5}$	0,091
$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,215	$0,86 \cdot 10^{-5}$	0,196
$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,316	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,296
$8,6 \cdot 10^{-6}$	0,407	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,388

Примечание: [1]при C_R = const; [2]при C_M = const.

Таблица 3

Значения концентрации реагента (2) и оптической плотности системы (4) и (6)

C^1_M, моль/л	A_1	C^2_{R1}, моль/л	A_2
$2,2 \cdot 10^{-6}$	0,110	$0,43 \cdot 10^{-5}$	0,101
$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,220	$0,86 \cdot 10^{-5}$	0,208
$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,358	$1,30 \cdot 10^{-5}$	0,300
$8,6 \cdot 10^{-6}$	0,424	$1,71 \cdot 10^{-5}$	0,396

Примечание: [1]при C_{R1} = const; [2]при C_M = const.

Следовательно, отношение компонентов M:R в составе комплексов (5) и (6) равно 1:2.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

– Разработаны препаративно удобные методы синтеза многофункциональных производных 2-аминотиазола, обладающих выраженной комплексообразующей способностью.

– Потенциометрическим методом определены термодинамические параметры реакций смешанолигандного комплексообразования полученных соединений с ионами меди (II) и свинца (II) в водно-спиртовом растворе и установлено, что повышение температуры приводит к снижению устойчивости образующихся комплексов.

– Методом спектрофотометрии определены оптимальные условия хелатообразования ионов меди (II) и свинца (II) с синтезированными производными тиазола (2) и (4) в различных водно-органических средах, а также определен состав образующихся комплексов методом отношения наклонов Гарвея-Меннинга.

References

1. *Dyatlova N.M., Temkina V., Popov K.I.* Complexones and metals complexonates. — M.: Khimiya, 1988. — 565 p.
2. *Kabachnik M.I., Medved' T.Ya. et al.* Organophosphorus complexones // Russ Chem Rev. — 1968. — Vol. 37. — № 7. — P. 503–518.
3. *Salkeyeva L.K., Amerkhanova Sh.K. et al.* Synthesis and complexing ability of thiazolyl-containing organophosphorous complexone // Zhurnal Obschei Khimii (Journal of General Chemistry). — 2010. — Vol. 80. — № 6. — P. 10–33.
4. *Salkeyeva L.K., Shibayeva A.K. et al.* Synthesis and potentiometric analysis of organophosphorus chelating agents and metals complexonates based on 2-aminothiazole derivatives // Journal of Applied Chemistry. — 2011. — Vol. 84. — № 12. — P. 1937–2112.

УДК 546.56: 539:25

Применение трековых технологий для bottom-up синтеза 3d-наноструктур

Application of track technology for the bottom-up synthesis of 3d-nanostructures

Машенцева А.А.[1, 2], Здоровец М.В.[1, 2], Аубакиров Б.Н.[2], Русакова А.В.[1, 2], Горин Е.Г.[1, 2]

[1]Астанинский филиал Института ядерной физики НЯЦ РК;
[2]Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-maik: shpilka_2005@mail.ru)

Полимерлік тректік мембраналарды негіздер арқылы өңдеу үрдісінің кинетикалық сипаттамасының зерттеуі өткізілді. Энергия активациясының және өңдеудің көлемдік жылдамдығының мәні есептелді. Температуралық, концентрациялық және диффузиялық факторларды ескере отырып, тректік мембраналарды өңдеудің көлемдік жылдамдығының жартылай эмпирикалық теңдеуі алынды. Аралардың өлшемі және геометриясы нүктелер көпіршіктері әдістерімен және сәйкесінше сканерлік электрондық микроскопиясымен анықталды.

The application of polymeric templates for the «bottom-up» synthesis of copper 3D-nanostructures in the channels of PET track-etch membranes irradiated at the heavy ion accelerator DC-60 in Astana was studied. Excellent images of copper micro-and nanostructures were obtained by a JEOL-7500 scanning electron microscope. The effect of solution composition on the surface and morphological properties of copper micro- and nanotubes as well as optical absorption spectra and current-voltage characteristics were studied.

Металлические 3D-наноструктуры (НС), обладая уникальными свойствами, являются одними из наиболее перспективных объектов современного материаловедения [1, 2]. Кроме того, металлические нанопроволоки (НП) интересны для изучения по причине простоты их получения различными техниками, при этом их диаметр может варьироваться в диапазоне от нескольких ангстрем до сотен нанометров, а длина — до нескольких микрон. Широкий диапазон соотношения параметров «длина-размер» обусловливает некоторую двойственность номенклатуры НС.

Так, НС с соотношением сторон, равным 20, называются НП, с меньшим — наностержни (НСТ). 3D-НС могут быть синтезированы с использованием темплейтных методов путем осаждения функциональных материалов в пористые матрицы с заранее заданными характеристиками [3].

Получение НП методами электрохимического осаждения (ЭХО) впервые было предложено *Bean* в 1969 г. при заполнении каналов трековых мембран (ТМ) серебром [4]. В 1970 г. *Possin* [5] при использовании в качестве шаблона предварительно травленых треков натуральной слюды методом ЭХО синтезировал НП индия и цинка диаметром 40 нм. Позднее методика изготовления катодов полевой электронной эмиссии, основанная на ЭХО, была запатентована *Spohr* [6] и усовершенствована в 1984 г. группой *Williams* и *Giordano* [7]. Многочисленные исследования *Martin et al.* [8–15] указывают на особый интерес научного сообщества к развитию «bottom-up» методов синтеза НС вследствие расширения диапазона сфер их применимости [16–20]. В 1991 г. в работе *Chakarvarti* и *Vetter* [21] сообщалось о получении микроструктур из металлических элементов (цилиндрические и полые микротрубочки) и полупроводниковых гетероструктур, используя технику ЭХО. Металлические проволоки и трубки меди [22, 23], серебра [24], золота [17, 19, 25], платины [8], никеля [3], кобальта [26], железа [27], висмута и кадмия [28] были получены методами химического и электрохимического осаждения в пористые полимерные или алюминиевые мембраны. Были изучены оптические [19] и магнитные [26] свойства полученных НС.

Наибольшую популярность среди исследователей приобрел метод ЭХО (electrochemical deposition), предназначенный для синтеза сплошных НП с большим соотношением сторон [2]. Одним из главных преимуществ ЭХО является возможность создавать НП с высокой степенью проводимости, так как электроосаждение зависит от переноса электронов, который в этом методе является наиболее быстрым вдоль проводящего канала. Структурный анализ показывает, что НП, полученные данным методом, являются плотными, непрерывными и обладают высокой степенью кристалличности, в отличие от других методов осаждения, таких как химическое парофазное осаждение веществ и др. Метод ЭХО не сводится только к получению НП, состоящих из чистых элементов, но также дает возможность синтезировать сплавы металлов с хорошим контролем стехиометрии. Другое важное преимущество данного метода — возможность контролировать соотношение сторон металлических НП путем регулирования количества пройденного заряда, что имеет немаловажное значение для их практического применения, например, оптические свойства НС критически зависят от соотношения их сторон [29].

Путем изменения потенциала в растворе, содержащем различные ионы металлов, могут быть синтезированы НП, состоящие из нескольких упорядоченных сегментов разных металлов. Процессу ЭХО металла в каналы матрицы предшествует покрытие одной стороны мембраны металлическим проводящим слоем и использование этого слоя в качестве катода для гальванопокрытия [30, 31]. При этом длина НП контролируется количеством осажденного металла [17–19].

Методом ЭХО также могут быть синтезированы полые металлические трубки [32, 33], проводниковые полимеры [13].

Основными достоинствами метода ЭХО при заполнении пустот матрицы металлами являются:

– возможность кулонометрического контроля количества внедренного вещества;
– возможность создания НС с контролируемым фактором геометрической анизотропии путем варьирования режимов осаждения и формы пор;
– заполнение практически всего объема пор внедряемым материалом;
– проведение синтеза при комнатной температуре, что исключает растрескивание образцов вследствие термической усадки.

К недостаткам ЭХ подхода можно отнести:

– необходимость электрического контакта и наличия активных центров на подложке;
– возможность получения лишь материалов с металлическим или полупроводниковым типом проводимости (при получении толстых покрытий);
– необходимость обеспечения совместимости матрицы с раствором электролита;
– протекание конкурирующих реакций (например, выделение водорода), которые осложняют количественный анализ, а также способствуют блокировке пор или разрушению матрицы.

В методе ЭХО металлов электроны, необходимые для восстановления ионов металла, доставляются внешними источниками тока, в то время как в химическом методе осаждения (electroless deposition) необходимые электроны предоставляются каталитическим окислением восстановителя. Данный метод включает использование химического восстановителя для осаждения материала из раствора на поверхность шаблона [34, 35].

Данная техника также включает в себя процесс сенсибилизации и активации. На практике более удобными и универсальными являются химические методы сенсибилизации, так как они применимы для большинства металлизируемых поверхностей. Этими методами на активируемую поверхность химическим путем наносят малые количества каталитически активного металла или насыщают поверхностные слои сильными восстановителями, способными в растворе химической металлизации восстановить ионы осаждаемого металла. Такие наносимые на поверхность металлы-активаторы, кроме каталитической активности, должны обладать и достаточной химической стойкостью. Чтобы их каталитические свойства сохранялись достаточно долго, активаторы не должны взаимодействовать с растворами металлизации. Наиболее универсальным является классический способ активации, состоящий из сенсибилизации солями олова(II), промывки водой и активирования раствором соли серебра или палладия [35].

Главная особенность процесса химического осаждения (ХО) заключается в том, что осаждение материала начинается со стенок пор. В отличие от ЭХО, где размер металлических НП контролируем, в технике ХО ширина НП равна ширине трека мембраны, а длина получаемых НС в общем случае

численно равна толщине используемой матрицы. Таким образом, контроль размеров синтезируемых НП — достаточно сложная задача.

Для полых нанотрубок (НТ), получаемых в процессе ХО, внутренний диаметр может быть определен по времени осаждения, в то время как внешний диаметр будет полностью зависеть от размера треков в шаблоне [15, 16]. Важно отметить, что углеродные трубки, так же как и полимерные материалы, могут быть использованы в качестве матрицы для синтеза НС методом ХО.

Представлялось интересным изучение процессов химического осаждения меди в каналы полимерных трековых мембран на основе полиэтилентерефталата с целью получения упорядоченных микро- и наноструктур, изучение их морфологических, оптических и вольтамперных характеристик.

Анализ литературных данных показал, что при комнатной температуре реакция восстановления ионов меди (II) возможна лишь при использовании формальдегида в качестве восстановителя. Применение гипофосфита или гидразина представляется возможным лишь при повышенной температуре, что ограничивает их широкое использование на практике. Так как восстановление ионов Cu^{2+} в присутствии формальдегида протекает в щелочной среде, то для исключения возможности выпадения гидроксида меди в осадок в раствор вводят лиганды (оксалаты, аммиак, глицерин, но чаще всего применяют соль винной кислоты или трилон Б), связывающие ионы Cu^{2+} в прочный комплекс [36].

В настоящее время существует несколько теорий, объясняющих механизм процесса. Процесс химического меднения основан на восстановлении меди из ее комплексной соли формальдегидом в щелочной среде по уравнению [37]

$$Cu^{2+} + 2HCOH + 4OH^- = Cu + H_2 + 2HCOO^- + 2H_2O. \quad (1)$$

Предполагается, что процесс химического меднения определяется двумя реакциями: дегидрогенизацией формальдегида (2) с последующим восстановлением Cu(II) водородом (3):

$$CH_2O + OH^- \rightarrow H_2 + HCOO^-, \quad (2)$$

$$Cu(II) + H_2 + 2OH^- \rightarrow Cu + 2H_2O. \quad (3)$$

В последнее время высказывается мнение, что этот процесс носит каталитический и автокаталитический характер. Было установлено, что водород выделяется лишь в том случае, когда в растворе содержится кислород. После его удаления инертным газом выделение водорода прекращается. Отсюда можно сделать заключение, что мы имеем дело с каталитическим окислением формальдегида кислородом (4):

$$2CH_2O + ½O_2 + 2OH^- \rightarrow H_2 + 2HCOO^- + H_2O. \quad (4)$$

Эта реакция при комнатной температуре заметно протекает лишь под влиянием катализатора, в данном случае — меди. Схема катализа представлена уравнениями (5)–(6):

$$Cu + ½O_2 \rightarrow CuO, \quad (5)$$

$$CuO + 2CH_2O + 2OH^- \rightarrow Cu + 2HCOO^- + H_2O + H_2. \quad (6)$$

На основании изложенного выше можно сделать вывод о том, что на холоде металлическая медь не вызывает дегидрогенизации формальдегида и, следовательно, механизм восстановления Cu(II), предполагающий первой стадией именно дегидрогенизацию, маловероятен.

Предложен также гидридный механизм, согласно которому на поверхности катализатора из формальдегида отщепляется отрицательный ион водорода, восстанавливающий медь:

$$Cu^{2+} + 2H^- \rightarrow Cu + H_2. \quad (7)$$

Для объяснения каталитического влияния металлической поверхности на процесс химического меднения предложена также ЭХ теория, по которой на отдельных участках поверхности катализатора происходит катодное восстановление Cu (II) и анодное окисление CH_2O. Катализатор служит для передачи электронов, переход которых от формальдегида к ионам меди затруднен [35].

В целом химический механизм восстановления ионов Cu^{2+} предполагает дегидрогенизацию формальдегида на медной поверхности и образование молекулярного или атомарного водорода либо гидрид-ионов, которые являются донорами электронов для ионов Cu^{2+}. Не исключается возможность непосредственного контакта комплексов меди и формальдегида и перенос электронов от восстановителя на комплекс.

Использование полимерных ТМ для создания НС считается одним из наиболее перспективных направлений в современном материаловедении [38]. Применение ТМ в качестве шаблонного мате-

риала имеет ряд неоспоримых преимуществ, таких как химическая инертность полимера, контроль размера и форм НС, калиброванный размер пор, оптическая прозрачность полимерной пленки.

Схематично процесс ХО металла в каналы ТМ можно представить следующим образом (рис. 1):

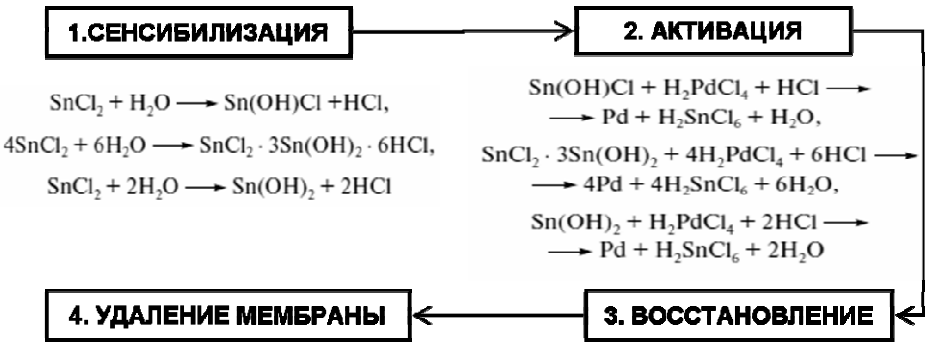


Рис. 1. Основные стадии процесса получения НС методом ХО

Стадия сенсибилизации обеспечивает повышение чувствительности полимерной матрицы и заключается в обработке поверхности раствором солей Sn^{2+}, Fe^{2+}, Ti^{3+}, Ge^{2+}, при этом наиболее эффективной является обработка поверхности в растворе хлорида олова (II). При последующей активации на покрываемую поверхность осаждается активный слой металла-катализатора (Pd, Pt, Ag, Au, Rh, Ru, Os, Ir).

Однако применение указанных способов подготовки полимерной матрицы обеспечивает не только двустороннюю активацию поверхности, но и двустороннее восстановление металла, что не является желательным при одностороннем осаждении.

Для активации только одной поверхности ТМ нами впервые была применена техника ионно-плазменного напыления металла-катализатора. Напыление слоя платины толщиной 8–10 нм осуществляли в вакууме в магнетроне JEOL JFC-1600 Auto Fine Coater на одну сторону ТМ.

ПЭТФ пленку толщиной 19 мкм облучали на ускорителе ДЦ-60 ионами Xe^{+22} с энергией 230 МэВ, плотность пор $5{,}86 \cdot 10^6$ см$^{-1}$. Анализ полученных данных проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) высокого разрешения JEOL JSM-7500F.

Так как в растворах химического меднения после длительного хранения происходит разложение формальдегида по реакции Канниццаро, то все рабочие растворы приготавливались отдельно и смешивались непосредственно перед началом процесса ХО.

В данной работе нами была использована серия растворов, качественный и количественный состав которых приведен в таблице.

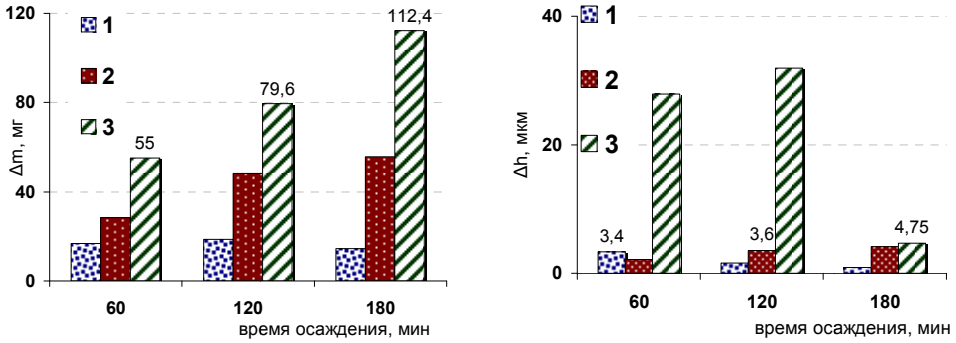
Таблица

Растворы для осаждения меди

№ состава	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, г/л	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, г/л	NaOH, г/л	CH_2O, мл	[Cu], моль/л
1	150	30	80	58,2	0,3
2	150	60	80	11,65	0,6
3	150	120	80	23,25	0,9

Представлялось интересным изучение влияния концентрации меди в растворе на скорость ХО металла из водного раствора на поверхность ТМ, а также изменения массы реплики при продолжительном осаждении.

Осаждение проводили при комнатной температуре в течение 1, 2 и 3-х часов, после осаждения реплики тщательно промывались в воде и высушивались. На рисунке 2 приведены графические зависимости изменения массы (рис. 2*а*) и толщины (рис. 2*б*) реплики от времени осаждения.



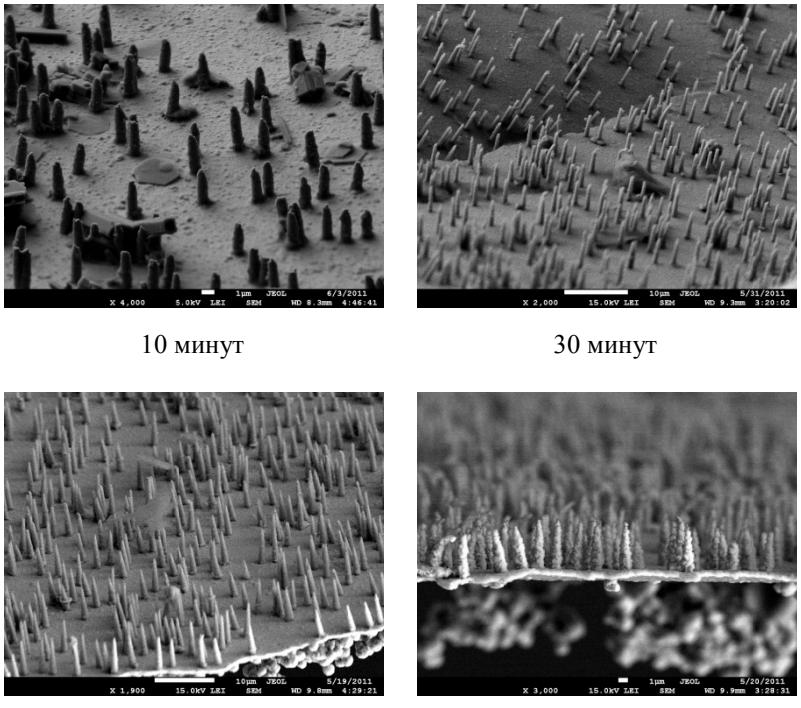
а *б*

Рис. 2. Изменение массы (*а*) и толщины поверхностного слоя (*б*) реплики при осаждении меди растворами состава 1–3

Для всех используемых составов происходит резкое уменьшение толщины поверхностного слоя при продолжительности осаждения более 1 часа, что может быть обусловлено минимальной адгезией НЧ осаждаемого металла: при промывании реплики в воде происходило разрушение поверхностного слоя реплики. Оставшийся слой медного покрытия также был неустойчивым. Анализ данных РЭМ показал, что при часовом осаждении образуются конусообразные структуры высотой 5,08 мкм.

Плотные зеркальные медные покрытия были получены при использовании состава 1, который использовали в качестве основного при проведении дальнейших исследований.

Нами был изучен ряд реплик, полученных в интервале осаждения 10–120 минут. На рисунке 3 приведены микрофотографии боковых сколов медных реплик, полученных после растворения полимерной матрицы.



10 минут 30 минут

60 минут 120 минут

Рис. 3. РЭМ изображения медных НС, полученных в интервале 10–120 минут из раствора 1

Представленные на рисунке 3 данные подтверждают, что химическое восстановление меди наблюдается только с активированной платиной стороны мембраны. Одностороннее напыление позволяет получать конические НС, причем увеличение продолжительности осаждения не имеет значительного влияния на геометрию и структуру реплик.

На основании данных исследования нами был проведен сравнительный анализ полученных медных НС при напылении металла-катализатора на обе поверхности трековой мембраны. На рисунке 4 приведены графические данные изменения толщины поверхностного слоя меди для односторонней *1* и двусторонней *2* активации матрицы в зависимости от времени осаждения.

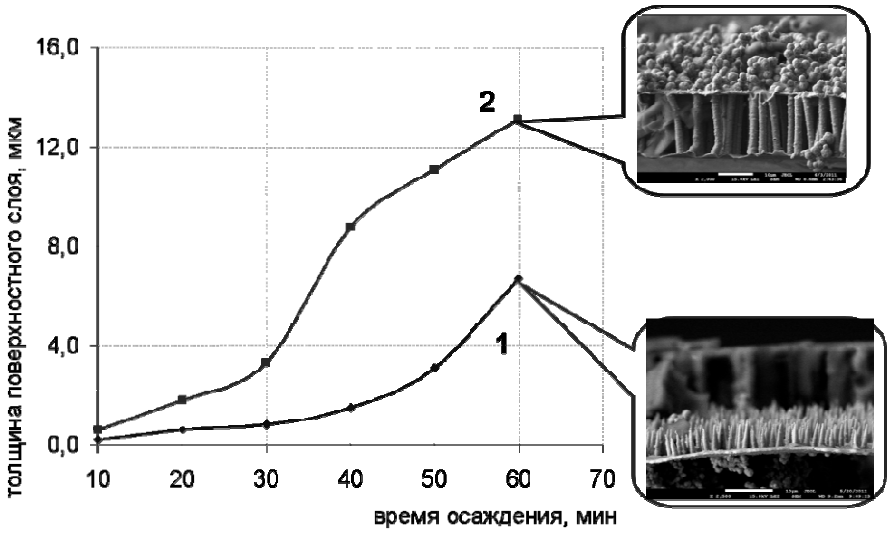


Рис. 4. График зависимости толщины осаждаемого на поверхности ТМ слоя меди в зависимости от времени осаждения при односторонней *1* и двусторонней *2* активации

При двустороннем напылении происходит формирование цилиндрических трубочек, а также наращивание более массивного поверхностного слоя.

Для получения асимметричных наноразмерных медных структур использовали ТМ с малым диаметром пор, полученных в результате травления смесью КОН и этанола.

Напыление катализатора производили с двух сторон, для осаждения использовали раствор состава 1, время осаждения 15–20 минут. Необходимо отметить, что в данном эксперименте полученное покрытие отличалось повышенной прочностью, реакция осаждения шла с интенсивным выделением водорода.

РЭМ анализ выявил образование игольчатых НС: ширина основания порядка 150 нм, «острие» — около 30 нм (рис. 5).

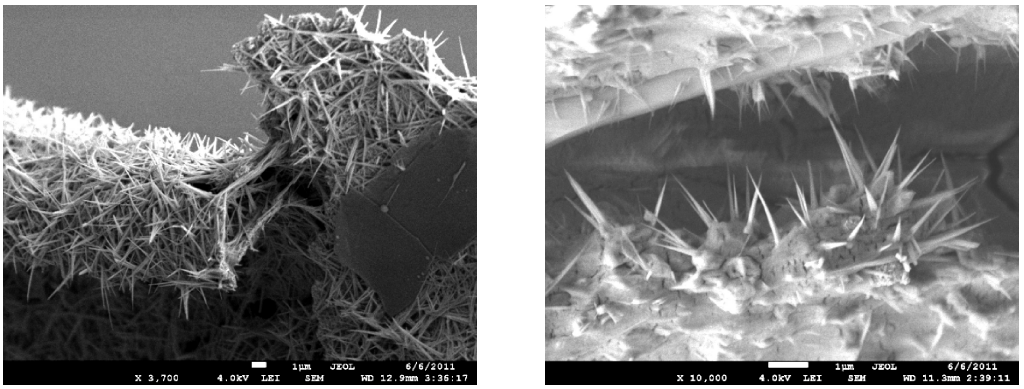


Рис. 5. Микрофотографии игольчатых 3D-НС меди

Таким образом, методом химического осаждения нами были получены медные микро- и наноструктуры различной геометрической формы, при этом представлялось интересным исследовать влияние размерности НС на спектральные и вольтамперные характеристики.

Ниже приведены спектры оптического поглощения (рис. 6*а*) и вольтамперные (рис. 6*б*) характеристики реплик цилиндрической (*1*) и игольчатой (*2*) форм, время осаждения которых составляло 25 минут, а диаметр — 3300 и 30 нм соответственно.

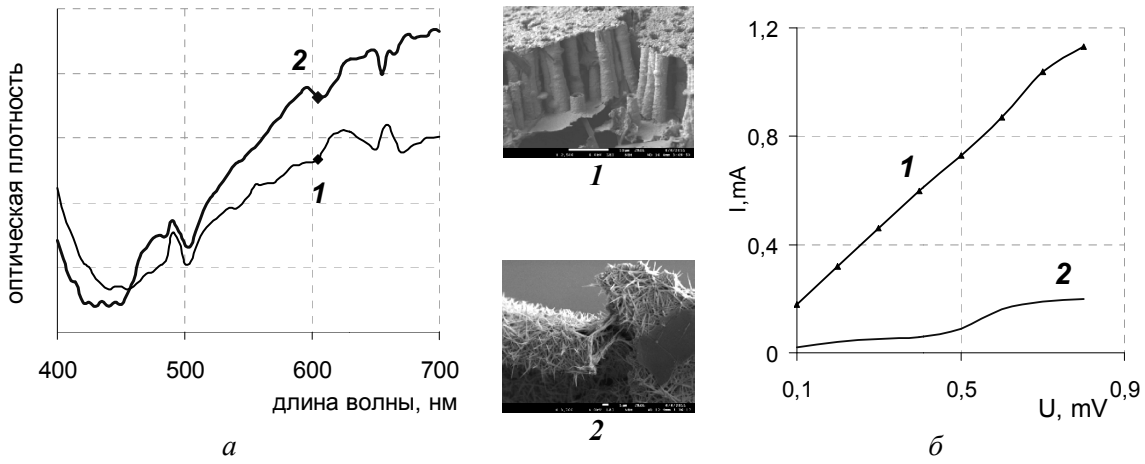


Рис. 6. Графические зависимости изменения спектральных (*а*) и вольтамперных (*б*) характеристик цилиндрической (*1*) и игольчатой (*2*) наноструктур меди

Предполагаем, что нелинейное изменение спектров поглощения обусловлено возникновением эффекта плазмонного резонанса поверхности, возникающего для наночастиц (НЧ) таких металлов, как серебро, золото, медь. Литературные данные [39–42] указывают на неравномерность изменения оптических спектров для НЧ меди в зависимости от их размера в диапазоне 560–750 нм. Для медной реплики с игольчатой структурой (2) наблюдается отчетливый скачок оптической плотности при длине волны 605 нм, в то время как для образца (1) зарегистрировано незначительное отклонение. Размер НЧ на поверхности реплики напрямую зависит от продолжительности нахождения полимерной матрицы в растворе: происходит укрупнение НЧ металлов и образование их ассоциатов. Нелинейность вольтамперной кривой (рис. 6*б*), отчетливо регистрируемой для образца (2), также свидетельствует о появлении новых уникальных свойств наноразмерных структур, полученных на основе трековых мембран.

Исследования выполнены в рамках подпроекта «Создание фильтрационных материалов и металлических наноструктур на основе трековых мембран», финансируемого в рамках Проекта коммерциализации технологий, поддерживаемого Всемирным Банком и Правительством Республики Казахстан.

References

1. *Reutov V.F., Dmitriyev S.N.* Ion-track nanotechnology // Russian Chem. J. — 2002. — Vol. 46(5). — P. 74–80.
2. *Parthasarathy R.V., Phani K.L.N., Martin C.R.* Template synthesis of graphitic nanotubules // Adv. Mater. — 1995. — Vol. 7. — P. 896–897.
3. *Nikosi M.M.* Preparation, physico-chemical properties of nickel nanostructured materials deposited in etched ion-track membrane // Int. J. of hydrogen energy. — Vol. 33(12). — P. 3102–3106.
4. *Bean C.P.* — 1969. — U.S. Patent. –3483095.
5. *Possin G.E.* A method for forming very small diameter wires // Review of scientific Instruments. — 1970. — Vol. 41. — P. 772–774.
6. *Spohr R.* — 1982. — U.S. Patent. — 4338164.
7. *Williams W.D., Giordano N.* Fabrication of 80Å metal wires // Review of scientific instruments. — 1984. — Vol. 55. — P. 410–412.
8. *Penner R.M., Martin C.R.* Preparation, electrochemical characterization of ultramicroelectrodes ensembles // J. Analyt. Chem. — 1987. — Vol. 59. — P. 2625–2630.
9. *Martin C.R.* Membrane-based synthesis of nanomaterials: special issue on nanostructured materials // J. Chemical Mat. — 1996. — Vol. 8. — P. 1739–1746.
10. *Parthasarathy R.V., Martin C.R.* Enzyme, chemical encapsulation in polymeric microcapsules // J. Polymer Sci. — 1996. — Vol. 62. — P. 875–886.
11. *Martin C.R., Parthasarathy R.V., Menon V.* Template synthesis of electronically conductive polymers — a new route for achieving higher electronic conductivities // Synthetic Metals. — 1993. — Vol. 1165. — P. 55–57.
12. *Martin C.R.* Template synthesis of polymeric, metal microtubules // Advanced Materials. — 1991. — Vol. 3. — P. 457–459.

13. *Cai Z., Lei J., Liang W. et al.* Molecular, supermolecular origins of enhanced electronic conductivity in template-synthesized polyheterocyclic fibrils // J. Chemistry of Materials. — 1991. — Vol. 3. — P. 960–967.
14. *Hulteen J.C., Menon V.P., Martin C.R.* Template preparation of nanoelectrode ensembles-achieving the 'pure-radial' electrochemical-response limiting case // J. Chem. Soc., Faraday Transact. — 1996. — Vol. 92. — P. 4029–4032.
15. *Menon V.P., Martin C.R.* Fabrication, evaluation of nanoelectrode ensembles // J. Analyt. Chem. — 1995. — Vol. 67. — P. 1920–1928.
16. *Nishizawa M., Menon V.P., Martin C.R.* Metal nanotubule membranes with electrochemically switchable ion-transport selectivity // Science. — 1995. — Vol. 268. — P. 700–702.
17. *Foss C.A.J, Hornyak G.L. et al.* Template-synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape // J. Phys. Chem. — 1994. — Vol. 98. — P. 2963–2971.
18. *Foss C.A.J, Hornyak G.L. et al.* Optically transparent nanometal composite membranes // Advanced Materials. — 1993. — Vol. 5(2). — P. 135–136.
19. *Foss C.A.J, Hornyak G.L. et al.* Optical properties of composite membranes containing arrays of nanoscopic gold cylinders // J. Phys. Chem. — 1992. — Vol. 96. — P. 7497–7499.
20. *Brumlik C.J., Martin C.R.* Template synthesis of metal microtubules // J. Amer. Chem. Soc. — 1991. — Vol. 113. — P. 3174–3175.
21. *Chakarvarti S.K., Vetter J.* Morphology of etched pores and microstructures fabricated from nuclear track filters // Nucl. Inst., Methods in Physics Research B. — 1991. — Vol. 62. — P. 109.
22. *Chakarvarti S.K., Vetter J.* Template synthesis a membrane based technology for generation of nano-/micro materials: a review // Radiation Measurements. — 1998. — Vol. 29. — P. 149–159.
23. *Dobrev D., Vetter J. et al.* Electrochemical growth of copper single crystals in pores polymer iontrack membranes // Applied Physics A. — 1999. — Vol. 69. — P. 233–237.
24. *Tierney M.J., Martin C.R.* Transparent metal microstructures // J. Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93. — P. 2878–2880.
25. *Kautek W., Reetz S., Pentzien S.* Template electrodeposition of nanowire arrays on gold foils fabricated by pulsed-laser deposition // Electrochimica Acta. — 1995. — Vol. 40. — P. 1461–1468.
26. *Whitney T.M., Jiang J.S. et al.* Fabrication and magnetic properties of metallic nanowires // Science. — 1993. — Vol. 216. — P. 1316–1319.
27. *Dobrev D., Vetter J. et al.* Formation of metal membranes by direct duplication of etched ion-track templates // Applied Physics A. — Materials science & processing. — 2003. — Vol. 76. — P. 787–790.
28. *Al-Mawlawi D., Liu C. Z., Moskovits M.* Nanowires formed in anodic oxide nanotemplates // J. of Materials Res. — 1994. — Vol. 9. — P. 1014–1018.
29. *Klein J.D., Herrick R.D.I. et.al.* Electrochemical fabrication of cadmium chalcogenide microdiode arrays // J. Chem. Materials. — 1993. — Vol. 5. — P. 902–904.
30. *Hulteen J.C., Martin C.R.* A general template-based method for the preparation of nanomaterials // J. of Mat. Chem. — 1997. — Vol. 7. — P. 1075–1087.
31. *Molares T.* Fabrication, characterization of copper nanowires electrochemically deposited in etched ion-track membranes: PhD dissertation. — Ruperto-Carola University of Heidelberg: Germany, 2001. — 151 p.
32. *Guo P., Martin C.R. et al.* General method for producing organic nanoparticles using nanoporous membranes // Nano Lett. — 2010. — Vol. 10. — P. 2202–2206.
33. *Piao Y., Lim H., Chang J.Y. et al.* Nanostructured materials prepared by use of ordered porous alumina membranes // Electrochim. Acta. — 2005. — Vol. 50(15). — P. 2997–3013.
34. *Brumlik C.J., Menon V.P., Martin C.R.* Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical and vacuum deposition techniques // J. Mater. Res. — 1994. — Vol. 9. — P. 1174–1183.
35. *Shalkauskas M.I.* Metallization of plastics. — M.: Znanie, 1983. — 64 p.
36. *Petrova T.* The chemical coating // Soros Educational Journal. — 2000. — Vol. 11. — P. 57–62.
37. *Rozovsky G.I, Vyashkalis A.I.* Electroless copper plating. — Vilnius: RINTIP, 1966. — 60 p.
38. *Zdorovets M.V., Mashentseva A.A. et al.* Track membranes — a promising material of new generation // Bulletin of al-Farabi Kazakh National University. — Biological Issue. — 2011. — Vol. 48(2). — P. 25–29.
39. *Ganeyev R.A., Usmanov T. et al.* Nonlinear optical response of silver and copper nanoparticles in the near-ultraviolet spectral range // Physics of the Solid State. — 2004. — Vol. 46(2). — P. 341–346.
40. *Duan J.L., Cornelius T.W. et al.* Surface plasmon resonances of Cu nanowire arrays // J. Phys. Chem. C. — 2009. — Vol. 113(31). — P. 13583–13587.
41. *Locharoenrat K., Sano H., Mizutania G.* Phenomenological studies of optical properties of Cu nanowires // Sci. Techn. Adv. Mat. — 2007. — Vol. 8. — P. 277–281.
42. *Khlebtsov N G.* Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance // Quantum electron. — 2008. — Vol. 38(6). — P. 504–529.

УДК 546.19; 504.4.054

Проблема мышьяксодержащих отвалов металлургии тяжёлых цветных металлов и их минимизация

The problem of arsenic-containing wastes of heavy and non-ferrous metals metallurgy and their minimization

Копылов Н.И.

Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия (E-mail: kolyubov@narod.ru)

Металлургиялық өндірісте күшәнқұрамдас қалдықтар күйінің сараптамасы бойынша күшәнді қалдықтарды қоймаларда сақтау немесе көму уақытша шара болып есептеледі. Сондықтан қалдықтардың қоршаған ортаға зиянын төмендету үшін қолданатын шаралар қарастырылады.

The analysis of data of arsenic metallurgical plants wastes state shows that any storage or disposal of arsenic wastes is temporary. In this regard there are considered possible measures to reduce their potential environmental hazard.

Извлекаемые из недр попутно с рудами соединения мышьяка в виде примесных минералов (в основном в виде арсенопирита) выводятся в отвалы «пустой» породы горных выработок и «хвостов» обогатительных фабрик, а также в значительных количествах концентрируются в отходах, временно складируемых или захораниваемых в виде отвалов металлургических предприятий. Таким образом, мышьяк может поступать в литосферу и атмосферу не только в результате геологических процессов, но также и за счёт человеческой деятельности. Так, по данным, приведенным в [1], антропогенные источники выбрасывают в литосферу до $9{,}4 \cdot 10^4$ т мышьяка в год. Близкое этому количество поступает также в атмосферу.

В связи с необходимостью переработки мышьяксодержащих руд цветных металлов и золота, вследствие истощения природных ресурсов, ко второй половине минувшего столетия общее количество мышьяка в отвалах заводов цветной металлургии СССР насчитывалось порядка 400 тысяч тонн. Накопленные мышьяксодержащие отходы в отвалах уже к концу 60-х годов создали серьёзную экологическую проблему для отрасли. Поэтому Минцветмет СССР во второй половине XX столетия разработало широкомасштабную программу мероприятий по решению этой острой экологической проблемы (проблема МП-16/20) [2]. Для её выполнения были задействованы не только НИИ, КБ и опытные цехи отрасли, но и целый ряд ведущих профильных академических институтов страны. В результате проведенных исследований наметился существенный положительный сдвиг в решении данной проблемы. Последовавшая «перестройка» и распад СССР прервали работы по этой программе.

В настоящее время при переработке мышьяксодержащего сырья в мировой практике традиционно сохраняется тенденция вывода мышьяка из технологического процесса в отходы, с последующим их захоронением или складированием в отвалах или хвостохранилищах. Таким образом, продолжается загрязнение мышьяком окружающей среды, и к накопленным ранее сотням тысяч тонн токсичных отвалов непрерывно добавляются новые массы мышьяксодержащих отходов действующих производств. При этом в последнее время превалирует мнение, что наиболее оптимальной формой захоронения этих отходов являются соединения мышьяка типа скородита и мышьяковых гидроксидов трёхвалентного железа — ферригидрита [3]. При быстрой нейтрализации мышьяк- и железосодержащих

растворов образуется и осаждается фаза оксигидрида Fe(III) — ферригидрит, которая сорбирует ионы AsO_3^{2-} и AsO_4^{3-}. Процесс протекает по следующим реакциям:

$$Fe^{3+} + (3+x)H_2O = FeO(OH)(H_2O)^{1+x} + 3H^+,$$
$$FeO(OH)(H_2O)^{1+x} + AsO_4^{3-} = AsO_4^{3-}\cdot Fe(OH)(H_2O)^{1+x}.$$

Оптимальный диапазон значений pH для эффективного осаждения из различных сред мышьяка определён в пределах 4–7 [3, 4].

Несмотря на существенные недостатки (ограниченность пределов по pH, большие объёмы рыхлых осадков, большой расход железа и нейтрализатора), этот процесс широко используется в металлургии, например, на канадских заводах (Inco CRED — получаемые отходы складируются с 1973 г., Noranda Horne Cmelter и Geant Mine — получаемые отходы складируются с 1980 г. и др.) [3].

Вывод мышьяка в форме скородита находит применение и в российской практике: например, при биовыщелачивании золотомышьяковых концентратов, а также на ряде производств получаемые отходы переводят в соли типа скородита и направляют их совместно с отходами обогащения в хвостохранилища [2, 5].

Однако по поводу долговременной стабильности этих мышьяковых материалов существуют достаточно веские опасения. Так, например, в работах [6–8] было показано, что большинство арсенатов и гидроксиларсенатов метастабильны при атмосферных условиях и со временем разлагаются, выделяя растворимый мышьяк. Мышьяковый ферригидрид со временем переходит в гетит (α-FeOOH) или гематит (α-Fe_2O_3) и выделяет мышьяк в раствор.

Имеются данные последних лет, что скородит растворяется в водных растворах инконгруэнтно, с образованием гетита и водного раствора арсената, в зависимости от величины pH раствора по реакциям:

– при высоком значении pH (~ 10):

$$FeAsO_4\cdot 2H_2O + H_2O \rightarrow HAsO_4^{2-} + Fe(OH)_{3(S)} + 2H^+,$$
$$FeAsO_4\cdot 2H_2O + H_2O \rightarrow H_2AsO_4^- + Fe(OH)_{3(S)} + H^+;$$

– при средних значениях pH (≥ 6,8) доминирует первая, а при pH < 6,8 — вторая;

– при низких значениях pH химизм инконгруэнтного растворения скородита описывается второй реакцией, а также

$$FeAsO_4\cdot 2H_2O \rightarrow H_2AsO_4^- + Fe(OH)^{2+} + OH^-.$$

При низких концентрациях арсената в растворах скородит может существовать метастабильно и быть устойчивым при pH меньше 1,5.

Следует подчеркнуть, что активные сторонники перевода мышьяка для складирования и захоронения в виде скородита или мышьякового ферригидрита особое внимание обращают на тот факт, что для обеспечения стабильности этих отвальных форм необходимо поддерживать, «по меньшей мере, в течение нескольких лет **подходящие условия хранения**» [3].

Проведенные в начале наступившего столетия в Объединённом институте геологии, геохимии и минералогии (ОИГГМ) СО РАН многоплановые полевые исследования отвалов сульфидных и мышьяксодержащих материалов ряда горно-обогатительных производств показали реальную возможность угрозы окружающей среде [9–13 и др.]. В этих работах достаточно внимания было уделено вопросу поведения мышьяка в отвальных массивах. Было показано, что процесс гипергенного изменения в отвалах приводит к разрушению геохимических связей, утрачиваются корреляции между компонентами техногенной системы. Минеральные конгломераты, образующиеся в отвалах, отражают последовательность отложений уже вторичных соединений и фаз, которые формируются на геохимических барьерах, что и определяет зональность минеральных горизонтов в массиве отвала. Происходит переотложение фаз с изменением физико-химических условий в пóровых водах. Являясь агрессивным растворителем, пóровые воды представляют угрозу загрязнения окружающей среды в паводковые периоды, сезон дождей, когда фильтрация через массив отвала способствует вымыванию большого количества токсичных компонентов. Так, при хранении сульфидсодержащих отходов происходит их окисление и образование серной кислоты, сульфидов и других токсичных фаз. Растворимость компонентов отвалов, взаимодействующих вначале с пресными, насыщенными кислородом атмосферными осадками, приводит к резкому изменению их окисляющих и растворяющих способностей. При этом состав пóровых растворов определяется уже составом равновесных с ним вторичных минералов и устанавливается вертикальная геохимическая зональность гипергенных растворов.

Наиболее реальные пути распространения токсичных компонентов вокруг отвалов — это их дренажные и сезонные потоки. Они выносят большое количество токсичных, растворимых вто-

ричных соединений, загрязняющих окружающую среду. Геохимическая компонента загрязнителей окружающей среды в первую очередь зависит от состава отвала и используемых в технологическом процессе реагентов, растворов, а уровень концентраций токсичных компонентов целиком определяется условиями хранения. Дренаж формируется за счёт фильтрации через массив отвала воды атмосферных осадков и поверхностных стоков.

Так, например, инфильтрационные растворы, дренажирующие из отвала сульфидных кеков Берикуля, характеризуются высокими значениями Eh (449 мВ) и низкими pH (2,3). Эти растворы относятся к сильным минерализованым (40 г/л) сульфатно-арсенатным железистым водам с концентрацией As = ~ 1 г/л. Мышьяк в них до 65 % находится в форме As(III) — $As(OH)_4^-$, а остальной в As(V) — H_3AsO_4 и $H_2AsO_4^-$. А поверхностные растворы характеризуются низким pH (~1,1) и представляют сильнокислые сульфато-железистые рассолы с минерализацией, равной более 49 г/л. Среднее содержание As равно 0,2 г/л в основном в форме As(V). В поровых растворах мышьяк находится в форме As(III), в виде комплексов $FeHAsO_4$ и FeH_2AsO_4 в сернокислых растворах с pH = 1–2. При снижении pH происходит диссоциация гидросульфатных и гидроарсенатных комплексов железа, что приводит к осаждению сульфатов, арсенатов и сульфоарсенатов железа.

Следующий пример — отвалы комбината «Тувакобальт». За время хранения отвалы претерпели значительные изменения. Контрастность распределения элементов в массиве по вертикали, высокие содержания мышьяка и металлов в пóровых растворах — результат интенсивных процессов их миграции под воздействием факторов окисления и растворения. Переотложение вторичных соединений происходит в виде растворимых форм (арсенатов кобальта, никеля, меди, кальция). В последующих циклах они могут свободно мигрировать за пределы хранилищ с водными потоками. Взаимодействие массы отходов с различного рода водами приводит к интенсивному выщелачиванию мышьяка. Скорость поступления мышьяка в раствор наибольшая в кислой среде. В щелочных условиях концентрации его растворённых форм достигают больших значений, хотя и с меньшей скоростью.

Подобная динамика гипергенеза, практически, характерна для любого хвостохранилища или отвала. Отсюда следует, что любые охранные меры в виде складирования в могильниках, хвостохранилищах являются лишь временными, способными только замедлить процессы миграции мышьяка из отвалов, но не решить данную проблему.

Поэтому особое внимание заслуживают работы школы Е.А.Букетова, проведенные под руководством профессора С.М.Исабаева, по выводу мышьяка в малорастворимый компактный продукт посредством низкотемпературного сульфидизирующего обжига упорных мышьяксодержащих концентратов и промпродуктов металлургических переделов [14–17 и др.]. Данная технология наиболее отвечает требованию экологии и производственной безопасности технологического процесса. Обжиг осуществляется при температурах ≥550 ºС в печи шахтного типа по схеме противотока шихта – газовый поток. Технология прошла опытно-промышленные испытания, в том числе на концентратах ряда месторождений Казахстана, и была в своё время внедрена на Неждaнинском ГОКе.

В последующем данная технология была использована в работах института «Гидроцветмет» (г. Новосибирск) в исследованиях по комплексной переработке золото-мышьяковых упорных концентратов и промпродуктов ряда месторождений Сибири, включающих предварительный сульфидизирующий обжиг и последующую плавку на коллектор [2, 18–22]. В целом эти исследования показали перспективность данной технологии. Вывод мышьяка из продуктов обжига в возгоны составил 97–98 %. Возгоны представляют не требующий спецзахоронения сульфид мышьяка с содержанием в нём порядка 60–70 % As. Остаточная концентрация мышьяка в огарке не превышает 0,20 % масс. Полученный сульфид мышьяка, сплавленный в брикеты, может храниться, транспортироваться как обычный химический реактив (IV группа опасности) и использоваться для производства товарной продукции.

В сложившихся условиях наиболее актуальным являются поиски возможности многотоннажного использования мышьяка, что позволило бы снизить объёмы мышьяковых отвалов, упорядочить вывод мышьяка из технологических процессов. В этой связи в плане многотоннажной реализации мышьяка отходов металлургических производств особое внимание заслуживают две отрасли (после сельского хозяйства):

– производство антисептиков для деревообрабатывающей отрасли [23, 24]. Оно достаточно активно развивается в ряде зарубежных стран, особенно в США;

– производство антикоррозионных и противообрастающих покрытий (краски) корпусов морских судов, гидротехнических и других сооружений, трубопроводов, эксплуатируемых в биоагрессивных

средах. Это направление пока вообще не реализуется, хотя многолетние работы, проводимые совместно Институтом химии ДВО РАН и институтом «Гидроцветмет», в последующем ИХТТМ СО РАН, показали его перспективность [25–27 и др.].

Морские испытания первого опытного покрытия на основе упрощённой термопластичной матрицы и биоцида — возгонов сульфидизирующего обжига золото-мышьяковых концентратов в количестве до 40 % к массе покрытия, показали, что данный тип покрытия способен эффективно выполнять свои функции в течение годичного навигационного периода. Далее был разработан ряд опытных образцов термопластичных покрытий для защиты трубопроводов и конструкций в подземных и других биоагрессивных средах; гидроизоляции бетонных подвальных помещений; защиты корпусов морских малотоннажных судов.

Особо следует отметить уникальный экологический фактор последнего направления. Соединения мышьяка, обладая матаболизмом, не аккумулируются в биосистемах. Поступая с покрытия в пограничный водный слой и выполнив свои защитные функции, мышьяк взаимодействует с растворёнными в воде солями. Минуя все локальные этапы природного круговорота, он сразу переходит в устойчивую хранимую форму океанических отложений [28].

Таким образом, интенсивное использование солей мышьяка при обработке древесины и в противообрастающих покрытиях для морских судов, трубопроводов и других сооружений, эксплуатирующихся в биоагрессивных средах, — наиболее рациональный путь к реальному сокращению промышленных мышьяковых отвалов.

References

1. *Matschullat J.* // Sci. Total. Environ. — 2000. — Vol. — 249. — P. 297.
2. *Kopylov N.I., Kaminsky Y.D.* Arsenic. — Novosibirsk: Sib.univer. Press, 2004. — 367 p.
3. *Riveros P.A., Dutrizac J.E., Spencer P.* // Canadian Metallurgical Quarterly. — 2001. — Vol. 40. — № 4. — P. 395–420.
4. *Harris G.B.* // Minor Elements / Soc. Min. Met. Expl., Littleton, CO, USA. — 2000. — P. 3.
5. *Naboychenko S.S., Mamyachenkov S.V., Karelov S.V.* Arsenic in nonferrous metallurgy. — Yekaterinburg: Ural Branch of RAS INSS, 2004. — 240 p.
6. *Robins R.G.* // Metallurg. Trans. B. — 1981. — Vol. 12B. — P. 103–109.
7. *Robins R.G.* // Amer. Mineral. — 1987. — Vol. 72(7–8). — P. 842–844.
8. *Robins R.G., Jayaweera L.D.* // Min. Proc. Extr. Met. — 1992. — Rev. 9. — P. 255–271.
9. *Bortnikov S.B., Gas'kova O.L., Ayriyants A.A.* Man-made lakes. — Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, Branch «Geo», 2003. — 120 p.
10. *Bortnikov S.B., Gas'kova O.L., Bessonova E.P.* Geochemistry of man-made systems. — Novosibirsk: Academic, 2006. — 169 p.
11. *Gas'kova O.L., Bortnikov E.P., Bortnikov S.B., Androsova N.V.* // Chemistry for Sustainable Development. — 2000. — Vol. 8. — № 3. — P. 373–37.
12. *Gas'kova O.L., Bortnikov S.B., Ayriyants A.A. etc.* // Geochemistry. — 2000. — № 3. — P. 317.
13. *Gas'kova O.L., Bessonova Y.V., Bortnikova S.B.* // Appl.Geochim. — 2003. — Vol. 18. — № 9. — P. 1361.
14. *Isabayev S.M., Pashinkina A. et al.* Physical-chemical basis of arsenic sulfide compounds. — Alma-Ata: Nauka, 1986. — 184 p.
15. Chemistry and Technology of chalcogens and chalcogenides / Abstracts of IV All-Union meetings and international conferences, Karaganda: HMI Academy of Sciences of Kazakhstan, 1978, 1982, 1986, 1990, 1995.
16. *Isabayev S., Kuzgibekova H.* // Integrated use of mineral raw materials. — 2000. — № 1. — P. 61.
17. *Isabayev S., Kuzgibekova H.* // Non-Ferrous Metals. — 2002. — № 4. — P. 33.
18. *Kopylov N.I., Litvinov V.P., Musin D.Y.* // Non-Ferrous Metals. — 1995. — № 3. — P. 17.
19. *Kopylov N.I., Litvinov V.P. et al.* // Non-Ferrous Metals. — 1995. — № 5. — P. 23.20.
20. *Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Matsenko Y.A.* // Non-Ferrous Metals. — 1997. — № 11–12. — P. 31.
21. *Kopylov N.I., Kaminsky Yu.D., Musin D.* // Non-Ferrous Metals. — 1999. — № 3. — P. 24.
22. *Kopylov N.I., Litvinov N.I., Kaminsky Yu.D.* // Non-Ferrous Metals. — 2001. — № 4. — P. 39.
23. Abstracts of scientific-technical conference «Opportunities for the production and use of arsenic preservatives to protect wood and other materials from biological damage», 13–15.09.1988 / ed. D.A.Belenkova. — Sverdlovsk, 1988. — 73 p.
24. Production, use, properties of the first Russian chromo-copper-arsenic (CCA) preservative ULTAN / Materials Mezhregion. Scientific-practical conference. — Yekaterinburg: UrGLTU, 2006. — 55 p.
25. *Kopylov N.I., Kaplin Y.M. et al.* // Chemical Technology. — 2006. — Vol. 7. — № 9. — P. 43.
26. *Kopylov N.I., Kaplin Y.M. et al.* // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2007. — Vol. 41. — № 5. — P. 781.
27. *Kaplin M., Kopylov N.* // Nature without Frontiers / Materials of the II Intern. Environmental Forum. — Beijing: Publishing House of the Far Eastern University, 2007. — P. 92.

28. *Kopylov N.I.* Ecology of urban areas // Materials of II-nd Kazakhstani Environmental Forum. — Ust-Kamenogorsk: The East Kazakhstan State Technical University, 2010. — P. 235.

УДК 536.722 + 541.451

Оксидные инкременты стандартной энтальпии образования сложных кислородсодержащих соединений

Oxide increments of the standard formation enthalpies of oxygen-containing complex compounds

Оскембеков И.М.[1], Шарипова З.М.[2], Бектурганов Н.С.[1]

[1]*Химико-металлургический институт им. Ж.Абишева, Караганда;*
[2]*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: zauresharipova@mail.ru)*

Оттекқұрамдас кристалды анорганикалық қосылыстар түзілуінің стандартты энтальпиясын есептеу үшін оксидтік икременттердің энтальпиялық жүйесі жасалды. Әдебиет мәліметтермен салыстыру мысалында анорганикалық заттар түзілуінің стандартты энтальпиясы ұсынылған оксидтік икременттердің энтальпиялық жүйесі негізінде есептеудің дәлдігі көрсетілген. Анорганикалық сульфаттар мысалында есептеудің басқа әдістерімен салыстыру жүргізілген.

The paper presents the system of enthalpy oxide increments to calculate the standard enthalpy of formation of complex oxygen-containing crystalline inorganic compounds. The accuracy of the calculation of standard formation enthalpy of inorganic compounds is shown in comparison with literature data on the basis of the proposed system of oxide enthalpy increments. Comparison with other methods of calculation is shown in the example of inorganic sulfate.

В настоящее время среди многочисленного класса неорганических кислородсодержащих соединений еще имеются вещества (и к ним прибавляются вновь открываемые), для которых отсутствует информация о термодинамических свойствах, в частности, по стандартной энтальпии образования. Данное обстоятельство затрудняет проведение термодинамического анализа процессов с участием новых веществ. В этой связи мы разработали оксидную систему инкрементов для расчета стандартной энтальпии образования сложных неорганических кислородсодержащих соединений.

Использование предлагаемой системы инкрементов основано на свойстве аддитивности стандартной энтальпии образования $\Delta_f H^0_{298,15}$ и определении ее для сложных оксидов как суммы энтальпийных инкрементов ΔH^i простых оксидов:

$$\Delta_f H^0_{298,15}(ABO_2) = \Delta H^i(AO) + \Delta H^i(BO).$$

При этом допускаем, что сложные кислородсодержащие соединения можно рассматривать как оксидные системы

$$ABO_2 = (AO)(BO).$$

Аналогичный подход к определению термодинамических величин используют авторы расчетных методов [1–3], с той лишь разницей, что они рассматривают соединения как совокупность ионов и определяют величины через ионные инкременты.

Значения энтальпийных инкрементов простых оксидов мы рассчитали, используя данные [4]. При этом мы различали катион- и анионобразующие оксиды, т.е. оксиды, которые с водой образуют соответственно основания и кислоты. Для катионобразующих оксидов и оксида водорода приняли постоянными их энтальпийные инкременты (у оксида водорода он равен –251 кДж·моль$^{-1}$). Инкременты анионобразующих оксидов обнаружили свою зависимость от природы металла в катионобразующем оксиде, с которыми первые образуют сложные оксиды. Полученные значения и зависимости энтальпийных инкрементов оксидов приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

Энтальпийные инкременты катионобразующих оксидов

Оксид	$-\Delta H^i$, кДж·моль$^{-1}$	Оксид	$-\Delta H^i$, кДж·моль$^{-1}$	Оксид	$-\Delta H^i$, кДж·моль$^{-1}$
Li_2O	720	PbO	264	CdO	310
Na_2O	602	Sb_2O_3	782	La_2O_3	1966
K_2O	598	Bi_2O_3	669	Ce_2O_3	2084
Rb_2O	586	Sc_2O_3	1876	Pr_2O_3	2075
Cs_2O	582	TiO_2	976	Nd_2O_3	2004
Fr_2O	582	V_2O_3	1186	Sm_2O_3	2050
BeO	657	Cr_2O_3	1272	Eu_2O_3	1912
MgO	674	MnO	448	Gd_2O_3	2075
CaO	732	FeO	310	Tb_2O_3	2079
SrO	715	Fe_2O_3	806	Dy_2O_3	1983
BaO	690	CoO	289	Ho_2O_3	2125
RaO	674	Co_2O_3	699	Er_2O_3	2096
B_2O_3	1435	NiO	280	Tm_2O_3	2100
Al_2O_3	1837	CuO	192	Yb_2O_3	2042
Ga_2O_3	1044	ZnO	393	Lu_2O_3	2021
In_2O_3	841	Y_2O_3	2081		
SnO_2	623	ZrO_2	1159		

Таблица 2

Энтальпийные инкременты анионобразующих оксидов

Анионобразующий оксид	Катионобразующий оксид	$\Delta H^i = a + b(N-1) + c(N-1)^2$, кДж·моль$^{-1}$		
		$-a$	$-b$	c
1	2	3	4	5
SiO_2	I	891	39,7	2,09
	II	799	37,7	1,59
	III	686	39,7	2,09
	IV	879	0	0
	V	874	0	0
CrO_3	I	540	119	11,5
	II	515	79,5	6,82
	IV	598	0	0
	V	628	0	0
	VI	661	0	0
	VII	644	0	0
Mn_2O_7	I	753	161	18,3
	II	665	167	19,9
	IV	933	0	0
	V	967	0	0
	VI	962	0	0
	VII	975	0	0
Fe_2O_3	I	812	0	0
	II	791	0	0
	IV	791	0	0
	V	703	0	0
	VI	753	0	0
	VII	653	0	0
CO_2	I	473	27,8	2,30
	II	310	73,2	6,28
	IV	431	0	0
	V	397	0	0
	VII	418	0	0

1	2	3	4	5
SO_3	I	653	62,8	4,18
	II	406	138	13,1
	III	326	138	13,1
	IV	602	0	0
	V	628	0	0
	VI	661	0	0
	VII	657	0	0
Cr_2O_3	I	954	119	11,5
	II	958	79,5	6,82
	IV	1146	0	0
	V	1130	0	0
	VI	837	0	0
	VII	728	0	0
Mn_2O_3	I	728	161	18,3
	II	640	161	18,3
	IV	908	0	0
	V	941	0	0
	VI	937	0	0
	VII	950	0	0
N_2O_5	I	136	123	13,1
	II	139	163	15,4
	IV	121	0	0
	V	167	0	0
	VI	180	0	0
	VII	142	0	0
P_2O_5	I	1418	391	43,9
	II	1142	391	43,9
	III	1021	391	43,9
	IV	1757	0	0
	V	1904	0	0
	VI	1858	0	0
	VII	1678	0	0

Примечание: *N* — номер группы периодической таблицы элементов для металла в катионобразующем оксиде; I — оксиды щелочных металлов; II — оксиды щелочноземельных металлов; III — оксиды металлов третьей группы периодической таблицы элементов; IV — оксиды 3*d*-элементов; V — оксиды 4*d*-элементов; VI — оксиды 5*d*-элементов; VII — оксиды 4*f*-элементов.

Способ расчета стандартной энтальпии образования методом оксидных инкрементов приведен на примере K_3PO_4 и $CaMg(SiO_3)_2$.

Фосфат калия K_3PO_4 можно представить в виде системы из трех оксидов калия и одного оксида фосфора: $(K_2O)_3(P_2O_5)$. Его стандартная энтальпия образования равна сумме оксидных инкрементов:

$$\Delta_f H^0_{298,15}(K_3PO_4) = 1{,}5\Delta H^i(K_2O) + 0{,}5\Delta H^i(P_2O_5) =$$
$$= 1{,}5(-598) + 0{,}5(-1418 - 391(3-1) + 43{,}9(4-1)^2) = -1995 \text{ кДж/моль}.$$

Двойной силикат кальция и магния $CaMg(SiO_3)_2$ можно представить в виде системы из одного оксида кальция, одного оксида магния и двух оксидов кремния: $(CaO)(SiO_2)$ $(MgO)(SiO_2)$. Его стандартная энтальпия образования равна сумме оксидных инкрементов:

$$\Delta_f H^0_{298,15}(CaMg(SiO_3)_2) = (\Delta H^i(CaO) + \Delta H^i(SiO_2)) + (\Delta H^i(MgO) + \Delta H^i(SiO_2)) =$$
$$= (-732 - 799 - 37{,}7\cdot 3 + 1{,}59\cdot 9) + (-674 - 799 - 37{,}7\cdot 3 + 1{,}59\cdot 9) = -3202 \text{ кДж/моль}.$$

О точности расчета на основе предлагаемой системы оксидных инкрементов можно судить по таблице 3, где для сравнения приведены литературные [4] и рассчитанные нами значения стандартной энтальпии образования некоторых сложных оксидов с указанием отклонения расчетных значений относительно литературных.

Таблица 3

Литературные и расчетные значения стандартной энтальпии образования некоторых сложных оксидов

Соединение		$-\Delta_f H^0$, кДж·моль$^{-1}$		Отклонение, %
Формула	Оксидная система	лит.	расчет.	
$Pr_2(CO_3)_3$	$(Pr_2O_3)(CO_2)_3$	3305	3329	0,7
K_3PO_4	$(K_2O)_3(P_2O_5)$	1987	1995	0,4
$CaCrO_4$	$(CaO)(CrO_3)$	1411	1424	0,9
$MnFe_2O_4$	$(MnO)(Fe_2O_3)$	1226	1239	1,1
$CoMn_2O_4$	$(CoO)(Mn_2O_3)$	1216	1197	1,6
Li_2SO_4	$(Li_2O)(SO_3)$	1431	1432	0,1
$MgSiO_3$	$(MgO)(SiO_2)$	1548	1544	0,3
$RbNO_3$	$(Rb_2O)(N_2O_5)$	496	502	1,2
$Tb(MnO_4)_3$	$(Tb_2O_3)(Mn_2O_7)_3$	2489	2502	0,5
$CaCr_2O_4$	$(CaO)(Cr_2O_3)$	1841	1867	1,4
$CaMg(SiO_3)_2$	$(CaO)(SiO_2)$ $(MgO)(SiO_2)$	3201	3202	0,03
$Na_2Zn(SO_4)_2$	$(Na_2O)(SO_3)$ $(ZnO)(SO_3)$	2381	2359	0.9
$NaLu(CrO_4)_2$	$(Na_2O)(CrO_3)$ $(Lu_2O_3)(CrO_3)_3$	2674	2644	1,1

Кроме того, оценка стандартной энтальпии образования через оксидные инкременты не уступает по точности известным методам. В таблице 4 это показано на примере некоторых неорганических сульфатов, где для сравнения приведены значения стандартной энтальпии образования, полученные по Резницкому[1, 5], по инкрементам Касенова [1], по Морачевскому [6].

Таблица 4

Литературные и расчетные значения стандартной энтальпии образования некоторых неорганических сульфатов

Вещество	$-\Delta_f H^0$, кДж·моль$^{-1}$				
	по литературным данным [4]	по оксидным икрементам	по Резницкому	по инкрементам Касенова	по Морачев-скому
Li_2SO_4	1437,2	1431,6	1464,2	1456,1	1443,8
Na_2SO_4	1389,5	1363,9	1398,0	1380,7	1384,2
K_2SO_4	1439,3	1401,8	1440,5	1404,2	1439,8
Rb_2SO_4	1437,1	1423,3	1440,7	1401,8	–
Cs_2SO_4	1444,3	1444,5	1440,5	1415,7	1470,5
$BeSO_4$	1201,2	1187,9	1247,7	1278,1	1211,5
$MgSO_4$	1287,4	1303,6	1328,6	1368,0	1284,4
$CaSO_4$	1436,3	1434,1	1413,6	1442,4	1422,8
$SrSO_4$	1459,0	1463,4	1433,9	1450,8	1445,5
$Al_2(SO_4)_3$	3441,8	3485,8	3554,9	3518,1	3448,7
$Fe_2(SO_4)_3$	2580,3	2612,0	2582,5	2623,0	2593,2
$NiSO_4$	873,5	882,0	895,2	894,9	895,5
$CuSO_4$	770,9	794,0	779,3	783,7	756,2
$ZnSO_4$	981,4	995,0	1003,7	988,0	986,9
$La_2(SO_4)_3$	3946,8	3949,0	4077,0	3846,6	–

Таким образом, разработана система оксидных инкрементов, которую можно использовать для оценки стандартной энтальпии образования сложных кислородсодержащих соединений в твердом состоянии.

References

1. *Kasenov B.K., Pashinkin A.S., Aldabergenov M.K.* Thermodynamic methods in chemistry and metallurgy. — Almaty: Rauan, 1994. — 256 p.

2. *Kumok V.N.* The problem of matching methods to evaluate the thermodynamic characteristics / Direct and inverse problems in chemical thermodynamics. — Novosibirsk: Nauka, 1987. — P. 108–123.
3. *Kireyev V.A.* Methods of practical calculations in thermodynamics of chemical reactions. — M.: Khimiya, 1975. — 536 p.
4. Thermal Constants of Substances / Edited by V.P.Glushko. — M.: Nauka, 1965–1981. — № 1–10.
5. *Reznitsky L.A.* An approximate method for calculating the heats of formation of inorganic compounds // Zh. Fiz. Khim. — 1986. — Vol. 35. — № 8. — P. 1853–1859.
6. *Morachevsky A.S., Sladkov I.V.* Thermodynamic calculations in metallurgy / Directory. — M.: Metallurgiya, 1985. — 137 p.

УДК 74.58

О некоторых проблемах применения тестовой формы контроля в высших учебных заведениях

Some problems in applying the test form of control in higher education

Ергалиева Э.М.[1], Корольков И.В.[1], Шарипова З.М.[1], Губенко М.А.[2]

[1]*Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: erg_el@mail.ru);*
[2]*Костанайский государственный педагогический институт*

Мақалада жоғары оқу орындарындағы білім бақылауының тестілік түрін қолдануының кейбір аспектілері қарастырылған. Тестілік әдістерінің ерекшеліктеріне, тестердің сапасына және оларды қолдану шарттарына байланысты бақылаудың тестілік түрінің құндылықтары мен кемшіліктері талқыланған. Автоматтандырылған тестілік бақылауының кейбір мәселелері Қарағанды мемлекеттік университетінің және Қостанай мемлекеттік педагогикалық институтының тәжірибелері негізінде қарастырылған.

Some aspects of using the test form of knowledge control in higher education are discussed in the article. There were discussed the advantages and disadvantages of the test form of control caused by the peculiarities of both test methods and quality of the tests and conditions of their use. Some of the problems of the automated test control are considered based on the experience of Karaganda State University and Kostanay State Pedagogical Institute.

За последние десятилетия тестовая форма контроля знаний прочно вошла в систему образования на всех уровнях контроля результатов процесса обучения (предварительный, текущий, промежуточный и итоговый контроль). Анализ научно-методической литературы по этой проблеме показывает, что существуют объективные причины, обусловливающие необходимость этого процесса. Во-первых, одной из главных проблем управления качеством образовательного процесса в вузе является объективность контроля знаний; во-вторых, на современном этапе развития общества проявляется тенденция глобальной компьютеризации всех сфер деятельности человека, в том числе и образования; в-третьих, существует противоречие между постоянно увеличивающимся объемом и сложностью материала и возможностями контроля его усвоения. Широкому и массовому распространению тестовых форм контроля в системе высшего образования способствует введение кредитной и модульно-кредитной технологий обучения в вузах республики.

Быстрая и надежная оценка знаний студентов является задачей педагогической квалиметрии и может осуществляться методами тестирования. Такая форма контроля знаний, обладая рядом ценных преимуществ, предоставляет широкие возможности для выполнения указанной выше задачи, однако в настоящее время остро стоит проблема несоответствия между ожиданиями и реальным положением вещей. Зачастую количественная оценка знаний студентов, которую дает тестовый контроль, не соответствует оценке качественной, которую может дать специалист — преподаватель или работодатель.

В комплексе проблемных факторов можно выделить два уровня: недостатки тестового контроля как метода оценки знаний, с одной стороны, и несоблюдение требований к подготовке тестовых заданий, к процедуре тестирования и другие погрешности в применении данного метода — с другой.

К последним можно отнести и «перегибы»: например, отказ от традиционных форм контроля в пользу тестового или несбалансированность в их совместном использовании.

В литературе широко обсуждаются как достоинства, так и недостатки педагогического тестирования. Само слово «тест» обозначает испытание, пробу, измерение и происходит от английского «test» — проверка, задание.

Педагогический тест определяется как «система параллельных заданий равномерно возрастающей трудности, позволяющая оценить структуру и качественно измерить уровень подготовленности испытуемых» [1].

Тест как форма контроля имеет вековую историю, разработка теории тестирования и его внедрение в систему образования США, согласно Торндайку, происходили в три этапа начиная с 1900 г. [2]. Таким образом, перед нашей системой образования не стоит задача разработки теории тестирования, только лишь вопросы адаптации данного метода к нашим условиям и овладения методологией правильного его применения. Эти процессы требуют затрат определенных усилий и времени.

Для разработки, конструирования, апробации тестовых заданий, а также для проведения тестирования необходимы специалисты в области педагогических измерений. То есть каждый преподаватель, составляющий тесты, должен быть специалистом не только в области своей дисциплины, но также в педагогике и психологии, в такой узкой области, как педагогическая квалиметрия. К сожалению, подготовка таких специалистов не ведется.

Тесты и тестовые задания оцениваются по следующим критериям: надежность, валидность, дифференцирующая способность и др. Правильно составленные тестовые задания должны удовлетворять следующим требованиям [3]:

– общая тема;
– взаимосвязанность тестовых заданий между собой;
– взаимодополняемость и упорядоченность;
– унифицированность, удобность;
– общеизвестность используемых терминов и понятий, их соответствие программе и первоисточникам;
– краткость и др.

Даже составленные с соблюдением всех требований и правил тесты имеют свои недостатки, как и любые другие отдельно взятые формы контроля.

Так, традиционная система контроля качества обучения критикуется в первую очередь за субъективизм оценок педагогов. Исследования объективности оценивания показали, что в различных ситуациях за один и тот же ответ разброс оценок может быть от «2» до «5» [4]. Также среди недостатков приводятся невозможность стандартизирования показателей качества знаний, отсутствие единой для всех шкалы оценивания. Субъективизм обусловливает не только невоспроизводимость результатов проверки, но и приводит к тому, что традиционные формы контроля не могут в полной мере обеспечить самоконтроль и самооценку студентов в их учебной деятельности [5]. Однако эти недостатки не являются поводом для полного отказа от традиционных форм контроля.

К преимуществам тестовой формы контроля, в первую очередь, относят технологичность, возможность стандартизации и объективность.

Технологичность тестовой формы контроля заключается в возможности автоматизирования процесса его проведения, чего не позволяет ни одна другая форма контроля. Это является важным преимуществом, так как для повышения качества образования существует объективная необходимость инструментального его измерения. Так, многофакторный и многомерный анализ статистических результатов обучения, полученных с помощью тестирования, позволяет оценить качественные и количественные показатели результатов деятельности как студентов, так и преподавателей. Компьютеризация и автоматизация тестового контроля обеспечивают его объективность, массовость и тотальность, создают равные условия для всех студентов, облегчают процедуру проверки ответов.

Тестирование создает эмпирическую базу для стандартизации того минимума знаний и навыков, которые требуются от студентов на разных ступенях обучения. Стандартизированность тестовых заданий также предоставляет возможность разработки единых тестов для различных вузов на основе требований государственных образовательных стандартов.

Быстрота и удобство применения данной формы контроля способствуют более рациональному использованию времени занятий. Экономия времени позволяет охватить больший объём содержания,

а также обеспечивает обратную связь в процессе обучения. Тестирование позволяет не только выявить уровень овладения студентами знаниями, умениями и навыками, но и соотнести эти уровни по предмету в целом и по отдельным его разделам и темам.

Тестирование выполняет не только контролирующую функцию, оно может выступать как форма закрепления, уточнения, осмысления и систематизации материала, а также как форма самоконтроля студента.

Применение тестирования активизирует и развивает познавательную деятельность студентов. Необходимость выбрать правильный ответ, проанализировать его развивает мышление. При выполнении задания отрабатываются приемы применения соответствующего правила, совершенствуются навыки выполнения всех логических операций, также развиваются память и внимание.

В.С.Аванесов [1] выделяет следующие преимущества заданий в тестовой форме:

– логическое преимущество — возможность его превращения после ответа студента в форму истинного или ложного высказывания;
– технологическое преимущество — соответствие требованиям автоматизации рутинных компонентов обучения и контроля знаний;
– семантическое преимущество — лучшее понимание смысла и значения тестового утверждения по сравнению с вопросом.

Также в качестве доводов в пользу применения тестовой формы контроля часто приводят следующие особенности: возможность осуществления контроля каждого студента на всех этапах процесса обучения при охвате всех разделов учебной программы с учетом особенностей предмета и его разделов, возможность прогнозирования будущих результатов обучения, стимулирование систематической деятельности студентов на занятиях и др.

Практически все перечисленные выше достоинства тестовой формы контроля имеют место только при условии правильного составления и применения тестовых заданий. В отличие от преимуществ недостатки, заложенные в самой природе тестовых заданий, не всегда зависят от качества тестов. Некоторые недостатки присущи самой сути тестирования как формы контроля и могут быть устранены только сочетанием тестов с другими формами контроля усвоения знаний.

Один из основных недостатков тестовой формы контроля — кажущаяся легкость и реальная трудность разработки и применения тестов. При формировании содержания самих тестовых баз в отборе и формулировке тестовых вопросов может проявляться субъективизм. Хороший тест должен отвечать требованиям валидности и надежности, на деле же эмпирически никто не проверяет коэффициенты соответствия этим требованиям. Зато результаты таких тестирований принимаются «на веру», причем удельный вес результатов тестирования порой составляет больше половины от суммы баллов при итоговой аттестации, что сказывается на объективности оценки.

Существенным недостатком тестирования является отсутствие индивидуального подхода. Тесты, апеллируя к стандартному применению знаний, приучают студентов к репродуктивности. Оценка способности к творческой и конструктивной деятельности тестовой системой не предусмотрена. Основная функция педагогического контроля — выявить уровень усвоения знаний, а высшим уровнем является творчество, умение ставить перед собой задачу и решать её. Тестированием можно оценить лишь репродуктивный и продуктивный уровни усвоения знаний, что снижает мотивацию студентов к совершенствованию своих знаний и умений, реализации творческого потенциала.

Существует большая вероятность выбора ответа наугад. Так, выбирая из предложенных ответов только варианты «А» или делая произвольный выбор, можно получить средний (при везении — даже хороший или отличный) результат, что устраивает многих студентов и позволяет им не прилагать никаких усилий при выполнении задания. В таких случаях все положительные стороны тестирования сводятся к нулю, так как контроль становится формальностью. К формализации тестового контроля приводит и возможность списывания, подготовки шпаргалок. Часто приводится в пример практика использования шпаргалок как недостаток традиционной формы контроля, когда, располагая небольшим числом вопросов и большим количеством времени, студент может пользоваться книгами и заготовленными материалами для ответа на вопрос. Считается, что большое количество тестовых заданий при минимальном времени, отведенном на их решение, не допускает подобных явлений. Однако часто студенты получают доступ не только к тестовым заданиям, но и к правильным ответам, что позволяет как списывать, так и заучивать их. Таким образом, практика списывания не только возможна при тестовой форме контроля, но может быть значительно облегчена за счет удобства структуры заданий и простоты их заучивания. Кроме того, существует категория студентов, психические особенности

которых плохо соответствуют тестовой методике, они получают заниженные или завышенные оценки. Формализация тестовой формы контроля приводит к снижению объективности, к изменению отношения студентов к учебному процессу, к его дискредитации.

При тестировании проверяются лишь конечные результаты действий, логику и характер рассуждений проследить невозможно. То есть, как отмечают зарубежные психологи, фиксируются стратегии исполнения, а не понимания, оценки и выбора [6]. Это не позволяет вскрыть корни проблемы, понять, в чем именно заблуждается студент, приходя к неверному ответу. Также оценка выполнения задания является слишком категоричной — задание или выполнено или не выполнено.

Не все характеристики знаний, умений и навыков можно диагностировать тестированием. Одной из таких характеристик является навык речи. Письменную и устную культуру речи можно проверить только произвольным её изложением, тестовых приемов для этого пока не существует. Умение дополнять свой ответ примерами, оперировать фактами, отстаивать свою точку зрения, выражать свои мысли — эти качества для многих специальностей являются важными в профессиональном отношении. Они не только не поддаются оцениванию с помощью тестирования, но и при преобладании данной формы контроля не развиваются должным образом. При выполнении тестового задания студент получает несколько вариантов ответов, в том числе и правильный, и зачастую ему достаточно лишь узнать его. Сможет ли он самостоятельно воспроизвести этот ответ — тестирование не покажет.

Тесты в том виде, в каком они применяются в вузах, имеют недостатки и с точки зрения психологии. Так как в составлении тестовых заданий для промежуточного и итогового контроля принимают участие только преподаватели, ведущие дисциплину, их построение не имеет четкой связи с теориями закономерностей психического развития, а отражает лишь научное содержание дисциплины. Но даже содержание дисциплины тесты не всегда могут охватить полностью в связи с особенностями некоторых предметов или их узкоспециализированных разделов. Например, в содержание дисциплины «Химия элементов», согласно программе, входит 12 тем. Вызывает сомнение, что 20 вопросов одного варианта теста могут объективно проверить знания по данному курсу [7]. А если тем больше?

В практике применения автоматизированных систем тестирования имеются свои проблемы. В идеале тест, который проходит студент, должен содержать тестовые задания по всему объему пройденного раздела или дисциплины, однако программа, которая используется в КарГУ, делает случайную выборку заданий. Таким образом, несмотря на соотношение сложных, простых и легких заданий, а также тем и разделов, из которых состоит база тестовых заданий, их распределение происходит неравномерно. Случайная выборка может содержать задания по одной или нескольким темам, не обязательно по всем, также неравномерной она может быть и по сложности.

Компьютерная программа, разработанная в КарГУ, используемая также в КГПИ, позволяет распределять тестовые задания по модулям и категории сложности. При разработке тестов каждому заданию присваиваются буквенные обозначения уровня сложности и отношения к модулю, благодаря чему программа может «узнавать» задания и распределять их среди студентов более равномерно. Составление тестовых заданий — сложный и трудоёмкий процесс, включающий множество этапов — от анализа содержания дисциплины до экспертизы баз тестовых заданий. База должна содержать задания на знание понятий, теорий, законов, фактов, кроме того, вопросы делятся по назначению: значимые для усвоения курса, модуля, темы, вопроса лекции или частного случая (также с указанием соответствующих буквенных обозначений). При экспертизе базы тестовых заданий, для которой создаются экспертные комиссии на соответствующих кафедрах КГПИ, проверяется не только качество тестовых заданий, но и процентное соотношение заданий определенного уровня сложности и назначения. Работа с базами тестовых заданий для этой программы требует навыков работы в её среде, что осложняет работу составителя тестов.

До настоящего времени в КГПИ тестовые и устные экзамены практиковались в следующем процентном соотношении: 40 % дисциплин сдавались в устной форме, 60 — в форме компьютерного тестирования. Рубежный контроль осуществлялся в форме коллоквиумов и зачетов. В отношении рубежного контроля практика осталась прежней, но в соответствии с новым положением экзамены сдаются комплексно (несколько предметов сразу) по тестовым сборникам. Один вариант содержит 40 тестовых заданий по каждой дисциплине, на экзамен отводится по одному часу на дисциплину (время может быть увеличено по заявлению преподавателя). Комплексные экзамены проводятся и в КарГУ (подобная проблема обсуждалась) [7].

В КГПИ в тестовой форме сдаются только экзамены, за которые можно получить 40 баллов максимум. Остальные 60 баллов из 100 студент набирает во время занятий. В КарГУ сумма баллов за

тестовые формы контроля — максимум 55 (20 — средний балл за рубежный контроль и максимум 35 — за экзамен). Деятельность студента в течение семестра сказывается на его итоговой оценке лишь на 45 %, остальное зависит от того, как он проходит тестирование. Причем в такой форме контроль осуществляется по всем 100 % изучаемых дисциплин. Так как тестовая система несовершенна, об объективности такой оценки пока говорить не приходится.

Таким образом, при наличии перечисленных недостатков и погрешностей применения метода тестирования как формы контроля знаний показатели качества обучения на данном этапе могут вызывать сомнения. Для изменения сложившейся ситуации требуется дальнейшее совершенствование тестовых форм контроля успеваемости, а также разумное их сочетание с традиционными формами контроля знаний.

References

1. *Avanesov V.S.* The application of tasks in the test form in the new educational technologies // Educational Technology. — 2007. — № 4. — P. 45–68.
2. *Bogdanov I.V., Lazarev S.V. et al.* Psychology and Pedagogics // http://www.myword.ru
3. *Kazdanyan S.S.* About application of the test technology of validation in higher education // Innovation and advanced technologies in the education system. — Penza – Yerevan – Shadrinsk: Sociosphere, 2011. — 317 p.
4. *Kovalev G.S.* Peculiarities of the national exams in the world // National Education. — 2004. — № 2. — P. 21–32.
5. *Efremova N.F.* Test control in education. — M.: The University Book, Logos, 2007. — 263 p.
6. *Allahverdiyev D.T.* Experience of using tests for didactic teaching expertise // Higher education in Russia. — 1993. — № 2. — P. 102–104.
7. *Sharipova Z.M.* Experience of introduction the credit system of education on Chemistry Department of KSU after E.A.Buketov // Bulletin of KSU. Chemistry Series. — 2005. — № 3(39). — P. 13–16.

УДК 536.7:546.19:669.75

Кинетические аспекты процесса осаждения висмута оксидом свинца

Kinetic aspects of the bismuth extraction process with lead oxide

Омаров Х.Б., Алдабергенова С.К., Абсат З.Б., Кочегина Е.В.

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

Құрамында мыс бар қорғасын оксидының технологиялық ерітінділерінен висмутты бөліп алу үрдісі зерттелді. Үрдістің тиімді жағдайлары анықталды, висмутты тұндыру жылдамдығының температурадан тәуелділігі зерттелді, белсендіру энергиясының мәндері есептелді және олардың негізінде үрдістің жүру мүмкіндігінің қорытындысы берілді. Жүргізілген тәжірибе нәтижелері құрамында мыс бар технологиялық ерітінділерден висмутты қорғасын оксидпен бөліп алудың принципиалды мүмкіндігі көрсетілді.

Investigation of the extraction process of bismuth from technological copper-containing solution with lead oxide was carried out. The optimal conditions for carrying out the process were established. The dependence of bismuth precipitation velocity on temperature was studied; the values of activation energy were calculated. The conclusions about possible character of the process were made on the basis of these calculations. The mathematical correlations obtained in the result of calculations were verified on the validity and significance by using statistical tests. The results of experiments carried out showed the principal possibility of bismuth extraction from technological copper-containing solution with this oxide.

Изучение физико-химических, термодинамических и кинетических параметров пиро- и гидрометаллургических процессов позволяет оптимизировать и повысить их эффективность.

Заключительной стадией получения высококачественной меди является электрорафинирование. Именно от процесса электрорафинирования зависит качество меди. В результате высокоэффективного проведения электрорафинирования возможно получить медь чистотой 99,9999 %. Однако

проведение данного процесса затрудняется наличием вредных примесей в электролите, таких как мышьяк, сурьма, висмут, которые имеют электрохимический потенциал, близкий к меди. При наличии высоких концентраций примесей часть электролита выводится из технологического цикла для получения медного купороса.

Одним из перспективных методов решения данной задачи является удаление перечисленных выше примесей в виде труднорастворимых соединений — арсенатов, антимонатов, висмутатов.

Для количественного описания процессов, на протекание которых комплексным образом влияют несколько внешних факторов одновременно, в настоящее время применяется ряд методов математического планирования эксперимента, основывающихся как на причинно-следственном, так и на вероятностном подходе. Благодаря данному методу с помощью полученных математических моделей можно изучать как внутренние связи процесса (находить энергию активации, термодинамические константы), так и прогнозировать поведение системы в изменяющихся внешних условиях (рассчитывать выход продукта в реакторах с распределенными параметрами в различных игровых ситуациях) [1; 2].

В данной работе приведены результаты исследований осаждения висмута оксидом свинца из медного электролита методом математического планирования эксперимента, основанном на вероятностном подходе [3] с использованием обобщенного многофакторного уравнения Протодьяконова, при помощи которого выведена зависимость скорости процесса от температуры и рассчитана энергия активации процесса.

Исследования проведены по пятифакторной матрице на четырёх уровнях. В качестве факторов взяты: отношение Pb:Bi (0,5:1; 1:1; 1,5:1; 2:1); температура, ºС (25, 40, 55, 70); концентрация серной кислоты, г/л (80, 100, 120, 140); продолжительность, мин (15, 30, 45, 60) и способ подачи осадителя (одновременно или частями) (1–4).

Навеску оксида свинца, взятую в необходимом соотношении к висмуту, вводили в раствор медного электролита с заданной температурой. Температура поддерживалась водяным термостатом с точностью ±2 ºС. Процесс осаждения висмута из медьсодержащего сернокислого раствора проводили при непрерывном перемешивании с продолжительностью, диктуемой условием матрицы. По истечении заданного времени твердые осадки отделяли фильтрованием, в фильтрате определяли остаточное содержание висмута титриметрическим методом после выделения из азотнокислого раствора пирофосфатом натрия [4].

После проведения экспериментов осуществлена выборка результатов на точечные зависимости и рассчитаны алгебраические описания точечных зависимостей. Проверка адекватности зависимостей проводилась с использованием коэффициента корреляции:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1)\sum_{1}^{N}(y_э - y_m)^2}{(N-K-1)\sum_{1}^{N} y_э - y_{ср})^2}} > 0{,}66, \qquad (1)$$

где N — число описываемых точек; K — число действующих факторов; $y_э$ — экспериментальное значение результата; y_m — теоретическое значение; $y_{ср}$ — среднее экспериментальное значение.

Значимость коэффициента корреляции определялась неравенством

$$t_R = \frac{R\sqrt{n-k-1}}{1-R^2} > 2\,. \qquad (2)$$

Статистическое описание частных зависимостей представлено обобщённым уравнением Протодьяконова:

$$y_П = \frac{\prod_{i=1}^{k} y_i}{y_{ср}^{k-1}}, \qquad (3)$$

где $y_П$ — многофакторная функция Протодьяконова; y_i — частные функции; k — число факторов; $y_{ср}$ — среднее значение всех учитываемых результатов эксперимента.

Для процесса осаждения висмута оксидом свинца (II) обобщенное уравнение Протодьяконова представлено следующим выражением:

$$Y_П = (4{,}28 + 82{,}65x_1 + (-27{,}8)x_1^2)\cdot(1{,}1 + 1{,}7x_2 + (-0{,}01)x_2^2)\cdot(0{,}3 + 1{,}05x_3 + (-0{,}0047)x_3^2)\times$$
$$\times(5{,}37 + 3{,}07x_4 + (-0{,}0039)x_4^2)56{,}52^{-3}. \qquad (4)$$

Анализ уравнений и экспериментальных данных на адекватность даёт корреляционное отношение R и t_R, что повышает установленный критерий $t_R > 2$ и свидетельствует об удовлетворительной точности описания процесса осаждения висмута оксидом свинца, где $R = 0{,}87$, а $t_R = 12{,}1$.

Уравнение (4), 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 висмута оксидом свинца: Pb:Bi = 2:1, температура 70 ºС, концентрация серной кислоты = 140 г/л, продолжительность осаждения 60 мин и способ подачи осадителя (одновременно или частями) равен 1.

После преобразования и дифференцирования обобщенного уравнения Протодьяконова возможно вычислить скорость процесса и зависимость скорости процесса от температуры:

$$y_c = e^{-a/y_n^{-b}}, \tag{5}$$

$$y_n = \frac{y_1 \cdot y_2 \cdot y_3 \cdot y_4 \cdot y_5}{y_{cp}^n}, \tag{6}$$

$$y_2 = cx_2^d, \tag{7}$$

где x — время.

Дифференцируя уравнение (5) и подставив (6) и (7), получаем:

$$\frac{\partial y_c}{\partial x_2} = y_c(-a)\cdot(-b)y^{-b-1}\frac{dy_2}{dx_2} = y_c a b y_n^{-b}\cdot\frac{y_{cp}^k \cdot y_1 \cdot y_3 \cdot y_4 \cdot y_5}{y_1 \cdot y_3 \cdot y_4 \cdot y_5 \cdot y_{cp}^k}\cdot\frac{dy_2}{dx_2} = a b y_c y_n^{-b} y_2^{-1}\frac{\partial y_2}{\partial x_2}, \tag{8}$$

y_1, y_3, y_4, y_5 — все значения функции, кроме τ (времени).

После логарифмирования:

$$\ln y_c = -a y_n^{-b} = -a\left(\frac{y_1 \cdot y_3 \cdot y_4 \cdot y_5}{y_{cp}^k}\right)^{-b} y_2^{-b} \Rightarrow y_2^{-b} = \frac{-\ln y_c}{a}\cdot\left(\frac{y_{cp}^k}{y_1 \cdot y_3 \cdot y_4 \cdot y_5}\right)^{-b}, \tag{9}$$

где

$$y_2 = \left(\frac{-a}{\ln y_c}\right)^{1/b}\cdot\frac{y_{cp}^k}{y_1 \cdot y_3 \cdot y_5 \cdot y_5}. \tag{10}$$

Частная производная уравнения (10)

$$\frac{\partial y_c}{\partial x_2} = -b y_c \ln y_c y_2^{-1}\frac{\partial y_2}{\partial x_2} \tag{11}$$

справедлива при любых дифференциальных функциях.

Учитывая, что $y_2 = cx_2^d$, получим:

$$\frac{\partial y_2}{\partial x_2} = c d x_2^{d-1} = y_2\frac{d-1}{d}\left(c^{1/d}\cdot d\right) = c^{1/d}\cdot d\cdot y_2^{1-\frac{1}{d}}. \tag{12}$$

Тогда, подставив уравнение (8), имеем:

$$\frac{\partial y_c}{\partial x_2} = -b y_c \ln\cdot c^{1/d}\cdot y_2^{-1/d} = -b y_c \ln y_c c^{1/d} d\left(-\frac{\ln y_c}{a}\right)^{1/bd}\cdot\left(\frac{y_1 \cdot y_3 \cdot y_4 \cdot y_5}{y_{cp}^k}\right)^{1/d} =$$

$$= -b d c^{-1/d} y_c \ln y_c\left(-\frac{\ln y_c}{a}\right)^{1/bd}\cdot\left(\frac{y_1 \cdot y_3 \cdot y_4 \cdot y_5}{y_{cp}^k}\right)^{1/d}. \tag{13}$$

Конечное уравнение (13) позволяет рассчитать скорость процесса в зависимости от времени.

На основе уравнения Протодьяконова зависимость скорости степени осаждения висмута оксидом свинца от температуры найдена методом наименьших квадратов:

$$\ln\frac{\partial y}{\partial x_2} = 12{,}52 - 5012{,}3x, \tag{14}$$

где $x = 1/T$, откуда по множителю $b = -\frac{E}{R}$ определена $E = 49{,}8$ кДж/моль. Изменение скорости процесса осаждения висмута оксидом свинца (II) от температуры приведено в таблице и на рисунке.

Таблица

Изменение скорости процесса осаждения висмута оксидом свинца (II) от температуры

Температура, К	$\frac{\partial y_c}{\partial x_2}$	$\ln\frac{\partial y_c}{\partial x_2}$
298	$2{,}82\cdot10^{-3}$	–16,69
313	$2{,}77\cdot10^{-3}$	–15,97
328	$2{,}72\cdot10^{-3}$	–15,27
343	$2{,}67\cdot10^{-3}$	–14,52

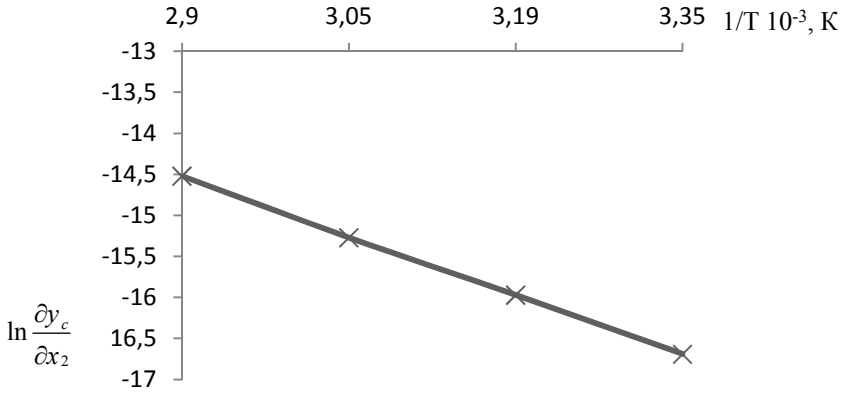


Рис. Изменение скорости процесса осаждения висмута оксидом свинца (II) от температуры

Таким образом, гетерогенный процесс осаждения висмута оксидом свинца протекает в диффузионно-кинетической области, что характерно для смешанной кинетики гетерогенных процессов. Поэтому с целью интенсификации процесса и увеличения скорости диффузии необходимы интенсивное перемешивание, увеличение соотношения оксида свинца к висмуту и повышение температуры и кратности дозирования сорбента.

References

1. *Malyshev V.P.* Random-determined planning of experiment. — Alma-Ata: Nauka, 1981. — 116 p.
2. *Malyshev V.P.* Mathematic planning of metallurgic and chemical experiments. — Alma-Ata: Nauka, 1977. — 36 p.
3. *Malyshev V.P.* The random-determined description. — Almaty: Nauka, 1994. — 373 p.
4. *Korostelev P.P.* The chemical analysis in metallurgy. — M.: Metallurgiya, 1988. — 384 p.

ӘОЖ 546

Академик Е.А.Бөкетов және ҚарМУ-дегі бейорганикалық химия

Academician Y.A.Buketov and inorganic chemistry in KSU

Рүстембеков К.Т.

Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті (E-mail: rustembekov_kt@mail.ru)

Статья посвящена рассмотрению развития творческих идей академика Академии наук Казахской ССР, доктора технических наук, профессора, лауреата Государственной премии СССР, члена Всесоюзной писательской организации, основоположника и первого ректора Карагандинского государственного университета Евнея Арстановича Букетова в области химии и технологии на кафедре неорганической химии. Отражен вклад тех людей, которые стояли у истоков организации, развития кафедры неорганической химии. Представлены также сведения о знаменитых выпускниках кафедры. И, наконец, вкратце изложены результаты и перспективы основных научных направлений сегодняшней кафедры неорганической и технической химии.

The article is devoted to the development of creative ideas of Academician of the Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Doctor of Technical Sciences, professor, laureate of State Prize of the USSR, a member of the All-Union writers' organization, the founder and first rector of Karaganda State University Yevney Arstanovich Buketov in chemistry and technology at the Department of Inorganic Chemistry. The contribution of those who stood at the origins of the organization of the Department of Inorganic Chemistry was reflected. The information about the famous alumni of the department is also presented. And finally, the article summarizes the results and perspectives of the main scientific directions of today's Department of Inorganic and Technical Chemistry.

Наурыздың бірінші жұлдызында Республикамыздың тарихындағы екінші университет — академик Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университетінің құрылғанына 40 жыл толды. Бүгінде Қазақстандағы ірі жоғары оқу орындарының біріне айналған университеттің ұйымдастырылуы, қалыптасуы және бастапқы кезеңдегі дамуы оның бірінші ректоры Қазақ КСР Ғылым академиясының академигі, КСРО Мемлекеттік сыйлығының лауреаты, еліміздегі ғылым мен жоғарғы мектептің көрнекті ұйымдастырушысы, энциклопедист-ғалым, химия және металлургия саласындағы аса ірі маман, бұрынғы КСРО және шет елдерге кеңінен танымал талантты жазушы, тұңғиық мәдениетті адам Евней Арыстанұлы Бөкетовтың есімімен байланысты. А.С.Пушкиннің сөзімен айтқанда, оның өзі Орталық Қазақстандағы біздің « тұңғыш университетіміз» болды.

Біздің ұстазымыз академик Евней Арыстанұлы Бөкетов университетіміздің тұңғыш ректоры болуымен қатар, бейорганикалық химия кафедрасының «Минералдық шикізаттарды кешенді өңдеудің теориялық негіздері» атты мемлекеттік бюджеттік тақырыбының тұрақты ғылыми жетекшісі және кафедра профессоры болды. Сондықтан ұстазымыздың туған күні қарсаңында осы кафедра шеңберінде орындалған ғылыми ізденістер мен зерттеулердің нәтижелері туралы қысқаша сөз етпекпіз.

Кафедра университет ашылған күннен бастап жұмыс істей бастады. Кафедраның қалыптасуына және дамуына әр жылдарда қызмет істеген педагогтық жұмыстың ардагерлері Б.Әбеуов, З.Қасқабаева, Ш.Оразғалиев, А.Қожақова, А.Емелина, Л.Полянская, М.Сыздықбаева, Р.Грачева, Л.Габидулина, Л.Блажкомен қатар, әріптестеріміз Н.Бектұрғанов, Т.Оралов, М.Алдабергенов, В.Шкодин, В.Малышев, Б.Қасенов, А.Кагарлицкий, Ж.Сарқұлов, Қ.Сатова, Ж.Өскембекова, А.Баешова, Б.Нұрғалиев, М.Матаев, Б.Торсықбаева, тағы басқалар айтарлықтай үлес қосқанын атап өткіміз келеді.

Өздеріңізге белгілі, бейорганикалық химияның теориялық негіздері барлық химия ғылымдарының негізін құрайтын заңдар, теориялық ережелер мен тұжырымдарды қарастырады. Сондықтан бұл кафедра химия және химиялық технология саласы бойынша мамандар даярлаумен қатар, жоғары білікті ғылыми-педагогикалық кадрлар даярлау ісінде де айтарлықтай орын алады.

Кез келген жоғары оқу орнының, оның ішінде кафедраның қоғамдағы орны олардың түлектерінің жетістіктерімен бағаланады. Осы жылдар аралығында кафедра түлектерінің 15-тен астамы кандидаттық диссертация қорғаса, 8 адам — Мырзабек Байкенов, Хылыш Омаров, Мұқаметқали Матаев, Едіге Мұстафин, Мира Бисенғалиева, Астра Тұрдықожаева, Қазбек Болатбаев, Сәрсен Тұртабаев докторлық диссертацияларын қорғады. Оқытушылар құрамынан «Металлургия»

мамандығы бойынша Владислав Шкодин, «Бейорганикалық химия» мамандығы бойынша Майлыби Алдабергенов, Марат Шәріпов, Кенжебек Рүстембеков докторлық диссертация қорғады.

Евней Арыстанұлының дарынды шәкірттерінің бірі, кафедра аспирантурасының түлегі, бүгінде қоғам қайраткері, Қазақстан Республикасы Ұлттық ғылым академиясының академигі техника ғылымдарының докторы, профессор, ҚР Мемлекеттік сыйлығының лауреаты Нұралы Сұлтанұлы Бектұрғанов кафедраның ғана емес, университет мақтанышы. ҚР Мемлекеттік сыйлығының лауреаттары, техника ғылымдарының докторлары Ажар Баешова аспирантура түлегі болса, Астра Тұрдықожаева біздің кафедраны бітірген. Осындай «құрғақ» мәліметтердің өзі кафедраның бүгінде қандай деңгейге көтерілгендігін айғақтаса керек.

Өткен уақыт аралығында университеттің, оның ішінде бейорганикалық химия кафедрасының ғылыми әлеуеті анағұрлым артты. Материалдық базаның нығаюы, құрал-жабдықтардың жетілдірілуі, ғылыми-педагогикалық кадрлардың сандық және сапалық өсуі, кафедраға химия ғылымының қазіргі заманғы іргелі және қолданбалы мәселелерін шешу деңгейіне жетуге, өздерінің ғылыми бағыттарын қалыптастыруға, дамытуға және олардың қайсыбіреулерінен көшбасшылар тобына енуге мүмкіндік берді.

Бейорганикалық және органикалық заттар мен материалдар өндірісінің технологиясы саласында мамандар даярлауды жетілдіру мақсатында 2008 жылы ҚарМУ ректоры заң ғылымдарының докторы, профессор Еркін Қинаятұлы Көбеевтің бұйрығымен бейорганикалық химия кафедрасы бейорганикалық және техникалық химия кафедрасы болып қайта құрылды.

Бүгінде кафедра зертханаларында жаңа материалдар алу және Орталық Қазақстанның минералды және техногенді шикізаттарының негізінде олардың өндірістік технологиясын жасау саласында әр түрлі іргелі және қолданбалы зерттеулер жүргізілуде. Оқытушылар құрамында 3 ғылым докторы, профессор болса, қалғандары — ғылым кандидаттары.

Химия ғылымдарының докторы профессор К.Рүстембеков ҚарМУ дамуының стратегиялық жоспарына сәйкес «Полифункционалды бейорганикалық қосылыстардың (материалдардың) синтезі және қасиеттері» тақырыбы бойынша іргелі зерттеулер жүргізуде. Зерттеулер нәтижесінде жартылай өткізгіштік, сегнетоэлектрлік және радиолюминесценциялық қасиеттерге ие 60-тан астам селен және теллурдың күрделі оксоқосылыстары алғашқы рет синтезделді. Бірнеше селениттің термодинамикалық қасиеттері туралы мәліметтері КСРО Ғылым академиясы даярлаған әлемдегі іргелі анықтамалық жинақтардың бірі, академик В.Глушконың редакциялауымен шығарылған «Заттардың термиялық константалары» кітаптарына енгізілді. Қазіргі кезеңде перспективті полифункционалды қасиеттерге ие селен және теллурдың жаңа полиоксоқосылыстарын болжау және бағытталған синтезі; олардың рентгендік, термодинамикалық, электрфизикалық, термолюминесценциялық сипаттамаларын анықтау; халькогендердің жаңа туындылары қатарында «құрам – құрылыс – қасиет» байланыстарын және тәуелділіктерін табу бойынша зерттеу жұмыстары жалғастырылуда.

ҚР Білім және ғылым министрлігі өткізген конкурс нәтижесінде профессор К.Рүстембеков 2011 жылдың «Жоғары оқу орнының үздік оқытушысы» мемлекеттік грантының иегері болып табылды.

Қоршаған ортаға зиянды қалдықтар көлемін өте аз деңгейге дейін азайту — Қазақстан өнеркәсібінің металлургиялық саласының өзекті мәселелерінің бірі. Мыс өндірісі кәсіпорындарында мысты электролиттік тазарту циклінен шыққан ерітіндіні өңдеу технологиясының қазіргі деңгейі экологиялық көрсеткіштері бойынша заман талабына сай емес.

Сондықтан техника ғылымдарының докторы, профессор Х.Омаровтың ғылыми жұмыстары мыс электролитін күшәннан тазарту тәсілдерін жетілдіру және оларды өңдеуді өндіріске енгізу, сол сияқты металлургиялық кешеннің сервистік саласын қамтамасыз ететін жаңа технологияларды зерттеуге бағытталған.

Мәселен, пайдаланылған мыс электролитін мырышқұрамдас қалдықтармен өңдеудің жаңа технологиясы зерттелінді. Өндірісшілерге зиянды қоспаларды (күшән, сурьма) экологиялық қауіпсіз түрде циклден шығарудың және мыс – никель – мырыш және никель – мырыш ұнтақтарын алудың жаңа тәсілдері ұсынылмақшы.

Кафедраның «Қазақстанның құрылыс индустриясы үшін өзі ой-қырын тегістейтін төкпелі еден өндірісі» атты жобасы «Отандық технологияларды коммерцияландыру» номинациясы бойынша Қарағанды облыстық әкімдігінің инновациялық жобалар реестріне, сол сияқты инновациялық нәтижеге бағытталған университеттік ғылымның мақсатты дамуы бағдарламасы бойынша ҚарМУ дамуының стратегиялық жоспарына енгізілді (жобаның ғылыми жетекшісі — кафедра меңгерушісі х.ғ.д., профессор Нұрлан Мерхатұлы).

«Табиғи терпеноидтардың химиясы» бойынша ғылыми жоба республикалық ғылыми-қолданбалы зерттеулер конкурсының жеңімпазы және «Еліміздің интеллектуалды потенциалы» басымдығы бойынша ҚР Білім және ғылым министрлігінің гранттық қаржыландыруына ие болды (жобаның ғылыми жетекшісі — профессор Нұрлан Мерхатұлы).

Химия ғылымдарының докторы Е.Мұстафиннің жетекшілігімен қатты және ауыр көмірсутекті шикізаттарын өңдеу саласында жүйелі зерттеулер жүргізілуде. «Сары-Арқа Спецкокс» ЖШС-нің таскөмірлі шайырын өңдеуде гидроимпульсті разрядты қолдану бойынша жүргізіліп жатқан жұмыстар, таскөмірлі шайырдың халық шаруашылығында қолдану аясын анағұрлым кеңейтпек.

Кафедраның ғылыми зерттеу нәтижелері монографияларда, еліміздің белгілі ғылыми журналдарында, таяу және алыс шет ел баспаларында жарияланып және патенттерге ие болса, көптеген халықаралық ғылыми конференцияларда баяндалған.

Сонымен, қорыта келгенде айтарымыз, ҚарМУ-де академик Е.Бөкетовтың химия және технология саласындағы шығармашылық идеялары іргелі және қолданбалы зерттеулерде, технологиялық жұмыстарда жалғасын табуда. Бүгінгі жас ғылым кандидаттары, көркемдеп айтқанда, Евней Арыстанұлының «немере шәкірттері» өздері ұстаздық ете бастады, бұл дегеніміз Е.Бөкетовтың есімі оның шәкірттерінің ісінде сақталды және жалғасуда деген сөз.

Біздің химиктердің алғашқы күннен бастап университет басшылары академиктер Евней Арыстанұлы Бөкетов, Зейнолла Молдахметұлы Молдахметов және қазіргі ректор заң ғылымдарының докторы, профессор Еркін Қинаятұлы Көбеевтің тарапынан ғылыми ізденістерімізді қолдауда және ықыласпен, қамқорлықпен, ерекше көңіл болумен белгілі бір дәрежеде жолы болды ғой деп санаймын. Бұл құрметке еңбекқор ұжым — химия факультетінің ұжымы өздерінің ғылыми-педагогикалық және тәрбие жұмыстары бойынша тек ҚарМУ бойынша ғана емес, еліміздің басқа жоғары оқу орындары арасындағы табыстарымен, жетістіктерімен әрдайым жетекші орын алуымен жауап беруде.

Евней Арыстанұлының дарынды шәкірттерінің бірі, техника ғылымдарының докторы, профессор, ҚР Мемлекеттік сыйлығының лауреаты В.Малышевтың сөзі бойынша: «Евней Арыстанұлының ғылыми өмірбаяны — Қолбасшының және Әулиенің бүгіннен болашаққа кең және жеңіл қадаммен аяқ басуы». Евней Арыстанұлы Бөкетов Қазақстандық Ғылымды бейнеледі, біздің есімізде ол солай қалды. Евней Арыстанұлының есімі халық жадында. Академик есіміндегі университеттің бас ғимаратының алдында Евней Арыстанұлы Бөкетовтың көрнекті қола мүсіні тұр. Ол ойлы жүзбен жас ұрпақты қарсы алады.

Біздің Ұстазымыз Евней Арыстанұлы, басқа ешкімдей емес, біздің, мүмкін, аз уақыттық әуестігіміз бен ықыласымызға қарамастан, әрқайсымыздың қайталанбас, қымбат жекелігімізді ашып, қорғаудың қажеттілігін түсінген адам болды. Сондықтан Ұстазымыз Евней Арыстанұлы өзімен ұзақ немесе қысқа уақыт аралығында қатар болған жандардың шынайы сүйіспеншілігіне ие болып, жадында мәңгі сақталмақ.

«Менен кейін не болатынын білмеймін, бірақ мен еккен дәннің біреуі өз жемісін берсе, мен өзімді бақытты адаммын деп санар едім», — деген Евней Арыстанұлының арманы жүзеге асуда.

УДК 662. 74:552. 578

Каталитическая гидрогенизация антрацена и дифенила в присутствии псевдогомогенной каталитической добавки

Catalytic hydrogenation of anthracene and biphenyl in the presence of pseudohomogeneous catalytic additive

Ма Фэн Юнь[1], Татеева А.Б.[2], Байкенов М.И.[2], Гудун К.А.[2]

[1]Синьцзянский университет, Урумчи, КНР;
[2]Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: ketoenol@mail.ru)

Темірдің нанобөлшектері қатысында сутек ауасында антрацен-дифенил модельді қоспасының каталитикалық гидрогенизация процесі суреттелген. Темірдің наноөлшемді бөлшектерінің микросуреттері келтірілген. Полиароматты көмірсутектердің гидрогенизациясының кинетикалық кескіні көрсетілген. Псевдогомогенді каталитикалық қоспа қатысында полиароматты көмірсутектер гидрогенизаттар қоспасының топтық құрамының конверсиясының жылдамдық тұрақтылары есептелген. Полиароматты көмірсутектер гидрогенизация қоспасының ұзақтылығынан гидрогенизаттың топтық құрамының шығымына байланысы орнатылды. Хроматомасс-спектрометрия әдісі арқылы каталитикалық гидрогенизация процесі кезіндегі реакция өнімі анықталды.

The process of catalytic hydrogenation of the anthracene-biphenyl model mixture in hydrogen atmosphere in the presence of iron nanoparticles was described. The microphotographs of iron nanoparticles were given. The kinetic scheme of polyaromatic hydrocarbons hydrogenation was shown. The conversion rate constants of the group composition of polyaromatic hydrocarbons mixture hydrogenizates in the presence of pseudohomogeneous catalytic additive were calculated. The dependence of the yield on the group composition of hydrogenizat on the hydrogenation duration of the polyaromatic hydrocarbons mixture was established. The reaction products obtained in process of catalytic hydrogenation were identified by the method of gas-chromatography-mass spectrometry.

Потребность в нефтепродуктах растет с каждым годом. Необходим поиск новых подходов в решении вопросов получения различных видов жидкого топлива в связи с увеличением стоимости добычи и транспортировки нефти, мероприятий по охране природы. И перспективным направлением в этой области является поиск новых катализаторов или каталитических систем. Основным решением проблемы получения синтетической нефти в странах СНГ и дальнего зарубежья является метод прямой гидрогенизации.

Наравне с разработками теории и технологии гидрогенизации углей и установления принципов управления этим процессом изучается превращение индивидуальных углеводородов, моделирующих органическую массу угля, в среде водорода.

Катализаторы гидрогенизации углей можно классифицировать на гетерогенные, растворимые (гомогенные) системы и расплавы [1]. Согласно Б.Н.Кузнецову, предпочтение следует отдавать растворимым системам, так как при их нанесении достигается наиболее равномерное и тонкое распределение активного металла по поверхности угля.

В работах [2–5] показано, что более эффективными в процессах переработки углеводородного сырья являются катализаторы, вводимые в процесс в виде высокодисперсных частиц, равномерно распределённых во всём объёме сырья. Для обеспечения стабильности системы «катализатор–сырьё» размеры частиц катализатора должны приближаться к диаметру частиц истинных или коллоидных

растворов. Подобные каталитические системы принято назвать псевдогомогенными. Псевдогомогенные каталитические добавки (ПГКД) в настоящее время используются в процессах гидрокрекинга тяжёлых нефтяных остатков и фракционирования нефтяного сырья. В качестве ПГКД в нефтепереработке используют растворимые в нефтяном сырье нафтенаты молибдена [2], алкилфосфат и сульфонат молибдена [3], эмульсия водного раствора парамолибдата аммония [4] и др. Применение псевдогомогенных катализаторов позволяет снизить температуру и давление процесса, увеличить глубину превращения сырья и выход целевого продукта.

На рисунке 1 изображен механизм формирования глобулы катализатора из водного раствора парамолибдата аммония (ПМА) в процессе нагрева и диспергирования нефтяного сырья.

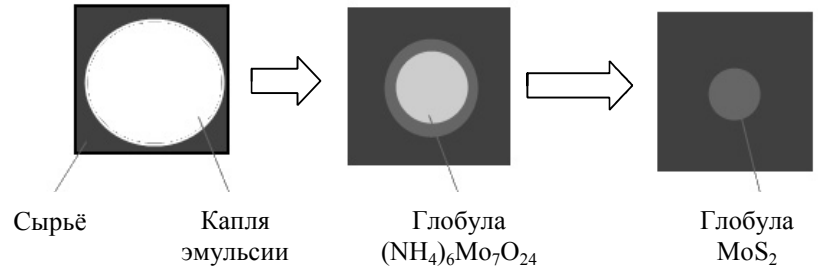


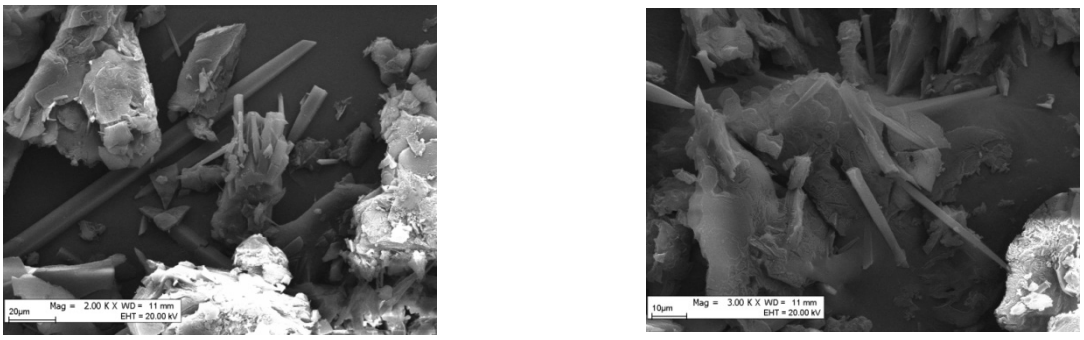
Рис. 1. Механизм формирования глобулы MoS_2 из эмульгированного Mo-содержащего катализатора при нагревании эмульсии [4]

Уже давно установлено [6], что в процессах гидрогенизации наблюдаются реакции гидрирования, изомеризации, деструкции и алкилирования ароматических углеводородов. Нами была проведена гидрогенизация смеси антрацена и дифенила с добавлением сульфата железа в автоклавных условиях. Целью данной работы было установление влияния ПГКД на гидрогенизацию смеси полиароматических углеводородов; установление кинетики гидрогенизации данной модельной смеси.

Модельная смесь состояла из антрацена и дифенила. Антрацен и дифенил взяли в равных количествах, по 0,59 г. В качестве ПГКД использовали 5 %-ный водный раствор сульфата железа (II). Гидрогенизацию смеси антрацена и дифенила проводили в реакторе высокого давления (автоклаве) с внутренней мешалкой. Продолжительность гидрогенизации полиароматической смеси в автоклавных условиях варьировалась от 20 до 60 минут при температуре 400 ºС и начальном давлении водорода 6 МПа, объем автоклава 0,05 л.

В процессе каталитической гидрогенизации модельной смеси ПГКД сульфат железа (II) генерируется в наноразмерный сульфид железа (рис. 2).

На рисунке 2 показано образование наноразмерных частиц сульфида железа, представленных в виде нанотрубок.



а *б*

Рис. 2. Микрофотография наноразмерных частиц сульфида железа; время обработки: *а* — 20 минут; *б* — 40 минут

Анализ жидких продуктов гидрогенизации антрацено–дифениловой смеси выполняли на хромато-масс-спектрометре 7890A Agilent Technologies. Анализ гидрогенизата с помощью ХМС показал,

что получаемый гидрогенизат состоит из гидроароматических углеводородов с одним и двумя нафтеновыми кольцами, продуктами деструкции, алкилирования и изомеризации. Как показал анализ, антрацен гидрируется очень быстро в интервале от 20 до 60 минут, дифенил — с умеренной скоростью, а образуемый гидроароматический углеводород имеет одно нафтеновое кольцо.

На рисунке 3 показана кинетическая схема гидрогенизации смеси, состоящей из полиароматических углеводородов.

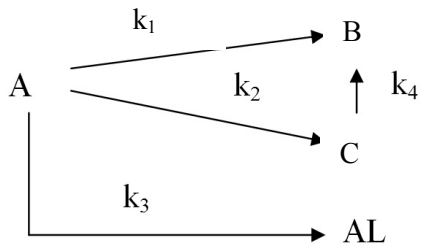


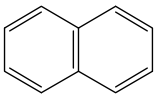
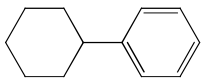
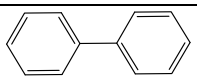
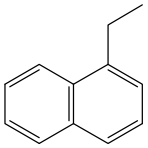
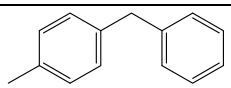
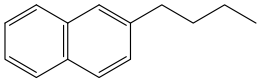
Рис. 3. Кинетическая схема гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов в присутствии наноразмерного катализатора

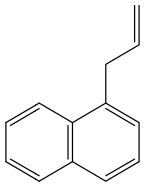
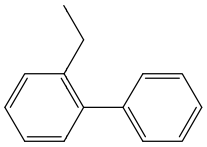
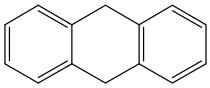
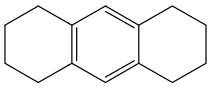
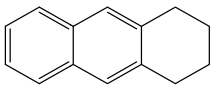
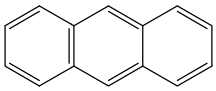
Анализ ХМС гидрогенизатов в таблице 1 показывает, что до 40 минут в гидрогенизате продукты гидрирования представлены производными гидроароматических углеводородов антрацена (имеющих по 1 и 2 нафтеновых колец), а дифенил до 40 минут не гидрируется, а дает только алкилпроизводные дифенила. Гидрирование дифенила начинается после 40 минут автоклавной обработки смеси. Антрацен гидрируется с большой скоростью, а дифенил — с умеренной. Высокая степень конверсии антрацена, по-видимому, связана с высокой активностью наноразмерных частиц.

Анализ литературы показывает [7], что в присутствии гетерогенных катализаторов (сульфида железа или оксида железа) скорость гидрирования дифенила очень низкая. Нами в присутствии наноразмерного катализатора удалось повысить выход гидропроизводных дифенила до 10–12 %, тогда как в присутствии гетерогенных катализаторов выход гидропроизводных дифенила не превышал 2–5 %.

Таблица 1

Выход продуктов процесса гидрогенизации модельной смеси антрацена и дифенила

Название продукта	Структурная формула	Продолжительность процесса, мин				
		20	30	40	50	60
1	2	3	4	5	6	7
Нафталин		2,1	3,0	3,57	3,8	4,1
Циклогексилбензол		–	–	–	10,1	11,8
Дифенил		50,1	50,2	51,36	38,8	30,9
1-Этилнафталин		1,5	2,0	3,94	4	3,7
1-Метил-4-(фенилметил)бензол		0,5	2,1	4,36	4,7	5,7
2-Бутилнафталин		0,3	0,55	0,68	1	1,5

1	2	3	4	5	6	7
1-(2-Пропенил)-нафталин		1,5	1,8	2,05	2,15	2,3
2-Этил-1'1-дифенил		1,3	3,8	5,80	5	4,8
9,10-Дигидроантрацен		5,0	6,4	8,12	9,5	12,8
1,2,3,4,5,6,7,8-Окта-гидроантрацен		0,1	0,12	0,15	0,5	0,3
1,2,3,4-Тетрагидро-антрацен		6,4	15,2	17,67	19,3	21,1
Антрацен		10,3	4,2	2,0	1,35	1

На рисунке 4 показана кинетическая зависимость группового состава гидрогенизата от времени контакта. Анализ кривых показывает, что при увеличении продолжительности выход групповых составов гидрогенизата увеличивается. В условиях автоклавной обработки смеси наблюдается высокая скорость протекания реакции деструкции и гидрирования полиароматических углеводородов.

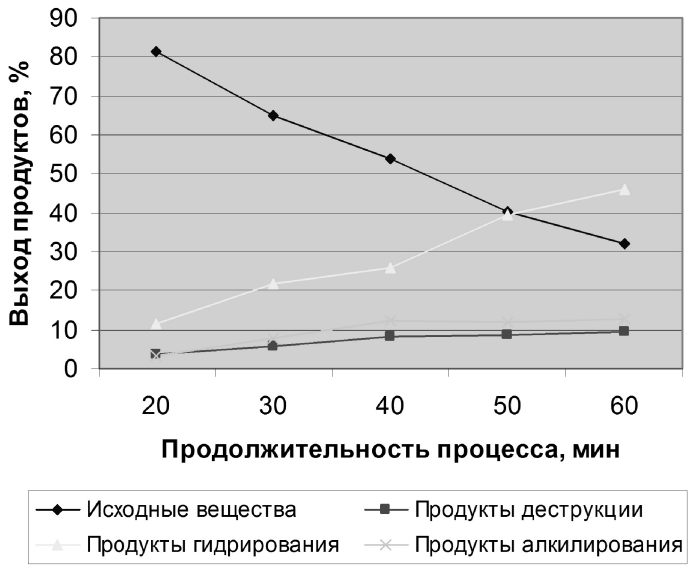


Рис. 4. Зависимость выхода по групповому составу гидрогенизата от продолжительности гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов

На основе кинетической схемы и результатов гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов (рис. 3, 4) нами была составлена кинетическая модель гидрогенизации смеси антрацена и дифенила, которая представлена в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\frac{dA}{dt} = -\left(k_1 + k_2 + k_3\right) A \,,$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 A + k_4 C,$$

$$\frac{dC}{dt} = k_2 A - k_4 C,$$

$$\frac{dAL}{dt} = k_3 A,$$

где [A], [B], [C], [AL] — массовые доли группового состава гидрогенизатов в момент времени, t; [A] — смесь полиароматических углеводородов; [B] — групповой состав гидрогенизата продуктов деструкции; [C] — групповой состав продуктов гидрирования; [AL] — групповой состав продуктов алкилирования; k_i — константа скорости гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов, мин$^{-1}$, k_1 — константа скорости реакции деструкции смеси полиароматических углеводородов; k_2 — константа скорости реакции гидрирования смеси полиароматических углеводородов; k_3 — константа скорости алкилирования смеси полиароматических углеводородов; k_4 — константа скорости деструкции продуктов гидрирования.

Расчет системы дифференциальных уравнений проводили с использованием программы «Поиск» [8]. Рассчитанные константы скорости приведены в таблице 2.

Таблица 2

Рассчитанные константы скорости гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов в присутствии наноразмерного катализатора

T, К	k_1, мин$^{-1}$	k_2, мин$^{-1}$	k_3, мин$^{-1}$	k_4, мин$^{-1}$
673	0,00937	0,04107	0,01588	0,02687

В таблице показано, что лимитирующая скорость конверсии смеси полиароматических углеводородов является стадия превращения смеси полиароматических углеводородов в продукты деструкции. На основе рассчитанных констант скоростей получен ряд гидрогенизации смеси полиароматических углеводородов. Скорость конверсии группового состава гидрогенизатов снижается в следующем ряду:

$$k_2 > k_4 > k_3 > k_1.$$

Таким образом, рассчитаны константы скорости конверсии группового состава гидрогенизатов смеси полиароматических углеводородов в присутствии наноразмерного катализатора (T = 400 ºC). Установлен ряд скорости конверсии группового состава смеси полиароматических углеводородов антрацена и дифенила. Установлено, что имеет место значительное различие в реакционной способности подвергаться гидрогенизации антрацена и дифенила в смеси, что хорошо иллюстрирует неравную реакционную способность органической массы первичной каменноугольной смолы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Key Laboratory of Oil & Gas Fine Chemicals, Ministry of Education & Xinjiang Uyghur Autonomous Region, Xinjan University.

References

1. *Kuznetsov B.N.* Catalysis of coal and biomass chemical reactions. — Novosibirsk: Nauka, 1990. — 259 p.
2. *Krichko A.A., Ozerenko A.A. et al.* Pseudohomogeneous catalysts, synthesis and features of the formation // Catalysis in the industry. — 2007. — № 2. — P. 30–36.
3. *Krichko A.A., Ozerenko A.A. et al.* Application of pseudohomogeneous catalysts for deep processing of petroleum coke and raw materials // Catalysis in the industry. — 2007. — № 3. — P. 23–32.
4. *Zekel L.A.* Molybdenum catalyst systems for the processes of hydrogenation of coal processing // Solid Fuel Chemistry. — 2001. — № 5. — P. 49–56.
5. *Zekel L.A., Maloletnev A.S. et al.* Principles of synthesis and application of pseudohomogeneous catalysts for hydrogenation of coal and crude oil // Solid Fuel Chemistry. — 2007. — № 1. — P. 35–42.
6. *Kalechits I.V.* Chemistry of hydrogenation processes in the processing of fuels. — M.: Khimiya, 1973. — 336 p.
7. *Kalechits I.V.* Coal liquefaction modeling. — M.: IVTAN, 1999. — 229 p.
8. *Shakhtakhtinsky T.N., Bakhmanov M.F.* Methods for optimization of chemical engineering with computer programs. — Baku: Elm, 1985. — 260 p.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Absat, Z.B. — Candidate of Chemical Sciences, Senior lecturer, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Adekenov, S.M. — Chairman of JSC, Professor, Academician of NAS RK, Doctor of Chemical Sciences, JSC «IRPH «Phytochemistry», Karaganda,

Aldabergenova, S.K. — Candidate of Chemical Sciences, Senior Teacher, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Aubakirov, B.N. — MSc student of the Physical-Technical department, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Baikenov, M.I. — Head of the Chemical Engineering and Ecology department, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Bakibayev, A.A. — Head of the Department of Physical and Analytical Chemistry, Professor, Doctor of Chemical Sciences, Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.

Bekturganov, N.S. — Doctor of Technical Sciences, Academician of NAS RK, Chemical and Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.

Bespayeva, A.M. — Student, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University; Laboratory of steroid compounds chemistry, JSC «IRPH «Phytochemistry», Karaganda.

Gorin, Ye.G. — Engineer of the technological track-etched membranes laboratory of Astana branch of the Institute of Nuclear Physics NNC RK, Specialist of the Engineering laboratory of the L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Gubenko, M.A. — Master of Chemistry, Teacher, Kostanay State Pedagogical Institute.

Gudun, K.A. — PhD student, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Habdolda, G. — Leading researcher of the laboratory of steroid compounds chemistry, candidate of chemical sciences, JSC «IRPH «Phytochemistry», Karaganda.

Isaiynova, L.A. — Student, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University; Laboratory of steroid compounds chemistry, JSC «IRPH «Phytochemistry», Karaganda.

Kenzhetayeva, S.O. — Associate professor of the Organic Chemistry and Polymers Chair, Candidate of Chemical Sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Kenzhetayev, R.R. — Lecturer, Karaganda University «Bolashak».

Kochegina, Ye.V. — Candidate of Technical Sciences, Senior lecturer of the Chemical Engineering and Ecology Chair, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Kopylov, N.I. — Professor, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia.

Korolkov, I.V. — MSc student, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Kuatbayev, O.U. — Student, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University; Laboratory of steroid compounds chemistry, JSC «IRPH «Phytochemistry», Karaganda.

Ma Fen Yun — Professor, Xinjiang University, China.

Manankova, A.A. — Assistant professor of the Technology of Organic Substances and Polymer Materials Chair, Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.

Mashentseva, A.A. — Head of the technological track-etched membranes laboratory of Astana branch of the Institute of Nuclear Physics NNC RK, Chief-expert of engineering laboratory of the L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Medvedev, D.M. — Engineer of the department of Physical and Analytical Chemistry, Institute of Natural Resources, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.

Minayeva, Ye.V. — Candidate of Chemical Sciences, Senior teacher of the Organic Chemistry and Polymers Chair, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Muratbekova, A.A. — Candidate of Chemical Sciences, Associate professor of the Chemical Engineering and Ecology Chair, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Omarov, H.B. — Doctor of Technical Sciences, Professor the Chemical Engineering and Ecology Chair, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Oskembekov, I.M. — Senior research fellow, Chemical and Metallurgical Institute named after Zh.Abishev, Karaganda.

Russakova, A.V. — Junior researcher of the Solid State Physics Laboratory, Astana branch of the Institute of Nuclear Physics NNC RK, PhD student of the L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Rustembekov, K.T. — Professor of the Inorganic and Technical Chemistry Chair, Doctor of Chemical Sciences, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Salkeyeva, A.K. — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate professor of Physics Chair, Karaganda State Technical University.

Salkeyeva, L.K. — Head of Organic Chemistry and Polymers Chair, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Sarsenbayeva, A.Sh. — Teacher, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Sharipova, Z.M. — Candidate of Chemical Sciences, Associate professor of the Inorganic and Technical Chemistry Chair, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Shibayeva, A.K. — PhD student, Organic Chemistry and Polymers Chair, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Tateyeva, A.B. — Candidate of Chemical Sciences, Associate professor of the Chemical Engineering and Ecology Chair, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Troyan, A.A. — Assistant professor of Technology of Organic Substances and Polymer Materials Chair, Natural Resources Institute, National Research Tomsk Polytechnic University, Russia.

Tukpanova, Zh.B. — MSc student of the Organic Chemistry and Polymers Chair, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Tuleuov, B.I. — Head of laboratory of chemistry of steroid compounds, Professor, Doctor of Chemistry, JSC «IRPH «Phytochemistry», Karaganda.

Tuleuova, B.K. — Leading engineer of the laboratory of steroid compounds chemistry, JSC «IRPH «Phytochemistry», Karaganda.

Turmuhkambetov, A.A. — Junior researcher of the laboratory of steroid compounds chemistry, JSC «IRPH «Phytochemistry», Karaganda.

Yergalieva, E.M. — MSc student, Academician Y.A.Buketov Karaganda State University.

Zdorovets, M.V. — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Astana branch of the Institute of Nuclear Physics NNC RK, Director of Engineering laboratory of the L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Правила оформления статей

Для публикации в журнале «Вестник Карагандинского университета» принимаются статьи на казахском, русском и английском языках, содержащие результаты фундаментальных и прикладных исследований в области естественных и гуманитарных наук.

Объем статьи, включая библиографию, не должен превышать 10 страниц текста, набранного на компьютере (редактор Microsoft Word), минимальный объем статьи для гуманитарных направлений 6 страниц, естественных — 4 страницы. В издательство необходимо представить электронную версию статьи в полном соответствии с распечаткой. Страницы статьи должны быть пронумерованы.

К оформлению статей предъявляются следующие требования:

Поля рукописи должны быть: верхнее и нижнее — 25 мм, левое и правое — 20 мм; шрифт — Times New Roman, размер — 11 пт; межстрочный интервал — одинарный; выравнивание — по ширине; абзацный отступ — 0,8 см.

В верхнем левом углу дается УДК статьи.

По центру приводятся:

– название статьи (полужирное написание) на русском и казахском языках. Для серий «Математика», «Физика», «Химия» дополнительно дается название на английском языке.

– фамилии и инициалы авторов;

– полное название учреждения, которое представляет автор (с указанием города). Если авторы из разных учреждений, то соответствие между автором и учреждением устанавливается надстрочными индексами, например:

Иванов И.В.[1], Крылов С.П.[2]
[1]Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;
[2]ТОО «Институт органического синтеза и углехимии НАН РК», Караганда

– электронный адрес;

– аннотации на казахском, русском и английском языках, отвечающие требованиям информативности, содержательности и качества перевода (7–8 строк).

Далее идет текст статьи, в конце которой — список использованной литературы с полным библиографическим описанием.

Список использованной литературы для серий «Математика», «Физика», «Химия» оформляется на английском языке (обязательно).

Например:

Для книг: Фамилии и инициалы авторов. Заглавие. — Сведения о повторности издания. — Место издания: Издательство, Год издания. — Количество страниц.

Например: *Ильин В.А., Позняк Э.Г.* Линейная алгебра. — 3-е изд. — М.: Наука, 1984. — 294 с.

Для статей из журналов: Фамилии и инициалы авторов. Название статьи // Заглавие издания. Серия. — Год издания. — Том. — Номер. — Страницы.

Например:

Панчук Д.А., Садакбаева Ж.К., Пуклина Е.А. и др. О структуре межфазного слоя на границе металлическое покрытие–полимерная подложка // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4. — № 5–6. — С. 114–120.

Омарова Г.К. Влияние деформирования на скорость отверждения олигомеров // Вестн. Карагандинского ун-та. Сер. Химия. — 2010. — № 2(58). — С. 17–20.

Для материалов конференций, сборников трудов и т.д.: Фамилии и инициалы авторов. Название статьи // Заглавие издания: Вид издания. — Место, год издания. — Том. — Номер. — Страницы.

Например:

Бакиров Ж.Б. Исследование закритического прогиба пластин с учетом случайных факторов // Строительство: Тр. КарГТУ. — Вып. 1. — Караганда: Изд. КарГТУ, 1996. — С. 171–174.

Касенов Б.К., Ашляева И.В. О термодинамических свойствах арсенатов щелочноземельных металлов // Физико-химические исследования строения и реакционной способности вещества. — Караганда, 1988. — С. 124–131.

Иностранная литература оформляется по тем же правилам.

Первая ссылка в тексте на литературу должна иметь номер [1], вторая — [2] и т.д. по порядку. При ссылках на результат из книги указывается ее номер из списка литературы и (через точку с запятой) номер страницы, на которой опубликован этот результат. Например: [8; 325]. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

В статье нумеруются лишь те формулы, на которые по тексту есть ссылки.

В таблицах, рисунках, формулах не должно быть разночтений в обозначении символов, знаков. Рисунки должны быть четкими, чистыми. На рисунки и таблицы в тексте должны быть ссылки.

Сведения о каждом из авторов включают следующую информацию: Фамилия Имя Отчество (полностью), должность, звание, ученая степень, место работы, город. Для серий «Математика», «Физика», «Химия» сведения об авторах даются на английском языке.

Обязательно приводятся контактные данные (телефон, e-mail) автора (или авторов).

При наличии источника финансирования исследования по направлениям «Математика», «Физика», «Химия» (гранты, госбюджетные программы) указывается информация о нем.