

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИЧЕСКОЙ НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ

Материалы Российской научно-практической конференции
с международным участием

К 70-летию доктора химических наук, профессора, заслуженного деятеля
науки Республики Дагестан, почетного работника высшего образования
Российской Федерации, заведующего кафедрой неорганической химии
Магомедбекова Ухумаали Гаджиевича

Махачкала, 8–9 декабря 2016 г.

Махачкала
Издательство ДГУ
2016

УДК 54(063)
ББК 24я43
А437

Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования. Материалы Российской научно-практической конференции с международным участием. г. Махачкала, 8–9 декабря 2016 г. – Махачкала: Издательство ДГУ, 2016. – 398 с.

ISBN 978-5-9913-0140-4

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Дагестанского государственного университета.

Содержание материалов конференции отражает современное состояние исследований, проводимых учеными высших учебных заведений и научно-исследовательских организаций Российской Федерации по фундаментальным проблемам и прикладным аспектам химической науки и образования.

Материалы приводятся в авторской редакции. Оргкомитет не несет ответственности за содержание материалов.

Организационный комитет:

Рабданов М.Х. (ДГУ, председатель), **Ашурбеков Н.А.** (ДГУ, зам. председателя), **Рамазанов А.Ш.** (ДГУ, зам. председателя), **Абдурахманов Г.М.** (ДГУ), **Абдулагатов И.М.** (ДГУ), **Алиев З.М.** (ДГУ), **Алхасов А.Б.** (ИПГ ДНЦ РАН), **Ахмедов С.А.** (ДГУ), **Вердиев Н.Н.** (ДГУ), **Гаджиев М.И.** (ДГУ), **Гаматаева Б.Ю.** (ДГПУ), **Гасаналиев А.М.** (ДГПУ), **Гасангаджиева У.Г.** (ДГУ), **Гусейханов М.К.** (ДГУ), **Камилов И.К.** (ДНЦ РАН), **Каспарова М.А.** (ДГУ), **Курбанисмаилов В.С.** (ДГУ), **Магомедов А.М.** (ДГУ), **Татаева С.Д.** (ДГУ), **Хамидов М.М.** (ДГУ), **Халилов Р.А.** (ДГУ), **Хидиров Ш.Ш.** (ДГУ), **Шабанов О.М.** (ДГУ).

Редакционный совет: **Магомедбеков У.Г.**, **Гасангаджиева У.Г.**

Максумова Д.Г. (ответственный секретарь).

Адрес оргкомитета: 367002, Махачкала, ул. Батырая, 4, ДГУ, химический факультет



Доктор химических наук, профессор, Заслуженный деятель науки
Республики Дагестан, Почетный работник высшего образования
Российской Федерации, заведующий кафедрой неорганической химии
МАГОМЕДБЕКОВ УХУМААЛИ ГАДЖИЕВИЧ

Магомедбеков Ухумаали Гаджиевич, советник при ректорате, заведующий кафедрой неорганической химии Дагестанского государственного университета. Родился 20.07.1946 г., окончил Мехельтинскую среднюю школу Гумбетовского района РД с золотой медалью в 1964 г., а химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова – в 1969 г. Кандидат химических наук (1974), доктор химических наук (2002) (кандидатскую и докторскую диссертации защитил в МГУ им. М.В. Ломоносова), профессор (2003), Заслуженный деятель науки Республики Дагестан (2003), Почетный работник высшего профессионального образования РФ (2009), член ученого совета ДГУ, автор более 360 научных и научно-методических работ, в т.ч. 1 монографии и 38 учебно-методических пособий; подготовил 14 кандидатов наук.

С февраля 1973 г. по октябрь 1978 г. ассистент, старший преподаватель кафедры общей химии Дагестанского государственного университета, с октября 1978 г. по февраль 1993 г. доцент, заведующий кафедрой общей химии, декан биолого-химического факультета Чечено-Ингушского госуниверситета; с февраля 1993 г. – доцент, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, 2008 – 14 гг. – проректор по кадровой политике и филиалам, с 2014 г. – советник при ректорате Дагестанского государственного университета.

Магомедбеков У.Г. – известный специалист в области синергетики и самоорганизации в химических системах и талантливый педагог. Его работы по колебательным химическим реакциям в гомогенной среде имеют фундаментальный характер: им открыт новый класс автоколебательных окислительно-восстановительных химических реакций в жидкофазной среде, разработана методология исследования колебательных химических процессов и динамического хаоса. Является научным руководителем научно-образовательного центра "Нелинейная химия". В мире такого типа исследования находятся на стадии разработки, и полученные результаты являются пионерскими; эти исследования поддерживались грантами Российского фонда фундаментальных исследований. Работа, выполненная под его руководством, поддержана грантом Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых.

Магомедбеков У.Г. является высококвалифицированным педагогом: он в течение 42 лет читает общий курс «Неорганическая химия» для студентов химического факультета; им организована специализация «Неорганическая химия», под его руководством создана авторская программа курса "Самоорганизация в химии и химической технологии" и им разработан по этой программе курс лекций. В соответствии с Федеральными государственными образовательными стандартами им составлены учебные планы бакалавриата и магистратуры по направлению "Химия".

Магомедбеков У.Г. постоянно ведет большую организационную работу. Им организованы более десяти Международных и Всероссийских научных конференций по современным проблемам химической науки и образования, является членом редколлегии трех научных журналов.

ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

УДК 621.315.592

НИТЕВИДНЫЕ КРИСТАЛЛЫ ТЕЛЛУРА: ТЕХНОЛОГИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

М.Х. Рабаданов, А.М. Исмаилов, И.М. Шапиев

Дагестанский государственный университет

E-mail: egdada@mail.ru

Существенное отличие фундаментальных свойств низкоразмерных структур от свойств отдельных составляющих их атомов (молекул) и свойств макроскопического вещества обуславливает к ним огромный научный и практический интерес. В последние годы наблюдается бурное развитие исследований одномерных структур – нитевидных кристаллов НК (по англ. - «whisker»). За рубежом отмечается значительный интерес к нитевидным кристаллам теллура, преимущественно, с практической точки зрения. Представлен обзор предложенных технологий для синтеза НК теллура. Показано преимущество нового метода синтеза НК теллура, предложенного авторами данного доклада. Обсуждаются перспективы в области фундаментальных исследований микро- и нанокристаллического теллура, так и в практической реализации приборных структур на его основе.

Ключевые слова: теллур, одномерные структуры, нитевидные кристаллы (НК), синтез, технология.

The essential difference between the fundamental properties of low-dimensional structures from the properties of the individual components of atoms (molecules) and the macroscopic properties of the substance causes them a great scientific and a practical interest. In recent years there is the rapid development of research of dimensional structures - whiskers. Considerable interest in the whiskers of tellurium, preferably, from a practical point of view is being noted abroad. A review of the proposed technology for the synthesis of the whiskers of tellurium and device structures based on them is presented. The advantage of the new method of synthesis of tellurium whiskers, proposed by the authors of the report is shown. The prospects in the field of both fundamental research of micro- and nano-crystalline tellurium, and the practical implementation of a variety of device structures based on them are discussed.

Keywords: tellurium, one-dimensional structures, filamentary crystals (NC), whisker, synthesis, technology

Теллур – один из элементарных полупроводников, с сильной анизотропной кристаллической структурой, которая и обуславливает уникальный набор его физико-химических свойств: пьезоэлектрические, фотоэлектрические, нели-

нейные оптические, термоэлектрические, каталитические и др. Низкая температура плавления Те (452 °С) позволила легко получать его монокристаллы расплавленными методами. Работы по получению объемного монокристаллического теллура и исследованию его фундаментальных свойств в СССР, в основном, проводились в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе (Шалыт С.С., Фарбштейн И.И. и др.) [1]. Известны работы [2] этой группы по выращиванию кристаллов Те как при повышенной гравитации (до 10g), так и в условиях микрогравитации (опыты проведены на орбитальной станции «Мир») с целью изучения влияния дефектности структуры на электрофизические свойства.

Метод термического вакуумного напыления является первым, и до сих пор наиболее часто используемым методом для синтеза тонких пленок Те. Масспектрометрическим методом установлено, что паровая фаза теллура состоит не из атомов Те, а из двухатомных молекул Те₂ (энергия диссоциации Те₂ по уравнению Те₂=2Те равна 2,3 эВ). Это явилось основным препятствием на пути получения пленок теллура высокого структурного совершенства (подвижность адатомов Те₂ на ростовой поверхности низка при температурах подложки Т<452°С). Были предложены различные модификации термовакуумного напыления с целью диссоциации молекул теллура на атомы (перегретые металлические экраны, ионизация пара электронным лучом, зажигание плазмы). Однако, эти меры проблему получения высокосовершенных пленок Те так и не решили.

В последние десятилетия во всем мире интенсивно идут работы по синтезу и исследованию уникальных свойств низкоразмерных полупроводниковых структур (нитевидные кристаллы (вискеры), микропластинки, нанотрубки, наноленты, квантовые точки и т.д.). По нашим данным теллур не входит в перечень материалов, по которым в России ведутся исследования в этой области. А за рубежом, начиная с 2000 года, ведутся интенсивные работы по разработке технологий синтеза низкоразмерных структур теллура, исследованию их физических свойств с перспективой реализации приборов на их основе [3-15].

Предложенные методы роста низкоразмерных структур Те можно объединить в две большие группы:

1. Методы «мокрого» химического синтеза [4,5,7, 13,15].
2. Методы осаждения из газовой фазы [6,8,12,14].

В ряде публикаций приведены результаты исследований характерных для теллура физических свойств нановискеров и описываются попытки создания приборных структур с использованием как массива вискеро́в, так и отдельного вискера (газовые сенсоры [3-5,8], полевые транзисторы [7], термоэлектрические [9,11] и пьезоэлектрические [10] устройства и др.).

Особые надежды возлагают на газовые сенсоры, поскольку теллур как активный материал сенсора эффективно реагирует на газы NO₂, CO₂, NH₃, H₂S. Исследования показали, что по ключевым параметрам (чувствительность, селективность, быстродействие, время восстановления) структуры на основе нановискеров превосходят аналоги на основе тонких пленок теллура. Идет постое-

янный поиск технологии создания чувствительного элемента сенсора подходящего размера, морфологии и с более чувствительной микроструктурой.

Нами предложен новый метод получения эпитаксиальных пленок теллура с высоким структурным совершенством, не уступающим объемным монокристаллическим образцам [16,17]. Отличительной особенностью предлагаемого нами метода синтеза пленок теллура является использование молекулярного водорода (H_2) для термохимической активации процесса кристаллизации, что позволяет обеспечивать атомарный состав газовой фазы теллура. Процесс кристаллизации идет в условиях, близких к равновесным, с возможностью регулирования в широких пределах пересыщения в системе за счет изменения технологических параметров роста (давление водорода в системе, температуры зоны тигля T_2 и подложки T_1 , перепад температур между зонами $\Delta T = T_2 - T_1$). Это и позволило выбрать оптимальные технологические режимы синтеза теллура разного структурного совершенства и морфологии: аморфные и эпитаксиальные пленки [17], микропластинки (рис.1, а), нитевидные кристаллы (полые (рис.1, б) и сплошные).

Возможность увеличения удельной поверхности чувствительного элемента датчика считается, имеющим решающее значение в создании высокочувствительных газовых датчиков. Поэтому, получаемые по нашей технологии, полые микротрубки теллура позволяют адсорбировать молекулы газа как внутри, так и снаружи поверхности, значительно увеличивая полезную удельную площадь поверхности. А это, в свою очередь, будет способствовать повышению ключевых параметров прибора.

Считаем, что на данный момент, не все уникальные свойства теллура нашли применение, в предлагаемых за рубежом приборных структурах. Например, среди материалов в ИК области спектра 5-20 мкм теллур обладает чрезвычайно большой величиной коэффициента акустооптического качества материала $M > 500 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{г}$ (можно реализовать оптические микродефлекторы, фильтры). Кроме того, полая микротрубка Те, в качестве резонатора, представляет интересный объект с точки зрения реализации на его основе акустоэлектронных устройств [18]. Микронных размеров пластинки Те с идеально гладкими и плоскопараллельными поверхностями могут найти ряд применений в области микрооптики. Возможно также использование одномерных и двумерных микрокристаллов теллура при изготовлении элементов микроэлектромеханических систем (МЭМС).

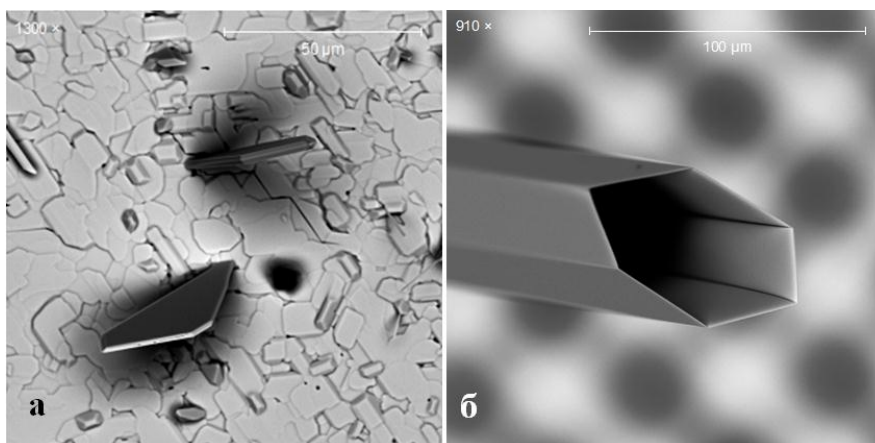


Рисунок 1 - Микропластинка (а) и полый нитевидный кристалл теллура (б)

Известно, что теллур обладает необычными электрофизическими свойствами. Примером таких свойств может служить отсутствие вымораживания свободных носителей заряда в сверхчистых (невырожденных) кристаллах Те при низких, вплоть до 0,05 К, температурах, которое противоречит сегодняшним представлениям о свойствах полупроводников. Кроме того, теллур имеет исключительно дырочный тип проводимости, аномальную зависимость сопротивления от магнитного поля при низких температурах, сильное влияние способа обработки поверхности образцов на их электрофизические параметры, аномальные оптические свойства. Все эти закономерности установлены на образцах теллура (низкого структурного качества), полученных расплавными методами, включая эксперименты по кристаллизации в условиях невесомости [2]. Получаемые по нашей технологии микрокристаллы теллура, имеющие идеальную кристаллическую структуру с очень гладкими гранями, по результатам фундаментальных исследований дадут возможность для надежной интерпретации экспериментальных фактов, ранее не нашедших надежного объяснения. Если это состоится, то наши объекты (микрокристаллы Те) станут модельным материалом при теоретических исследованиях.

Таким образом, у нашей страны еще имеются шансы занять лидирующую позицию в мире (как это было в СССР по исследованию объемного теллура) как в области фундаментальных исследований микро- и нанокристаллического теллура, так и в практической реализации приборов на его основе до коммерческого (промышленного) уровня.

Литература:

1. М.С. Бреслер, В.Г. Веселаго, Ю.В. Косичкин, Г.Е. Пикус, И.И. Фарбштейн, С.С. Шалыт. Структура энергетического спектра валентной зоны теллура // ЖЭТФ, 1969, том 57, вып.5, с.1479-1494.
2. Р.В. Парфеньев, И.И. Фарбштейн, И.Л. Шульпина и др. Формирование дефектов в теллуре при различных уровнях гравитации // Физика твердого тела, 2002, том 44, вып. 7, с. 1190-1197.

3. L. Guan et al. Ultrasensitive room-temperature detection of NO₂ with tellurium nanotube based chemiresistive sensor // *Sensors and Actuators B* 196 (2014) 321-327.
4. M. Zhang et al. A Rapid Room-Temperature NO₂ Sensor Based on Tellurium–SWNT Hybrid Nanostructures // *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 20067-20074.
5. Z. Wang et al. Formation of single-crystal tellurium nanowires and nanotubes via hydrothermal recrystallization and their gas sensing properties at room temperature // *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 2457-2463.
6. J. Hawley et al. Shape-Controlled Vapor-Transport Growth of Tellurium Nanowires // *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 2789-2793.
7. F. Liang, H. Qian. Synthesis of tellurium nanowires and their transport property // *Materials Chemistry and Physics*, 113, (2009), 523-526. Гидротермал, полевой транзистор.
8. S. Sen et al. Synthesis of Tellurium Nanostructures by Physical Vapor Deposition and Their Growth Mechanism // *Crystal Growth & Design*, Vol. 8, No. 1, 2008, p. 238-242.
9. G. Zhang et al. Design Principle of Telluride-Based Nanowire Heterostructures for Potential Thermoelectric Applications // *Nano Lett.* 2012, 12, 3627-3633.
10. T. Lee et al. High-Power Density Piezoelectric Energy Harvesting Using Radially Strained Ultrathin Trigonal Tellurium Nanowire Assembly // *Adv. Mater.* 2013, 25, 2920-2925.
11. J. N. Heyman et al. Terahertz and infrared transmission of an organic/inorganic hybrid thermoelectric material // *Appl. Phys. Lett.* 104, 141912 (2014).
12. B. Riley et al. Sublimation-Condensation of Multiscale Tellurium Structures // *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 10128-10134.
13. H-W. Tsai et al. Electrochemical Synthesis of Ultrafast and Gram-Scale Surfactant-free Tellurium Nanowires by Gas-Solid Transformation and its Applications on Supercapacitor Electrode and P-doping of Graphene Transistor // *J. Name.*, 2012, 00, 1-3, 1-6.
14. Z-W. Zhang et al. Large-scale Fabrication of Tellurium Nanowire Arrays by Magnetron Sputtering with Controllable Morphology // *Journal of Inorganic Materials*, V. 30, № 1, 107-112.
15. N. Kumar et al. Optical and Electrical Studies of Vertically Oriented Tellurium Nanowire Arrays Produced by Template Electrodeposition // *J. of Elec. Mat.*, 2015. DOI: 10.1007/s11664-015-3778-5.
16. Рабаданов Р.А., Исмаилов А.М., Шапиев И.М. Патент RU № 2440640 С1 (Заявка № 2010145899/28, приоритет от 10.11.2010).
17. Исмаилов А.М., Шапиев И.М., Рабаданов М.Х., Алиев И.Ш. Синтез эпитаксиальных пленок теллура методом термохимической активации // *Письма в ЖТФ*, 2015, том 41, вып. 2, с. 64-69.
18. А.М. Исмаилов, А.А. Степуренко, И.М. Шапиев, А.Э. Гумметов, И.Ш. Алиев. Электрофизические свойства вискеро́в теллура // *Нано- и микросистемная техника*, 2016. №9. С. 545-549.

ПРИМЕНЕНИЕ РАСПЛАВОВ В СОВРЕМЕННОЙ НАУКЕ И ТЕХНИКЕ

А.М. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева

Дагестанский государственный педагогический университет

НИИ общей и неорганической химии

E-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru

Проведен анализ применения расплавов солей в качестве высокотемпературных смазок при обработке металлов под давлением.

Дается результаты опытно-заводских испытаний расплавов. Методом осциллографирования показано снижение усилий прокатки для процесса горячей обработки бесшовных труб.

Ключевые слова: сульфаты, фосфаты, диаграмма плавкости, трубы, пильгерстан, температура, смазка.

The analysis of the use of molten salts as high-temperature lubricants in metal working under pressure. Given the results of experimental industrial tests it melts.

The method of the oscillography shown reduction efforts rolling for the process of heat treatment of seamless pipes.

Keywords: sulfates, phosphates, melting chart, pipes, pilgerstan, temperature lubricant.

В настоящее время в России недостаточно исследований, посвященных вопросу применения солевых расплавов в различных отраслях науки и техники. Многие исследователи в частности, последователи школы А.Г. Бергмана в Самаре и в Махачкале, исследованию расплавов уделяют всестороннее внимание [1-3]

Внимание ученых к исследованию солевых систем объясняется двумя факторами. Во-первых, расплавы являются прекрасным материалом для изучения таких важных разделов, как например, теория комплексообразования, теория химической связи, теория строения жидкости, теория растворимости, теория строения вещества. Во-вторых, расплавы солей в настоящее время широко используются в различных отраслях техники. Таким образом, можно говорить не только о теоретическом, но и прикладном значении исследования в данной области.

Естественно, в данном сообщении мы не претендуем на исчерпывающую полноту изложения проблемы, а даем схему применения солевых расплавов в виде двух больших групп:

1. Использование расплавов солей непосредственно в жидком состоянии для различных технологических целей.

2. Использование «застывших солевых и оксидно-солевых расплавов».

Как известно, существует целый ряд операций обработки металлов давлением: штамповка, прошивка, высадка, прессование, протяжка, которые требуют применения технологических смазок.

Уровень современной техники с особой остротой поставил в настоящее время задачу разработки высокотемпературных смазок для самых различных отраслей промышленности. Для холодной обработки металлов давлением (ХОМЭ) разработано большое количество смазок на основе минеральных и нефтяных масел. Смазки из органических веществ выдерживают при контакте с металлом и воздухом в условиях длительной работы температуру не выше 200-300⁰С. При обработке металлов в горячем состоянии возникает проблема изыскания смазок, которые могут работать эффективно при температурах 900-1000⁰С.

К сожалению, механизм трения, особенно при высоких температурах и давлении, практически не исследованы.

Основное значение технологической смазки - снижение коэффициента трения, устранение задира, получение гладкой поверхности скольжения. Она образует промежуточный слой между изделием и инструментом, полностью или частично изолируя их друг от друга.

Для того, чтобы смазывающая пленка не разрывалась и не выдавливалась, она должна иметь достаточную адгезию и вязкость. Адгезия смазки - это способность образовывать на поверхности прочный слой. Вязкость смазки обеспечивает ее сопротивление выдавливанию из места контакта трущейся пары.

Нами проведена большая предварительная работа по использованию расплава в современной технике. Наши предварительные испытания по использованию различных солей в качестве высокотемпературных смазок показали, что наиболее перспективными в решении проблемы смазок для высокотемпературных металлургических процессов является мета- и пирофосфаты. Это дало основание всесторонне исследовать тройные и взаимные системы, включая фосфаты. Мета-пирофосфаты растворяют защитные оксидные пленки на металлах. Все это в конечном счете затрудняло исследование диаграммы плавкости. Это вызвало необходимость ввести в расплав другие соли для устранения прилипания к поверхности металла. Происходило приваривание труб к стальным оправкам. Предварительные опыты показали, что благоприятное действие против приваривания оказывают сульфаты. Исходя из этого для исследования в начале были выбраны тройные системы Na/P₂O₇, SO₄, F; Na/P₂O₇, PO₃, SO₄.

Сульфаты натрия, калия, кальция выгодно отличаются высокой термической стойкостью и отсутствием дымления в исследуемом температурном интервале до 1250⁰С.

Нам, по заданию Таганрогского металлургического завода по производству бесшовных труб, предстояло разработать неорганическую смазку при высоких температурах. Для решения этого вопроса нами исследованы многокомпонентные системы комплексом методов физико-химического анализа. В качестве объекта исследования брали катионы натрия, калия и анионы PO₃, P₂O₇, Cl,

F, B_4O_7 , SO_4 . Изучая взаимодействие солей в двойных, тройных, четверных и более сложных системах, нами выделены составы для проведения заводских испытаний.

Особый интерес представляет взаимодействие пирофосфорных соединений Na и K с другими солями.

Разработанные нами составы были испытаны в трубопрокатном цехе Таганрогского металлургического завода при прокатке труб на пыльгерстане. Эти составы, содержащие мета и пирофосфаты Na и K в концентрациях с рядом других солей, дали положительные результаты на операциях пыльгирования труб. Отмечалась снижение расхода электроэнергии на 18,8% - 20,8%. Кроме того, нами успешно применен метод снятия осциллограмм токовых нагрузок главного двигателя пыльгерстана. Это с большей точностью позволило дать не только качественную оценку, но и количественную картину эффективности испытанных смазок.

Сульфаты в сочетании с другими солями (фосфатами, боратами и другими) образуют сплавы, отвечающие требованиям смазки. Из серии испытанных составов, показавших положительный смазочный эффект, в качестве иллюстрации приводим следующие составы:

1. 15% K_2SO_4 , 30% KPO_3 , 55% $Na_4P_2O_7$
2. 84% Na_2SO_4 , 10% $Na_4P_2O_7$, 6% $Na_2B_4O_7$
3. 30% $Ca_3(PO_4)_2$, 40% $CaSO_4$, 30% $NaCl$

Все эти составы выделены нами после исследования диаграмм состояния систем. Для исключения субъективного подхода в оценке антифрикционных свойств солевых композиций, кроме определения удельного расхода электроэнергии на прокатку труб с применением смазок и без них, нами был использован осциллографический метод. Суть осциллографического метода заключается в том, что с помощью осциллографа производилась запись на киноплёнку токовых нагрузок главного привода пыльгерстана в течении всего процесса прокатки. Осциллографирование осуществлялось с помощью осциллографа типа МПО-2. Последние обстоятельства позволили дать с высокой точностью не только качественную оценку снижения усилий прокатки вследствие применения солевых смазок, но что самое ценное, дать количественную оценку усилием прокатки.

Данные по результатам испытания сведены в табл. 1

Таблица 1 - Результаты испытания некоторых солевых составов в качестве исходных компонентов ВТНС при горячей обработке металлов

№ п/п	Наименование состава	$t_{пл}$	Снижение удельн. расхода эл/энерг. на прокатку	Снижение усилий прокатки по осциллограммам	Примечание
1	15% K_2SO_4	690	9,6	15,5	Дымление отсутствует
	55% $Na_4P_2O_7$				
	30% KPO_3				

2	84% Na ₂ SO ₄	832	8,1	11,7	Дымление отсутствует
	10% Na ₄ P ₂ O ₇				
	6% Na ₂ B ₄ O ₇				
3	40% CaSO ₄	790	7,4	7,6	Дымление незначительно
	30% Ca ₃ (PO ₄) ₂				
	30% Na ₂ SO ₄				

Выводы

1. Во всех произведенных испытаниях отмечено заметное снижение усилий прокатки. По данным осциллографирования эти величины находятся от 8,6 до 15,5% в зависимости от испытываемого состава.
2. Снижение удельного расхода электроэнергии на прокатку отмечено во всех случаях; причем эти величины колеблются от 7,4 до 9,6%. Выполненные исследования показывают наличие антифрикционных свойств.
3. Особенно важно у испытанных составов отсутствие дымления вредных веществ и дымообразования, столь свойственного для смазок минерально-органического происхождения.

Литература:

1. Делимарский Ю.К. В сб: Ионные расплавы, Т.З.Киев, «Наукова думка», 1975, С.3.
2. Делимарский Ю.К. В сб: Ионные расплавы, Т.З.Киев, «Наукова думка», 1974, С.3.
3. Гасаналиев А.М., Гаркушин М.К., Дибиров М.А., Трунин А.С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала, 2011, С. 156.
4. Гасаналиев А.М. Дис. Канд.хим.наук Растов на Дону, 1970

УДК 621.315.592

СИНЕРГЕТИКА ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНОЙ ПЛАЗМЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Н.С. Абакарова, К.М. Алиев, Х.О. Ибрагимов, И.К. Камилов

Институт физики Дагестанского научного центра РАН

e-mail: abakarova_naida@mail.ru

Представлены результаты экспериментального исследования пространственно-временного хаотического состояния и процессов самоорганизации в электронно-дырочной плазме полупроводников в сильно нелинейном состоянии, а также универсальных и нестандартных сценариев перехода к хаотическому состоянию.

Ключевые слова: синергетика, нелинейная динамика, неустойчивость, сценарий, бифуркация, аттрактор, управляющий параметр, универсальная постоянная

Results of experimental study of the spatio-temporal chaotic states and self organization processes in the semiconductor electron-hole plasma developed the strong nonlinear behavior are discussed as well as the universal and non-standard scenarios of route to a chaotic state.

Keywords: synergetic, nonlinear dynamics, instability, scenario, bifurcation, attractor, control parameter, universal constant

Полупроводники, как сложные динамические системы, под воздействием внешних параметров (электрические и магнитные поля, освещенность, температурные градиенты, инжекция и др.) проявляют сильно нелинейное поведение, приводящее к разнообразным явлениям неустойчивости, генерации колебаний и волн, возникновению хаотических состояний, спонтанному образованию пространственных и временных структур. Образование подобных пространственно-временных диссипативных структур трактуется как переход полупроводника в качественно новое состояние и вызывает повышенный интерес с точки зрения синергетических явлений и неравновесных фазовых переходов. Хорошая воспроизводимость, высокое пространственно-временное разрешение и сравнительная легкость исследования многих эффектов сделали полупроводники наиболее подходящими модельными системами для изучения сложной нелинейной динамики и синергетических процессов различной (физической, химической, биологической) природы. Соответствующие эксперименты вносят значительный вклад в нелинейную динамику и способны подтвердить многие теоретические предсказания в этой области.

Синергетике электронно-дырочной плазмы в полупроводниках посвящен ряд наших исследований [1-6]. В данной работе представлена часть экспериментальных результатов по изучению нелинейной динамики, связанной с развитием винтовой и рекомбинационной неустойчивостей. Изначально поставленные нами эксперименты были нацелены на подтверждение главных универсальных путей перехода к хаосу, предсказанных теоретически, в частности сценария Помо-Манневилля (перемежающееся переключение между разными модами колебаний), сценария Фейгенбаума (каскад удвоения периода) и сценария Рюэля-Такенса-Ньюхауса (квазипериодический переход к хаосу), а также на проведение исследований нелинейной динамики, связанной с развитием неустойчивости Кадомцева-Недоспасова (винтовая неустойчивость или осцилляторный эффект) в инжектированной электронно-дырочной плазме (ЭДП) германия в продольных электрических и магнитных полях при высоких параметрах надкритичности в температурном интервале 77-300 К

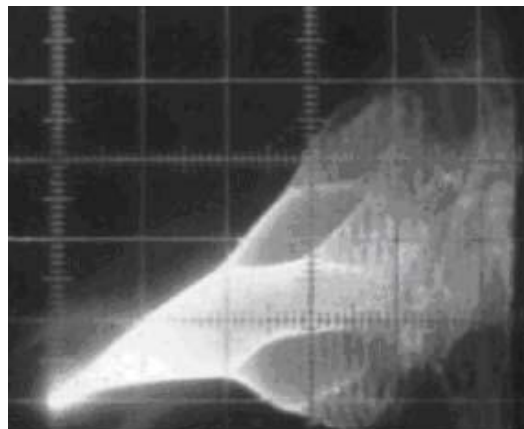


Рисунок 1 - Сценарий Фейгенбаума при развитии винтовой неустойчивости в плазме Ge

[7].

В этих целях подробно было изучено влияние на неустойчивость тока в ЭДП Ge гармонического сигнала различной амплитуды и частоты, который вводился в систему как дополнительный управляющий параметр в точках бифуркации эволюционного сценария. При этом исследованы такие характерные для динамической системы явления как захват частоты, усиление или ослабление внешнего сигнала, а также вопросы устойчивости и хаотизации системы. На этой основе определены некоторые универсальные постоянные и критические индексы. Сценарий Фейгенбаума, представляющий собой бесконечный каскад бифуркаций удвоения периода при переходе к детерминированному хаосу, характеризуется универсальными постоянными $\alpha=2.502\dots$ и $\delta=4.669\dots$.

На рис.1 приведены результаты натурального эксперимента, выполненного нами при $T=77$ К. На экране осциллографа зарегистрирован сценарий Фейгенбаума [8], начиная с порога возникновения неустойчивости Кадомцева-Недоспасова вплоть до хаотического состояния. Постоянные δ , вычисленные из нашего эксперимента, существенно расходятся с теоретически предсказанными. Причем они не совпадают и между собой, в зависимости от температуры и других условий постановки эксперимента. В то же время постоянная $\alpha \approx 2.5$ находится в соответствии с теорией в пределах ошибки эксперимента.

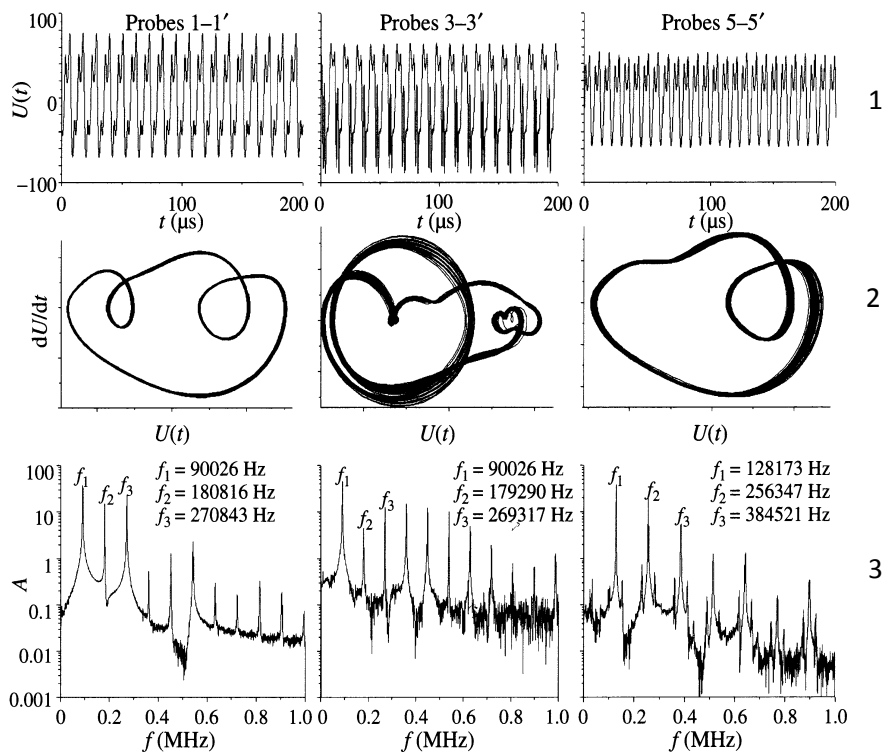


Рисунок 2 - Временные реализации (1), фазовые портреты (2) и мощностные спектральные характеристики (3) при $N=4,5$ кЭ, $U=6,4$ В, $T=77$ К в Ge

С нашей точки зрения истинным параметром, определяющим сценарий развития динамической системы, является локальное электрическое поле, а не среднее $E_{cp}=V/L$ (где V – напряжение приложенное к образцу длиной L). Для подтверждения такого предположения были измерены временные реализации

на отдельных участках образца и показали, что одновременно в одном и том же образце могут существовать несколько аттракторов с соответствующими бассейнами притяжения, в зависимости от локального значения электрического поля и концентрации носителей тока. На рис. 2 приведены одновременно измеренные временные реализации (1), фазовые портреты (2) и мощностные характеристики (3) для одного и того же значения приложенного внешнего напряжения и магнитного поля ($H=4,5$ кЭ, $U=6,4$ В, $T=77$ К). Фазовые портреты, построенные по различным парциальным падениям напряжения на образце, отражают не только двумерную проекцию аттрактора, но могут интерпретироваться как прямые измерения временной и пространственной когерентности между четко локализованными областями исследуемого образца. На рис. 2 хорошо видны циклы разных периодов, соответствующие различным временным реализациям в отдельных областях образца.

Потеря пространственной когерентности между различными частями образца указывает, видимо, на распад связанной многокомпонентной полупроводниковой системы на более независимые подсистемы с большим числом степеней свободы.

По временным реализациям, полученным с отдельных пар зондов, вычислялась фрактальная размерность и размерность Каплана – Йорка [9, 10] на отдельных участках образца. Результаты эксперимента приведены на рис. 3. Зависимости размерностей системы на разных участках образца от параметра по электрическому полю хотя и схожи качественно, но сильно отличаются по величине. Фрактальная размерность и размерность, определенная по экспонентам

Ляпунова, совпадают и количественно.

Параметрами для нашей системы являются не только внешнее электрическое и магнитное поле, уровень инжекции, температура, но и угол φ между \mathbf{E} и \mathbf{H} , т.е. отклонение от их строгой параллельности. Известно, что осцилляторный эффект имеет место в растворе угла $\varphi = \pm 7^\circ$ около $\mathbf{E} \uparrow \mathbf{H}$. Развитие винтовой неустойчивости по эволюционному сценарию Фейгенбаума происходит при достаточно строгом расположении образца параллельно магнитному полю, т.е. при $\varphi \rightarrow 0^\circ$. Экспериментально подтверждено, что большое отклонение от $\varphi \rightarrow 0^\circ$

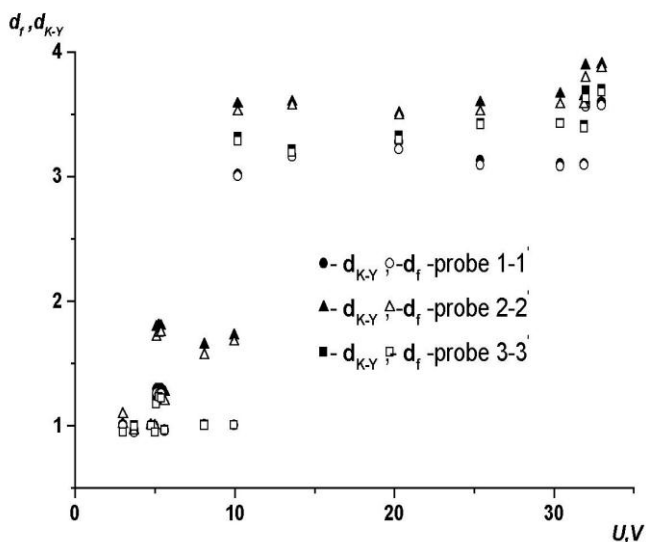


Рисунок 3 - Фрактальная размерность и размерность Каплана-Йорка на отдельных участках образца Ge

приводит к сценарию развития неустойчивости через квазипериодичность (сценарий Рюэля – Такенса - Ньюхауса) [11]. В зависимости от величины угла φ мы

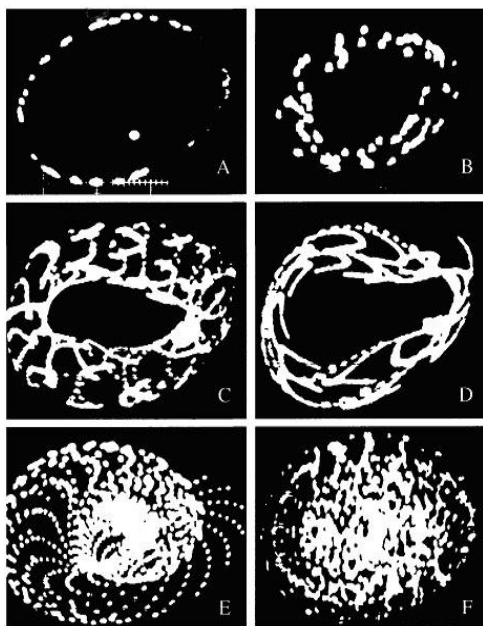


Рисунок 4 - Отображения Пуанкаре. Переход к хаотическому состоянию в плазме Ge через квазипериодичность

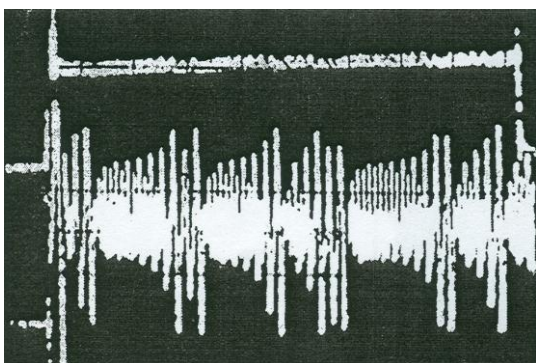


Рисунок 5 - Переход к хаотическому состоянию через перемежаемость

наблюдали в одном и том же образце при заданном значении магнитного поля H переходы к хаосу как через последовательность бифуркаций удвоения периода, так и через квазипериодичность. На рис. 4 приведены отображения Пуанкаре для случаев, когда имеют место: А - две несоизмеримые частоты, которые соответствуют двумерному тору со всюду плотной упаковкой; В - распад тора перед началом хаотизации; на остальных рисунках изображено образование структур с эллиптическими и седловидными траекториями.

На рис. 5 без детального анализа приведена картина динамического хаоса, соответствующая случаю перехода к хаотическому состоянию через перемежаемость, где хорошо видны всплески хаотичности на фоне ламинарных фаз.

Отклик нелинейной динамической системы, находящейся в автоколебательном режиме или докритическом предпороговом состоянии, на внешние периодические сигналы зависит от частоты и амплитуды этого воздействия [12]. В зависимости от частоты расстройки $\Delta = \omega_{\text{вн}} - \omega_0$, где ω_0 – собственная частота автоколебательной системы, а $\omega_{\text{вн}}$ – внешняя частота, в нелинейных динамических системах как теоретически [13, 14], так и экспериментально [15] обнаружены различные

виды бифуркаций, эффекты усиления малого сигнала [16], а также явления синхронизации (или захвата) частоты на основном тоне, гармониках и субгармониках внешнего воздействия.

Как уже отмечалось, внешнее воздействие на систему может быть приложено либо аддитивно и играть роль внешней силы (силовое воздействие), либо оно может входить в систему мультипликативно и играть роль изменяющегося параметра (параметрическое воздействие). Мы в наших экспериментах рассматриваем оба случая воздействия на систему. Отдельно нами изучались случаи, когда образец находился в автоколебательном режиме (абсолютная неустойчивость) и когда образец находился в предпороговом состоянии (конвективная неустойчивость) [7]. Также отдельно рассматривались случаи воздействия внешнего сигнала на систему в точках бифуркаций и при приближении к хаотическому состоянию.

Если подбором внешних параметров E и H , возбуждающих неустойчивость в образце, вывести систему в состояние перехода из неустойчивого фокуса на предельный цикл, и в этих условиях приложить к образцу малый внешний периодический сигнал, то будут наблюдаться эффекты усиления этого сигнала (как в параметрическом, так и в силовом вариантах его воздействия на систему) с последующим его подавлением при выходе системы на предельный цикл при больших амплитудах автоколебаний (рис. 6).

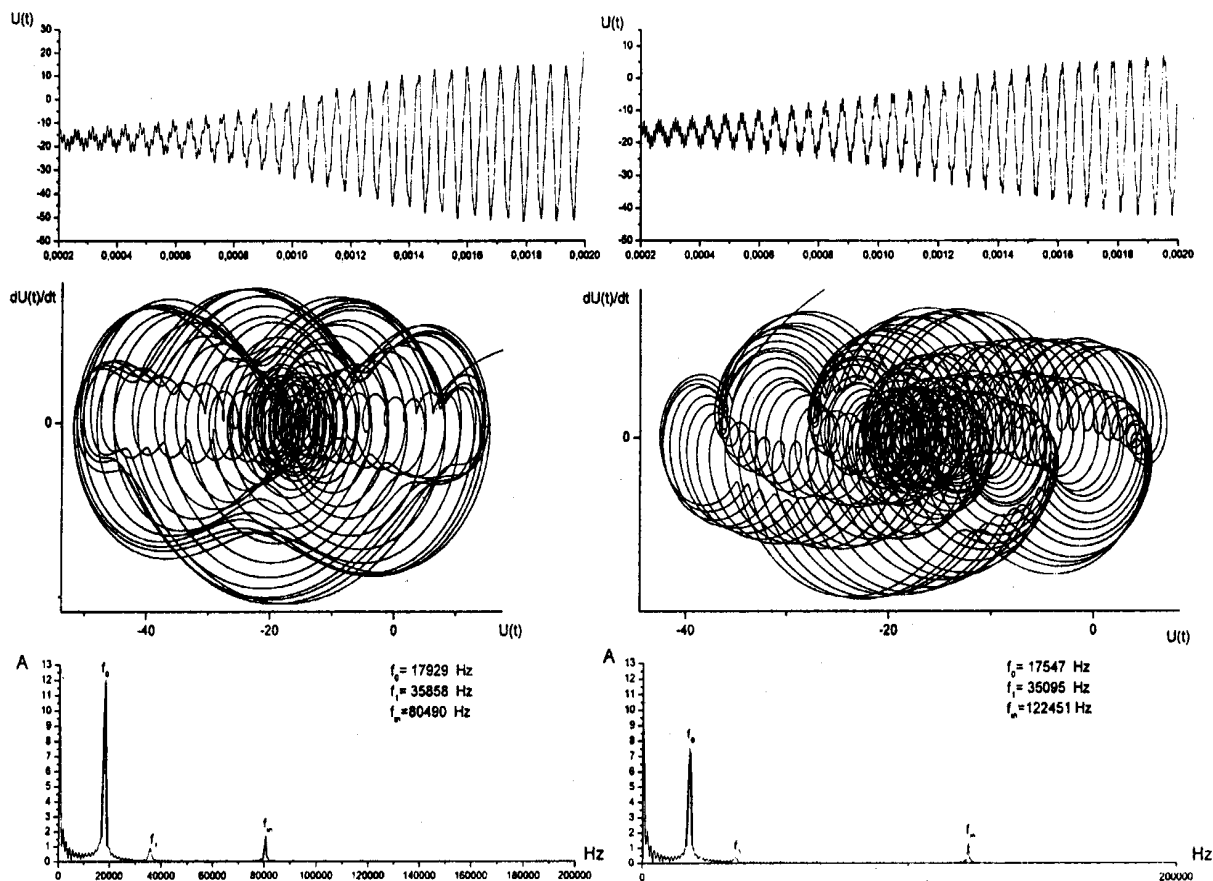


Рисунок 6 - Влияние внешнего периодического сигнала на поведение системы

Увеличение амплитуды внешнего сигнала приводило к качественно новым изменениям. Нами был проведен следующий эксперимент. Внешнее периодическое воздействие задавалось с постоянной частотой, но с увеличивающейся амплитудой, и исследовалось ее влияние на систему с ростом параметра по электрическому полю E , приложенному к образцу. Обнаружено, что с ростом амплитуды внешнего сигнала при малых значениях параметра E амплитуда собственных автоколебаний на частоте ω_0 обращается в ноль, т. е. наступает синхронизация (захват) частоты, и имеет место эффект усиления внешнего сигнала. Этот механизм захвата частоты, который проявляется при достаточно больших амплитудах внешней силы, обычно называют «синхронизацией гашением» [12]. Отметим, что при предшествующих синхронизации малых амплитудах внешнего сигнала в образце возникают разные режимы биений, которым в фазовом пространстве соответствуют различные виды перестраивающихся, в зависимости от частоты расстройки, двумерных торов. При переходе к режиму

синхронизации торы распадаются, и в фазовом пространстве появляется предельный цикл, что характерно для больших амплитуд внешнего воздействия, т. е. для «синхронизации гашением». Для малых амплитуд периодического воздействия характерен резонанс на двумерном торе при захвате частоты: появление замкнутой траектории предельного цикла. В зависимости от отношения амплитуд внешнего параметра, т. е. приложенного к образцу электрического поля и периодического воздействия, в реальных системах может превалировать тот или иной механизм синхронизации.

Известно, что для винтовой неустойчивости конвективный режим существует при допороговых значениях параметров E и H , когда истинные критерии абсолютной неустойчивости еще не выполняются [7]. В условиях конвективного режима мы исследовали при $T=77$ К влияние внешнего периодического сигнала постоянной амплитуды в широком диапазоне частот на поведение винтовой неустойчивости при значениях напряженности магнитного поля $H=1.8$; 3.1 и 6.1 кЭ и приложенных импульсных значениях электрических напряжений $V=5.3$; 3.5 и 2.2 В, соответственно, в параметрическом режиме. Образец выводился в режим возбуждения абсолютной неустойчивости подбором величины электрического поля при $H=\text{const}$, определяющей пороговую частоту. Затем величина напряжения уменьшалась до исчезновения колебаний, и при этом прикладывалось периодическое возмущение к первой паре зондов у r^+ -контакта, а временные реализации пространственного отклика системы изучались у пары зондов, расположенных ближе к n^+ -контакту. Амплитуда на выходе генератора переменного напряжения поддерживалась постоянной, а частота подбиралась произвольно, но таким образом, чтобы в образце возникали явления бифуркации, захвата частоты, потери устойчивости, что контролировалось одновременно с помощью фазовых портретов и мощностных спектральных характеристик.

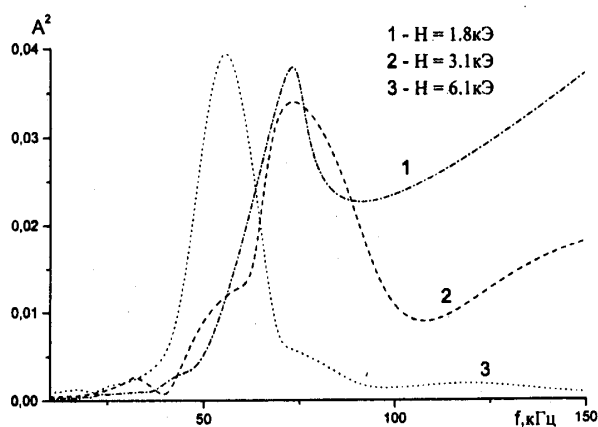


Рисунок 7 - Резонансный характер усиления внешнего сигнала

Как и в случае абсолютной неустойчивости, когда к системе прикладывается внешний сигнал параметрически, в образце, как показывает спектральная мощностная характеристика, возбуждалась собственная пороговая частота ω , появлялась внешняя частота с четными гармониками вплоть до 8ω и некоторые другие гармоники, представляющие собой суперпозиции этих частот. На фазовых портретах в большинстве случаев возникали

двумерные торы с замкнутыми или разомкнутыми траекториями в зависимости от числа вращения основных гармоник или же циклы с периодами до $6-8 \omega$. Усиление внешнего сигнала носило резонансный характер (рис. 7). Величина усиления (до 30 dB) зависела не только от частоты внешнего сигнала, но и от

того, в какой области параметрического пространства (E, H) исследовалась система.

Более интересны результаты по усилению, когда внешний сигнал возбуждал в образце собственную пороговую частоту, и они оказывались в кратном (2, 3, 4) соотношении между собой. Обнаружено не только возникновение, но значительное усиление собственной частоты ω_0 при наложении внешнего сигнала $2\omega = \omega_0$, превосходящее в 12-15 раз амплитуду внешнего сигнала. Резонансное усиление такого порядка наблюдалось и при $\omega_0 = 4\omega$. Во всех этих случаях при приближении к резонансу имеет место явление захвата частоты и на фазовом портрете вместо двумерного тора возникает цикл соответствующего периода. До возникновения синхронизации на спектральных характеристиках появляются слабые по мощности гармоники, кратные обоим частотам, с большим знаменателем (до 60), которые “подстраивают” систему в последующем через их участие в суперпозиции к резонансным явлениям.

В реальной системе экспериментально проверена одномерная теоретическая модель [17, 18], разработанная для электронного германия, компенсированного золотом, когда в сильных электрических полях рекомбинационная неустойчивость ведет систему к неустойчивости и токовым осцилляциям. Модель учитывает не только временную, но и пространственную эволюцию возникающего в системе высокополевого домена при изменении приложенного напряжения V и коэффициента эмиссии β , т.е. в пространстве параметров напряжение – эмиссия. В зависимости от области этого параметрического пространства система демонстрирует три различных режима функционирования (омический, погашенный и пролетно-временной), возникают субдомены, и наблюдаются другие новые свойства, нехарактерные для типичных нелинейных систем. Эти же свойства в нелинейном режиме могут проявляться и в случае эффекта Ганна [19, 20], техническое применение которого в полупроводниковых прикладных устройствах чрезвычайно важно, т.к. исходные уравнения в моделях очень схожи.

Рекомбинационная неустойчивость тока, впервые обнаруженная Стафеевым [21], Бонч-Бруевичем и др. [22-24], достаточно подробно изучена, как типичная линейная система, в n -германии с золотом в температурном интервале 16-35 К. Имеется целый ряд работ по исследованию этой неустойчивости и в других материалах [25-30], легированных Ni, Mn.

Нами впервые обнаружена рекомбинационная неустойчивость тока в p -Ge(Au) при 77 К и подробно исследована одномерная теоретическая модель [17, 18] в широкой области двухпараметрического пространства (V, β) . Эксперимент проводился при 77 К в импульсном режиме «генератора напряжения» с длительностью импульса до 500 мкс. Для изменения коэффициента эмиссии использовалось освещение от обычной лампы накаливания (100 Вт) и/или инжекция неравновесных носителей с контактов.

ВАХ образцов в зависимости от величины коэффициента эмиссии содержали вначале омические или суперлинейные участки, которые в последующем

переходили на насыщение тока или N-образные с колебаниями тока большой амплитуды, когда коэффициент модуляции по токовому импульсу достигал 90%. Увеличение напряжения приводило к резкому росту тока или к S-образию на ВАХ.

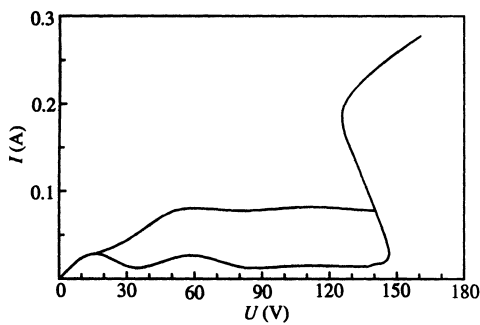


Рисунок 8 - Типичная ВАХ образца в случае световой генерации неравновесных носителей

На рис. 8 приведена типичная ВАХ для образца в случае световой генерации неравновесных носителей. Возникающие в образце колебания, в соответствии с теорией и экспериментом [25-30], объясняются периодическим возникновением, движением и разрушением области сильного электрического поля (домена) на контакте. Изучение распределения поля по длине образца показало, что в случае р-

Ge(Au), в противоположность результатам для n-Ge(Au), высокополевой домен образуется всегда у анода и движется в сторону катода.

Величина электрического поля в области анода достигала 2,8 кВ/см при среднем значении поля в образце 300 В/см.

На рис. 9 приведены временные реализации (а), спектральные мощностные характеристики (b) и фазовые портреты (с) колебаний тока в образце при заданной освещенности и различных, но существенных для сравнения с теоретической моделью, значениях приложенного потенциала. Ситуация на рис.9.1 соответствует случаю, когда коэффициент эмиссии β большой, т.е. домен не может поддерживать свою форму, его рост прекращается, и он гасится прежде, чем достигнет катода. Остаточный домен, согласно модели [17], начинает расти опять, цикл повторяет сам себя, и эта, более высокочастотная мода, названа «погашенной» (quenched). Хотя, с нашей точки зрения, название «пульсирующая» больше соответствовало бы реальной ситуации в образце. Переход от погашенной моды к пролетно-временной происходил в зависимости от параметров надкритичности двумя путями. Первый – через перемежаемость, когда амплитуда малых колебаний погашенной моды медленно возрастает до внезапного появления пика с большой амплитудой или амплитуда погашенной моды уменьшается, сами колебания становятся менее регулярными, а пики с большой амплитудой встречаются чаще. При этом ламинарной фазой перемежаемости являлись колебания погашенной моды, а турбулентными всплесками – колебания пролетно-временной моды. Второй путь, когда система при некоторых параметрах скачком изменяла пространственную структуру волны, как это приведено на рис.9.2. При дальнейшем увеличении приложенного потенциала подвижный домен вырастал достаточно большим, чтобы добраться до катода, и система демонстрировала колебательное поведение, частота которого определяется временем, в течение которого подвижный домен перемещается от анода к катоду (рис.9.3). Эта ситуация соответствует пролетно-временной (transit-time) моде подвижных доменов в теоретической модели. Кроме того, модель [17]

предполагает возникновение субдоменов при соответствующем подборе параметров пространства в системе.

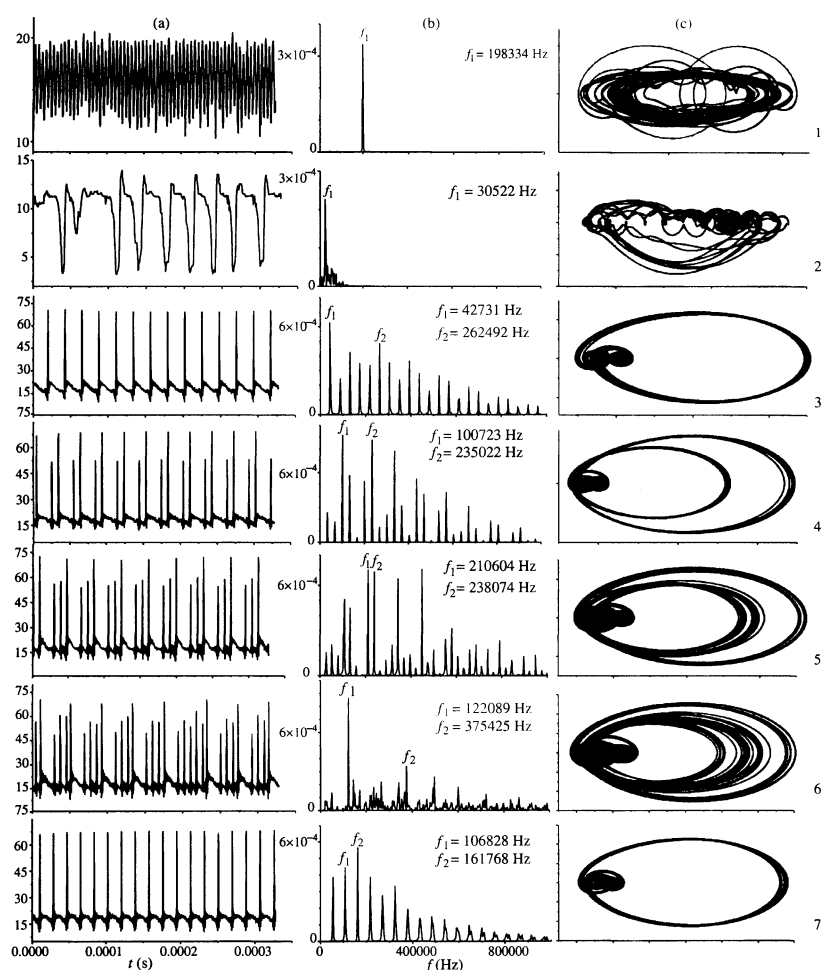


Рисунок 9 - Временные реализации (а), мощностные характеристики (б) и фазовые портреты (с) образца p-Ge(Au)

На рис.9.4,5,6 приведены случаи возникновения 1, 2, 3 и более субдоменов. При этом частота появления основных доменов уменьшается, промежутки между ними заполняются субдоменами, одновременно растет шумовая компонента в системе. Нами обнаружены случаи, когда число субдоменов в образце не всегда постоянно, хотя параметры системы во время измерений поддерживались постоянными (рис. 9.6). Дальнейший рост потенциала приводил к скачкообразной перестройке системы и ее самоорганизации: в образце снова повторяется однодоменный случай (рис.9.7). При этом главный пик вновь возникающей однодоменной моды всегда превышал по частоте главный пик предыдущей однодоменной моды, что связано с ростом скорости домена, обусловленным увеличением дрейфовой скорости при увеличении приложенного потенциала. Таких переходов типа порядок - беспорядок - порядок при заданном значении интенсивности освещения во всем интервале приложенных напряжений, вплоть до S-переключения, обнаружено три. В промежуточных значениях параметрического пространства обнаружены хаотические состояния, соответствующие перемежаемости, которые, возможно, связаны с взаимодействием различных

мод колебаний. Образование субдоменов и соответствующие им колебания с периодами 2, 3, 4, 6 и 8 не вписываются в известные стандартные сценарии перехода к хаотическому состоянию (скажем, через удвоение периода Фейгенбаума [8]) и не могут быть описаны соответствующими универсальными операторами и константами, характерными для обычного детерминированного хаотического состояния.

Так называемый «омический» режим модели [17] нами наблюдался в эксперименте либо в случае слишком высокой интенсивности генерации неравновесных носителей за счет освещения или инжекции, либо когда при заданном темпе генерации электрические поля не были достаточно высокими, чтобы процессы захвата на глубокие уровни превалировали над процессом эмиссии. Из анализа экспериментальных результатов следует, что заданный режим функционирования системы (например, двухдоменный режим) можно поддерживать в достаточно широкой области параметрического пространства, если одновременно увеличить интенсивность освещения и величину электрического поля, приложенного к образцу. Перед S-переключением (катастрофой) в образце наблюдалось беспорядочное образование доменов, что больше напоминает явление перемежаемости в обычных детерминированных системах. Время существования доменов и их количество перед переключением трудно контролируемы в системе и чрезвычайно чувствительны к изменению как электрического поля, так и коэффициента эмиссии.

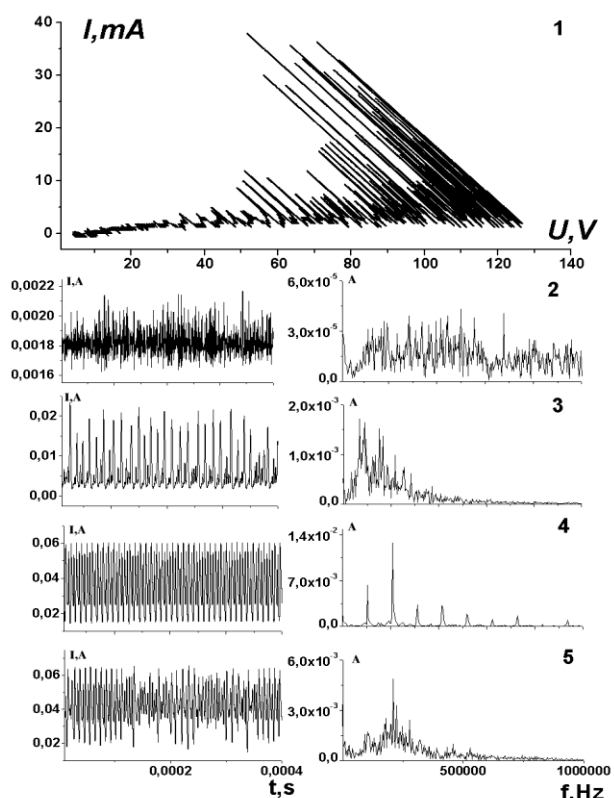


Рисунок 10 - ВАХ (1), временные реализации и спектры мощности (2-5) при различных значениях напряжения на образце p-Ge(Au)

Одномерная теоретическая модель [17, 18] экспериментально исследована также в «коротких» образцах p-Ge(Au) в определенных подобранных областях параметрического пространства при инжекции с контактов и одновременном освещении «коротких» $p^+ - p - n^+$ -структур с $d=1 \div 3$ мм. «Короткие» не в смысле соотношения $d \leq L_D$, где L_D – диффузионная длина, а сравнительно с длинами образцов, исследованных ранее [31, 32].

На рис.10 показаны вольтамперная характеристика (1), временные реализации и спектры мощности (2-5) при различных значениях напряжения на образце: 2 - 25.8 В, 3 - 36.7 В, 4 - 47.5 В, 5 – 56 В. Отличительной особенностью ВАХ для сравнительно “коротких” образцов в случае освещения и отсутствия инжекции с контактов является плавный переход от омического участка ВАХ к сублинейному

(рис.10.1) с возникновением хаотических колебаний с началом сублинейности и с полосой сплошных шумов (рис. 10.2), из которых с ростом приложенного напряжения возникают пикообразные колебания (рис.10.3) доменного типа, которые иногда носят периодический характер, проявляют удвоение, утроение и т.д. периода (рис.10.4), а на большей части сублинейного участка ВАХ представляют собой хаотические колебания, напоминающие перемежаемость (рис.10.5). Амплитуда модуляции импульса с колебаниями тока при этом достигает 90%, спектральная характеристика представляет собой полосу сплошных шумов, а ВАХ с дальнейшим ростом напряжения переключается на S-образиие.

В случае одновременной инжекции с контактов и освещения с ростом напряжения на ВАХ имеет место плавный переход линейного участка в суперлинейный с последующим переходом на сублинейный или N-образиие. На рис. 11 приведены временные реализации, фазовые портреты и спектры при значениях приложенного напряжения: 1 - 20.8 В, 2 - 31.4 В, 3 - 102.4 В, 4 - 100.5 В. В начале сублинейного участка возникают колебания тока, близкие по форме к когерентным (рис. 11.1), которые с ростом приложенного напряжения через

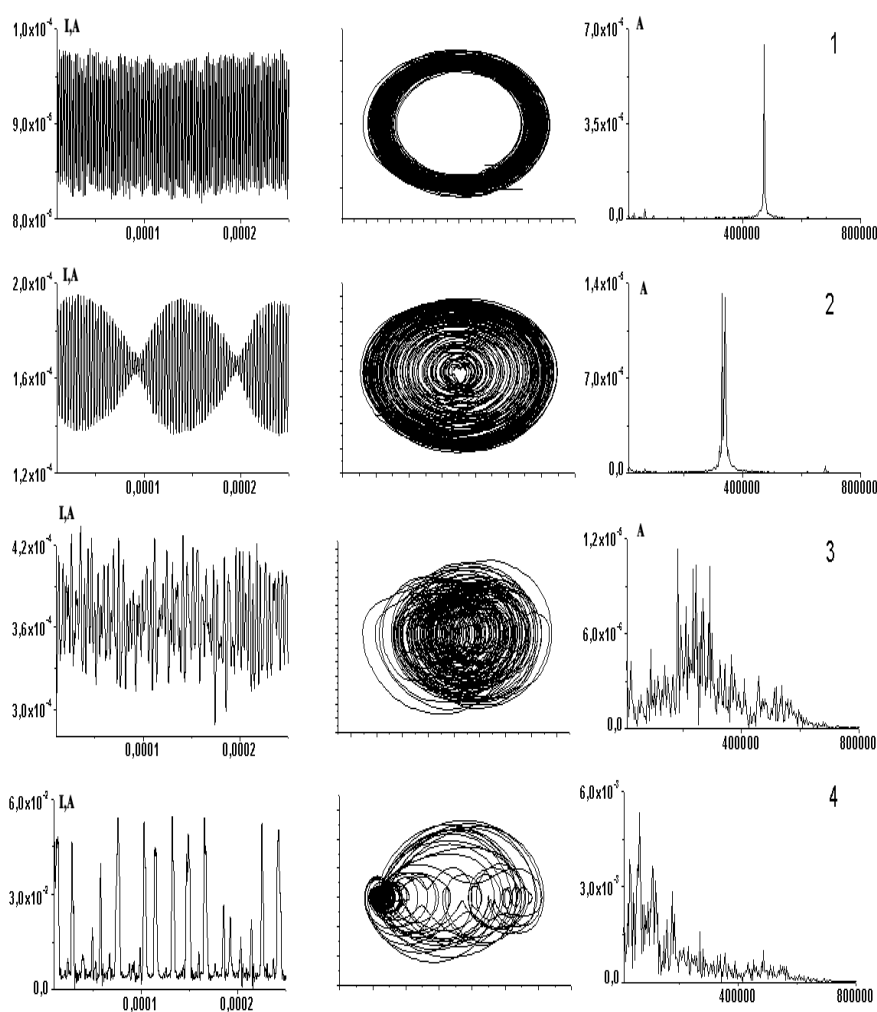


Рисунок 11 - Временные реализации, фазовые портреты и мощностные спектральные характеристики при различных значениях приложенного напряжения

квазипериодичность (рис. 11.2) переходят в хаотические колебания (рис. 11.3). Дальнейшее увеличение напряжения приводит к пичкообразным колебаниям доменного типа (рис. 11.4), которые в некоторых областях параметрического пространства проявляют колебания периода 2, 3, 4, а в последующем, перед S-переключением, переходят в хаотическое состояние через перемежаемость.

Наиболее интересные результаты получены в образцах с длиной $d=1\div 2$ мм

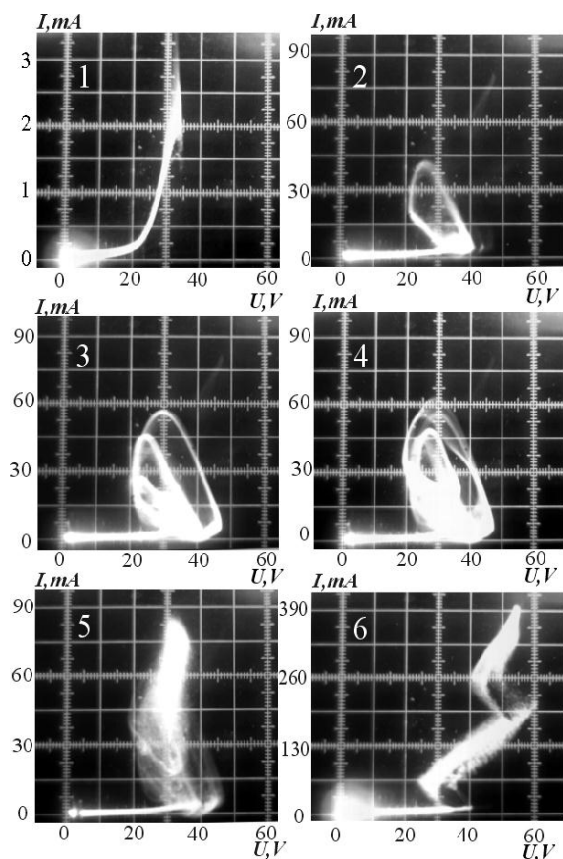


Рисунок 12 - Эволюция ВАХ образца при плавном увеличении приложенного напряжения и заданной освещенности

с инжектирующими контактами при одновременном освещении. На рис.12 показана эволюция ВАХ образца при плавном увеличении приложенного напряжения и заданной величине освещенности. Хорошо видны плавный переход от омического режима к суперлинейному и возникновение колебаний тока при переходе ВАХ к сублинейности (рис. 12.1). Перед S-переключением, как мы уже говорили, в образце возникают шумы большой амплитуды, а само S-переключение происходит уже в виде колебаний большой амплитуды, близких по форме к когерентным колебаниям (рис.12.2). Две ветви ВАХ (восходящая и нисходящая) образуют предельный цикл. Дальнейшее увеличение напряжения приводит к циклам периода 2 и 3 (рис. 12.3 и 12.4), и шумовая компонента при этом в образце начинает снова резко возрастать, что приводит к нарушению когерентности колебаний и формированию S-образия (рис. 12.5). Положительные ветви участка после S-переключения заполнены шумами большой амплитуды,

что подтверждается мощностной спектральной характеристикой. Дальнейшее увеличение параметра по электрическому напряжению приводит к возникновению второго S-образия (рис. 12.6), на положительной ветви, которой шумы полностью плавно затухают. Необходимо отметить, что восходящие и нисходящие ветви ВАХ проявляют на обоих участках S-переключения значительный гистерезис $\sim 25\%$.

Приведенные экспериментальные результаты полностью подтверждают теоретическую модель [17]. Обнаружены три режима функционирования системы: омический, погашенный и пролетно-временной. Установлено существование в системе одно-, двух- и более субдоменных состояний и переходов типа порядок-беспорядок, осуществляемых через перемежаемость или нестандартный сценарий перехода к хаотическому состоянию.

Литература:

1. I.K. Kamilov, N.S. Abakarova, Kh.O. Ibragimov, K.M. Aliev. J. Phys.: Condens. Matter.- 2001.- V. 13.- pp. 4519 - 4524
2. I.K. Kamilov, N.S. Abakarova, Kh.O. Ibragimov, K.M. Aliev. J. Phys.: Condens. Matter.-2001.-v.13.-pp. 10947-10954
3. Камилов И.К., Абакарова Н.С., Ибрагимов Х.О., Алиев К.М. Письма в ЖТФ.- 2001.- т. 27, № 5.- с. 24 - 31
4. К.М. Aliev, N.S. Abakarova, Kh.O. Ibragimov, I.K. Kamilov. Semiconductor Science and Technology.- 2001.- v. 16.-pp. 909 -912
5. Ibragimov Kh.O., Aliev K.M., Kamilov I.K., Abakarova N.S. Semiconductor Science and Technology.- 2003.- v. 18.-№6.-pp. 442-444
6. Ибрагимов Х.О., Алиев К.М., Камилов И.К., Абакарова Н.С. Письма в ЖТФ.- 2003.-т.29.-№3.-сс.82-88
7. Владимиров В.В., Волков А. Ф., Мейлихов Е. З. Плазма полупроводников. М.: Атомиздат, 1979. С.256.
8. Фейгенбаум М. УФН. 1983. Т. 141. № 2. С. 343-374.
9. Grassberger P., Procaccia I. Characterization of Strange Attractors// Physical Review Letters. 1983. Vol. 50. № 5. P. 346-349.
10. Kaplan J. C., Yorke J.A. Chaotic Behavior of Multidimensional Difference Equation. Lect. Notes in Math. Berlin: Springer, 1979. V.730. P.204 - 227.
11. Newhouse S., Ruelle D., Takens F. Commun. Math. Phys. 1978. Vol.64. P. 35.
12. Ланда П.С. Нелинейные колебания и волны. М.: Наука. Физматлит, 1997. С.496.
13. Wiesenfeld K., McNamara B. Period-Doubling System as Small Signal Amplifiers. Physical Review Letters.1985. Vol.55. № 1.P. 13-16.
14. Wiesenfeld K., McNamara B. Small-signal Amplification in Bifurcating Dynamical Systems. Physical Review A. 1986. Vol. 33. № 1. P. 629 – 642.
15. Teitworth S. W., Westerwelt R.M. Subharmonic and Chaotic Response of Periodically Driven Extrinsic Ge Photoconductors. Physical Review Letters. 1986. Vol.56. № 5. P.516-519.
16. Бумелене С. Усиление малого сигнала в возбужденном n-Ge (Ni) в условиях возникновения умножения периода. ФТП.1988. Т.22. №2. С. 328
17. Ken-ichi Oshio and Hideo Yahata. J. Phys. Soc. Japan.1996. Vol. 65. № 5. PP. 1490-1499.
18. Ken-ichi Oshio and Hideo Yahata. J. Phys. Soc. Japan.1998. Vol. 67. № 7. PP. 2538-2545.
19. Ken-ichi Oshio and Hideo Yahata. J. Phys. Soc. Japan. 1993. Vol. 62. № 10. PP. 3639-3650.
20. Ken-ichi Oshio and Hideo Yahata. J. Phys. Soc. Japan. 1995. Vol. 64. № 5. PP. 1823-1836.
21. Стафеев В. И. ФТТ. 1963. Т. 5. № 11. С. 3095-3104.
22. Константинов О.В., Перель В.И. ФТТ. 1964. Т. 6. № 11. С. 3364-3371.
23. Константинов О.В., Царенков Г.В. ФТТ. 1966. Т. 8. № 6. С. 1867-1877
24. Бонч-Бруевич В.Л. ФТТ.1966. Т. 8. № 6 . С. 1753-1760.

25. Карпова И.В., Калашников С.Г. Письма в ЖЭТФ. 1967. Т. 6. Вып. 12. С. 954-956.
26. Курова И.А, Врана М. ФТП. 1967. Т. 1. № 7. С. 1095-1099.
27. Ridley В.К., Pratt R.G. J. Phys. Chem. Solids. 1965. Vol. 26. № 1. PP. 21-31.
28. Варламов И.В., Осипов В.В., Полторацкий Э.А., Ржанов А.Е. ФТП. 1970, т. 4. № 11. с. 2195-2197.
29. Карпова И. В., Сабликов В.А., Сыровегин С.М. ФТП. 1968. Т. 2. № 4. с. 609-612; 1982. Т. 16. № 9. с. 1601-1605.
30. Bumeliene S., Požela J., Tamaševičius A. Phys. Stat. Sol. (b). 1986. Vol. 134. pp. K71-K73.
31. И.К.Камилов, Н.С.Абакарова, Х.О.Ибрагимов, К.М.Алиев, Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, № 5. с. 24 - 31
32. N.S.Abakarova, Kh.O. Ibragimov, K.M.Aliev and I.K.Kamilov, Semiconductor Science and Technology. 2001. v. 16. pp. 909 -912

УДК 502.4

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПИТЬЕВЫХ ВОД НЕКОТОРЫХ ИСТОЧНИКОВ РЕСПУБЛИКИ ДАГЕСТАН И ИХ МЕДИКО-ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

Г.М. Абдурахманов, А.Г. Гасангаджиева, М.Г. Даудова, А.А. Гаджиев
Институт экологии и устойчивого развития ФГБОУ ВО «Даггосуниверситет»
E-mail: abgairbeg@rambler.ru; mia0603@mail.ru

В работе представлены результаты исследований качества питьевой воды в населённых пунктах Ахвахского, Кизлярского, Кулинского, Лакского, Курахского, Гунибского, Чародинского, Хивского, Ботлихского, Новолакского, Дахадаевского и Кизилюртовского районов, а также городов Кизляр, Кизилюрт, Махачкала Республики Дагестан. Методы. В ходе выполнений исследований использовались современные физико-химические методы количественного химического анализа, регламентируемые нормативной документацией, утвержденной в установленном порядке для мониторинга и экологического контроля.

Ключевые слова: питьевая вода, тяжелые металлы, эколого-зависимые заболевания, онкозаболеваемость.

The paper presents research results of drinking water quality in settlements of Akhvakh, Kizlyar, Kulinsky, Lak Ikra, gunibskogo, Charodinskogo Laka, Botlikh, novolak, Dahadaevskiy and kizilyurtovsky districts and the town of Kizlyar, Kizilyurt and Makhachkala Republic of Dagestan. Methods. During the execution of research using modern physico-chemical methods of quantitative chemical analysis, subject to regulatory documentation approved in the established procedure for monitoring and environmental control.

Keywords: drinking water, heavy metals, ecological-dependent diseases, cancer incidence.

По оценкам различных специалистов, состояние здоровья населения на 30-40% зависит от качества окружающей среды, а по отдельным заболеваниям (новообразования) этот процент доходит до 80. Другие авторы считают, что «на формирование здоровья населения влияют условия и образ жизни (48-59%), состояние окружающей среды (15-20%), генетические факторы (15-20%), деятельность системы здравоохранения (8-12%)» [14]. Эти оценки весьма приближительны, поскольку в конкретных районах и для отдельных болезней они могут существенно различаться [9].

По данным ВОЗ некачественная питьевая вода второй после бедности фактор риска ухудшения здоровья людей. Оптимизация условий водопользования и обеспечение населения достаточным количеством пригодной для питья воды являются важнейшими государственными задачами. Проблемы, связанные с химическими компонентами питьевой воды, возникают из-за способности химических веществ накапливаться в организме человека и приносить, тем самым, вред здоровью при длительном воздействии, к примеру, тяжелые металлы и канцерогенные вещества [10].

В Республике Дагестан состояние водных объектов в местах водопользования населения и используемых в качестве источников питьевого водоснабжения (I категория водопользования) ухудшилось по санитарно-химическим показателям, процент проб, не отвечающих гигиеническим нормативам, увеличился в 3,6 раз (+266,7%) по сравнению с 1997 годом. Процент неудовлетворительных проб санитарно-химических показателей качества воды водоемов II категории составил 4,8%.

Доля неудовлетворительных проб водных объектов I категории значительно превышает гигиенические нормативы по санитарно-химическим показателям г. Хасавюрт, г. Махачкала, г. Кизляр [11].

Наиболее неудовлетворительное состояние водоснабжения по санитарно-химическим показателям в Тарумовском районе, в городах Хасавюрт, Ю. Сухокумск. В 2011 г. в 5 административных территориях республики отмечалось превышение республиканского уровня (10,9%) доли проб воды из источников централизованного питьевого водоснабжения, не соответствующих гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям.

В целом по Республике Дагестан 12,0 % проб воды из водопроводов перед поступлением в сеть не соответствовало гигиеническим требованиям по санитарно-химическим показателям.

Основными причинами низкого качества питьевой воды являлись: «антропогенное загрязнение поверхностных и подземных вод, ненадлежащее состояние зон санитарной охраны водоисточников, использование старых технологических решений водоподготовки в условиях ухудшения качества воды и снижения класса источника водоснабжения, рассчитанного на использование традиционных схем очистки воды, негативная обстановка с тампонажем и консер-

вацией недействующих артезианских скважин, низкое санитарно-техническое состояние существующих водопроводных сетей и сооружений, отсутствие специализированной службы по эксплуатации водопроводных сооружений, осуществление производственного контроля в сокращенном объеме, нестабильная подача воды» [15].

В период с 2003 по 2016 гг. нами был проведен отбор проб питьевой воды, в населенных пунктах Ахвахского, Кизлярского, Кулинского, Лакского, Курахского, Гунибского, Чародинского, Хивского, Ботлихского, Новолакского, Дахадаевского и Кизилюртовского районов, а также городов Кизляр, Кизилюрт, Махачкала, с целью выявления содержания загрязняющих веществ в компонентах окружающей среды. Выбор районов исследования обусловлен высоким уровнем эколого-зависимых заболеваний.

Экспедиционные исследования проводились на базе Передвижной лаборатории экологического мониторинга ДГУ. В ходе выполнений исследований использовались современные физико-химические методы количественного химического анализа, регламентируемые нормативной документацией, утвержденной в установленном порядке для мониторинга и экологического контроля.

При проведении лабораторных исследований по качеству питьевой воды, пользовались приборами фирмы «Люмекс», такими как: Атомно-абсорбционный спектрометр «МГА-95», Система капиллярного электрофореза «Капель 105-М», и следующими методиками:

1. «Методика выполнения измерений массовых концентраций алюминия, бария, бериллия, ванадия, железа, кадмия, кобальта, лития, марганца, меди, молибдена, мышьяка, никеля, олова, свинца, селена, стронция, титана, хрома, цинка природных и сточных водах методом атомно- абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией «МГА- 95»» ПНД Ф 14.1:2.253-09».

2. «Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, фторид-ионов и фосфат ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применение системы капиллярного электрофореза «Капель». ПНД Ф 14.1:2:4.157-99».

3. «Методика измерений массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия, лития, магния, стронция, бария и кальция в пробах питьевых, природных (в том числе минеральных) и сточных вод методом капиллярного электрофореза с использованием Системы капиллярного электрофореза «Капель – 105 М» ПНД Ф 14.1:2:4.167-2000».

Результаты измерений сравнивали с Требованиями к качеству питьевой воды по Сан-Пин 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения» [16].

Проблема снабжения населения качественной питьевой водой актуальна в районах с природными аномальными условиями формирования подземных водоисточников. Изучение формирования условий подземных водных ресурсов с несбалансированным химическим составом воды применительно к конкретным регионам является важнейшей современной задачей. Это обусловлено недоста-

точной надежностью подземных водоисточников по химическому составу, т.к. подземные водоисточники в некоторых регионах характеризуются избыточным содержанием или дефицитом веществ, нормируемых по санитарно-токсикологическому признаку вредности [6].

Питьевую воду исследовали на 14 загрязнителей: нитраты, фенол, формальдегид, гидразин, алюминий, железо, кобальт, марганец, медь, мышьяк, свинец, хром (VI), цинк, молибден. В целом, зарегистрирован практически одинаковый характер загрязнения питьевой воды во всех исследуемых населенных пунктах.

Ахвахский район. В источнике питьевого водоснабжения Ахвахского района превышение ПДК фенола от 3 (с. Ингердах, источник № 1) до 23 (с. Ингердах источник № 2). Наблюдается превышение ПДК нитратов в с. Маштада (источник № 1, 2) и в с. Карата (источник № 2) в 7 раз. Содержание марганца в с. Карата (источник №6,7) - 4 ПДК, а концентрации меди 3,3 ПДК (источник № 2) [6].

Кизлярский район. Анализ источников питьевого водоснабжения Кизлярского района показал превышение ПДК фенола, формальдегида, меди, свинца, цинка, мышьяка. Содержание фенола в с.Крайновка превышает ПДК в 80 раз, а в с. Кардоновка и с. Малое Козыревское – в 40. Максимальное содержание формальдегида в с. Новотеречное (артезиан №1) – 2,7 ПДК.

Содержание меди в проанализированных пробах воды превышает ПДК в 2 раза в с. Крайновка и с. Новотеречное. Необходимо отметить, что пробы отобраны в колодцах, предназначенных для питья и полива. Коэффициент корреляции между содержанием в питьевой воде меди и онкозаболеваемостью равен +0,13.

Содержание свинца в питьевой воде максимально в с. Новый Кохан – 5,4 ПДК.

Содержание мышьяка в питьевой воде составляет от 1,4 (с. Суюткино, арт. № 2; с. Кардоновка) до 10 ПДК (с. Малое Козыревское) [6].

Возможно, значительное содержание ряда загрязнителей в артезианских водах Кизлярского района, используемых для питья, связано с геохимическими особенностями данной местности.

Кулинский и Лакский районы. Выявлено превышение ПДК по железу, меди, цинку, хрому, марганцу, алюминию, а также фенолу и формальдегиду в источниках питьевого водоснабжения населенных пунктов Кулинского и Лакского районов с высокими показателями онкозаболеваемости [6]. Так, во всех исследованных водоисточниках Кулинского района отмечается превышение содержания марганца в 2-7 раз, цинка - 2,5-4,7 раза. В источниках питьевого водоснабжения населенных пунктов Лакского района обнаружено превышение ПДК таких тяжелых металлов, как железа (в 3,3-10,6 раз), цинка (в 3,0-6,3 раз), кобальта (в 3,0 раза), марганца (в 2 раза), мышьяка (в 2 раза), никеля (1,1-5,5 раз), алюминия (в 1,3-1,5 раз). Практически во всех источниках питьевого водоснабжения Кулинского (формальдегид - 3,2-5,4 ПДК, фенол – 33-148 ПДК (с. Кули)) и Лакского (формальдегид - 1,02- 5,7 ПДК, фенол - 35- 46 ПДК (с. Ка-

раша и с. Убра)) районов содержание фенола и формальдегида превышало ПДК.

Курахский район. Содержание фенола в питьевой воде населенных пунктах Курахского района находилось в пределах от 21 (с. Штул) до 52 (с. Ашакент, источник №2) ПДК. Содержание формальдегида, никеля, железа, кобальта, хрома (VI) сохранялось в пределах нормы. Марганца - в пределах от 2 (с. Ахниг, источник №1) до 9 (с. Ашакент, источник №1) ПДК, цинка - от 4,3 (с. Ашакент, источник №1) до 6,6 (с. Кутул, источник №2) ПДК, содержание меди превышает ПДК в 2,9 раз в с. Ахниг, источник №3 [6].

Гунибский район. Превышение ПДК фенола в источниках питьевого водоснабжения Гунибского района составило от 3 (с.Бацада, источник №2; с. Кудали, источник №3) до 27 (с.Гуниб, источник №1), марганца – в 8ПДК. Содержание же формальдегида (источнике №4 с.Кудали) и меди (с.Ругуджа) было незначительным [6].

Чародинский район. ПДК фенолов в Чародинском районе (с. Мукутль, с. Гочада, источник №2), превышало в 11 – 28 раз, содержание марганца максимально в с. Содаб и превышает ПДК в 4 раза [6].

Хивский район. В питьевой воде населенных пунктов Хивского районов содержание фенола составило от 37 ПДК (с. Захит) до 58 ПДК (с. Кондик, источник №3), железа - 1,9 ПДК в источнике №3 с. Цнал, марганца - от 2 ПДК (с. Цнал, источник №1) до 4 ПДК (с. Захит, источник №1), цинка - от 2,8 ПДК (с. Кондик, источник №1) до 4,1 ПДК (с. Захит, источник №1), никеля – в пределах 2 ПДК в с. Кондик, источник №3 и №4 [6].

Ботлихский район. Анализ питьевой воды в поселениях Ботлихского района, показал: превышение содержания гидразина, меди, свинца, железа, марганца, молибдена, кобальта и никеля, обладающих канцерогенными свойствами, из которых гидразин, железо и марганец значительно превышают нормативы по ГОСТ.

Так, гидразин и марганец превышают ПДК практически во всех питьевых источниках Ботлихского района. Превышение содержания меди зарегистрировано в с. Ботлих (2,25 ПДК) и с. Ашино (1,71 ПДК). Незначительное превышение ПДК по содержанию железа наблюдается в источниках питьевой воды с. Миарсо, молибдена в с. Ансалта и с. Миарсо [4].

Новолакский район. Анализ качества питьевой воды в населенных пунктах Новолакского района показал: превышение гидразина, железа и марганца практически во всех источниках воды. Значительное превышение нитратов обнаружено в источнике №4 (родник Чайишинский) с. Тухчар (3,7 ПДК). Превышения содержания меди наблюдается в с. Чапаево, с. Тухчар, с. Ахар-Бонаюрт (от 1,26 до 2,16 ПДК). В трех источниках питьевой воды Новолакского района установлено превышение ПДК свинца – с. Дучи, с. Тухчар и с. Гамиях (от 1,3 до 4,7 ПДК). Также отмечены превышения ПДК кобальта в с. Новолакское, с. Тухчар (от 1,3 до 2,7 ПДК) и никеля – с. Чапаево, с. Тухчар (от 1,21 до 1,6 ПДК) [4].

Дахадаевский район. В результате проведенных исследований по определению качества питьевой воды Дахадаевского района были выполнены химические анализы 149 проб воды, взятых в 56 населенных пунктах из 26 сельских

поселений Дахадаевского района [2]. Было выявлено, что основными элементами загрязнения в питьевых водах являются нитраты, фенол. Из тяжелых металлов максимальные значения Fe, Pb²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺.

Аштынское сельское поселение. В Аштынском сельском поселении были взяты пробы воды из 6 источников – 2 в с. Дирбакмахи, 2 в с. Худуц и 2 источников в с. Ашты. В с. Худуц пробы воды источников 1 и 2 удовлетворяет всем санитарным нормам, и превышения какого-либо компонента не обнаружено. В с. Ашты вода источника 1 удовлетворяет предъявляемым санитарным нормам, и превышений какого-либо компонента не обнаружено, в источнике 2 нитраты в 2, 7 раз превышают предельно допустимую концентрацию.

Бускринское сельское поселение. В Бускринском сельском поселении было обследовано 6 источников - в с. Гунакари – 3, Бускри – 3. Вода в 1 источнике с. Гунакари удовлетворяет всем санитарным нормам, и превышений какого-либо компонента мы не обнаружили. В источнике 2 нитраты и свинец превышают ПДК (соответственно в 1, 7 и 1,1 раз). В источнике 3 нитраты в 1, 8 раз превышает ПДК и содержание фенола приближено к критической отметке (0,096) – ПДК (0,1). В с. Бускри в пробе из источника 2 железо превышает ПДК, а в источниках 1 и 3, вода отвечает всем санитарным нормам.

Гуладтынское сельское поселение. В Гуладтынском сельском поселении обследовано 4 источника – 2 в с. Мирзита и 2 с. Гуладты. Вода в источниках 1 и 2 с. Мирзита удовлетворяет всем санитарным нормам, и превышений какого-либо компонента не обнаружено. В с. Гуладты, в исследованных источниках, не наблюдается превышений ПДК.

Дибгаликское сельское поселение. В Дибгаликском сельском поселении обследовано 2 источника в с. Дибгалик. В источнике 1 никель в 2,4 раз превышает ПДК, а в источнике 2 вода удовлетворяет всем санитарным нормам. Обследовано 2 источника в с. Ираки, отвечающих всем санитарным нормам.

Дибгашинское сельское поселение. В Дибгашинском сельском поселении взяты пробы воды из 2 источников в с. Дибгаши, в обоих источниках вода отвечает всем санитарным нормам.

Дуакарское сельское поселение. В Дуакарском сельском поселении обследовано 24 источника из 8 с. В 1 и 3 источниках с. Сур-Сурбачи вода отвечает всем санитарным нормам, а в источниках 2 и 4 - фенол превышает в 1,1 раз ПДК. В источнике 2 с. Дуакар вода соответствует всем санитарным требованиям, а в источниках 1 и 3 фенол превышает ПДК. В обоих источниках с. Микрасанамахи фенол превышает ПДК. В источнике 1 с. Хулабарк вода отвечает всем санитарным нормам, в источнике 2 фенол в 3 раза превышает ПДК. В воде источника 1 с. Шахбанамахи фенол в 2 раза превышает ПДК, а в источнике 2 отвечает санитарным требованиям. Во всех 5 источниках с. Кишамахи ПДК фенола значительно превышен (от 2,1 до 5,4 раз). Максимальные значения содержания фенола наблюдаются в источнике 3 (в 5,5 раз превышен ПДК) и в источнике 1 (превышены в 5,4 раз). В 4 источнике в 3,2, – 3,1, в источнике 5 в 2,5 раз и в источнике 2 в 2,1 раз. В источнике 3 содержание железа в 1,8 раз превышает ПДК. В селе Сумиямахи обследовано 2 источника. Вода источника 2 отвечает

всем предъявляемым санитарным требованиям, в источнике 1 ПДК фенола превышен в 2,3 раз. В с. Узралмахи вода источников 1 и 2 вода отвечает всем санитарным нормам, а в 3 источнике ПДК фенола в 4,3 раз превышен.

Зильбачинское сельское поселение. В источнике 1 с. Зильбачи вода отвечает всем санитарным нормам, а в источниках 2 и 3 ПДК нитратов превышен в 1,5 раз.

Зубанчиское сельское поселение. В селе Зубанчи обследовано 2 источника. В источнике 2 вода отвечает всем санитарным нормам, в источнике 1 фенол превышает допустимые значения в 7,4 раз.

Ицаринское сельское поселение. В источнике 1 с. Ицари содержание цинка в 1,9 раз превышает ПДК.

Карбучимахинское сельское поселение. В с. Аяцимахи исследовано 2 источника, в воде обоих источников наблюдается превышение ПДК фенола: в 1,5 и 1,9 раз. В с. Карбучимахи вода источника 1 вода отвечает санитарным нормам, а во втором источнике фенол превышает ПДК.

Кубачинское сельское поселение. В поселке Кубачи обследована вода из 6 источников. В источнике 4 превышены ПДК фенола в 3,6 раз и железа в 1,1 раз, в источнике 5 в 1,5 раз превышен фенол, источнике 2 – в 1,4. В источнике 3 выявлены очень высокие превышения ПДК свинца – в 4,8 раз и нитратов в 1,2 раз.

Кункинское сельское поселение. В селе Кунки обследована вода из 2 источников, которые соответствуют всем предъявляемым санитарным нормам.

Калкнинское сельское поселение. В селе Калкни выявлены значительные превышения ПДК нитратов и фенола в 3 источнике (в 8,6 раз и в 2 раза соответственно), а в источнике 2 фенол в 3,5 раз превышает ПДК. В источнике 1 вода соответствует предъявляемым санитарным требованиям.

Кудагинское сельское поселение. В селе Кудагу все источники соответствуют санитарным нормам. В селе Ираги 1 и 3 источники соответствуют санитарным нормам, а в воде источника 1 выявлено превышение ПДК фенола в 3,4 раз.

Кищинское сельское поселение. В источнике 1 с. Кищи превышен ПДК фенола в 1,2 раз, выявлено высокое содержание свинца (0,026) при ПДК 0,3. В источнике 3 ПДК нитратов превышен в 7,3 раз. Вода источника 2 соответствует всем санитарным нормам.

Меусишинское сельское поселение. В селе Меусиша все источники соответствуют санитарным нормам

Морское сельское поселение. В с. Морское в источнике 1 наблюдается высокое содержание фенола (0,074).

Сутбукское сельское поселение. В источниках 1, 2 и 6 с. Сутбук вода соответствует предъявляемым санитарным нормам. В воде источника 3 содержание аммония в 1,35 раз превышает ПДК, фенола в 1,5 раз, цинка в 1,1 раз. В источнике 5 значение ПДК аммония превышено в 1,4 раз, а ПДК фенола в 5 раз. В источнике 4 железо превышает ПДК в 1,1 раз. В источнике 2 с. Бакни фенол превышает ПДК, а источник 1 соответствуют санитарным нормам. В источнике 2 с. Урцаки в 1,6 раз превышен ПДК фенола. Источники 1 и 3 соответствуют

всем предъявляемым санитарным нормам. В с. Шаласи вода источников 1 и 2 соответствует всем предъявляемым нормам

Трисанчинское сельское поселение. В воде из источника 3 с. Трисанчи в 4,1 раз превышен ПДК нитратов, а источники 1 и 2 соответствуют санитарным нормам. В воде из источника 3 с. Джумарчи в 1,3 раз превышен ПДК нитратов, а источники 1, 2 и 4 соответствуют предъявляемым санитарным нормам.

Уркарахское сельское поселение. В воде источника 3 с. Уркарах фенол превышен в 1,5 раз, в источнике 2 в 1,2 раз фенол и в 1,35 нитраты. В источниках 1, 4, 5 вода отвечает санитарным нормам.

Ураринское сельское поселение. В селе Курки, все источники соответствуют санитарным нормам. В воде источника 1 с. Уркутамахи ПДК фенола превышен в 1,2 раз, в источнике 3 в 1,9 раз. В источнике 2 содержание нитратов в 12,8 раз превышает ПДК, в источнике 5 в 2,6 раз, а в источнике 6 в 1,9 раз. Источник 4 соответствуют всем санитарным нормам. В селе Урхнища, все исследованные источники соответствуют санитарным нормам. В селе Карцаки, все исследованные источники соответствуют санитарным нормам. В воде источника 2 с. Аяцури содержание нитратов в 1,6 раз превышает ПДК, а источник 1 соответствует санитарным нормам. В с. Туракари все исследованные источники соответствуют санитарным нормам. В источниках 1, 2, 3 с. Урари вода соответствует установленным нормам. В источнике 1 с. Бутулта вода соответствует установленным нормам.

Урагинское сельское поселение. В источниках 1 и 2 с. Ураги вода соответствует предъявляемым санитарным нормам. В воде источника 3 содержание нитратов в 1,7 раз превышает ПДК, а содержание фенола в 3,7 раз. Вода источника 1 с. Дзилебки отвечает всем санитарным нормам. В источнике 3 выявлено содержание фенола в 3,9 раз превышающее ПДК, в источнике 2 в 1,3 раз. В источнике 3 также содержание железа превышает ПДК. В источнике 1 с. Шири содержание фенола в воде в 1,9 раз превышает ПДК, а источники 2 и 3 отвечают санитарным нормам. В источнике 1 с. Амузги выявлено содержание фенола в 1,8 раз превышающее ПДК.

Харбукское сельское поселение. Вода источников 1 и 2 с. Харбук отвечает всем санитарным нормам. В воде из источника 3 содержание фенола в 3,1 раз превышает ПДК и содержание железа в 1,4 раз превышает ПДК,

Хуршинское сельское поселение. Во всех исследованных источниках с. Хуршни вода соответствует санитарным нормам.

Цизгаринское сельское поселение. В источнике 1 с. Цизгари в воде выявлено высокое содержание фенола (0,065) и содержание железа в 26 раз превышает ПДК. В источнике 2 в воде также содержание железа в 26 раз превышает ПДК. В источнике 2 с. Цураи вода соответствует всем санитарным нормам, в источнике 1 выявлено содержание фенола в 1,3 раз превышающее ПДК. Источник 1 с. Шадни соответствует всем предъявляемым санитарным нормам.

Чишинское сельское поселение. Во всех исследованных источниках с. Чишили вода соответствует санитарным нормам

Кизилюртовский район. В результате проведенных исследований по определению качества питьевой воды были выполнены химические анализы 68 проб воды взятых в 16 населенных пунктах из 13 сельских поселений Кизилюртовского района и города Кизилюрт. В 37 источниках из 68 были выявлены превышения ПДК по одному или нескольким элементам. В результате проведенных исследований, было выявлено, что основными элементами загрязнения в питьевых водах являются соединения мышьяка и железа, лития [3].

Сельское поселение с. Акнада. В сельском поселении с. Акнада исследовано 8 источников. В источнике 7 с. Акнада выявлено превышение свинца в 3,8 раз, в источнике 4 значение ПДК по нитритному азоту превышено в 1,03 раз, в источнике 6 ПДК железа в 1,1 раз. Источники 1, 2, 3 и 5 соответствуют санитарным нормам.

Сельское поселение с. Гельбах. В сельском поселении с. Гельбах исследовано 3 источника. В с. Гельбах вода в источниках 1 и 2 удовлетворяет всем санитарным нормам, и превышения какого-либо компонента не обнаружено. В источнике 3 выявлены превышения ПДК по сульфатам в 4 раза и жесткости в 1,8 и железа в 2,6 раз.

Сельское поселение – сельсовет Зубутли-Миатлинский. В Зубутли - Миатлинском сельском поселении исследован 1 источник в с. Зубутли – Миатли. В источнике выявлено превышение ПДК железа (1,1).

Сельское поселение - с. Комсомольское. В сельском поселении с. Комсомольское исследован 1 источник. В источнике с. Комсомольское вода с повышенным содержанием железа и лития (1 ПДК), но за исключением других источников воды, можно обходиться имеющимся, хотя вкусовые качества такой воды будут не совсем приятными.

Сельское поселение – Кироваул. В сельском поселении с. Кироваул исследованы 3 источника. В источнике 1 и 2 выявлены превышения лития (1,38 и 1 ПДК соответственно) и жесткости (1,2 и 1,1 ПДК).

Сельское поселение с. Кульзеб. В сельском поселении Кульзеб исследовано 2 источника. В поселении Кульзеб в источнике 1 вода не удовлетворяет сразу по нескольким показателям, превышают нормы – хлориды (1,4 ПДК) сульфаты (2,2), литий и мышьяк (2 и 1,34 ПДК). Вода не пригодна для питья.

Сельское поселение с. Новый Чиркей. В сельском поселении с. Новый Чиркей исследовано 6 источников. В 5 источниках поселения Новый Чиркей выявлено превышение лития, в 1 источнике в 1,7 раз, во втором в 1,1, в третьем – 1,8, в четвертом – 2,6 и в 5 источнике в 1,6 раз. В трех источниках вода с превышением мышьяка – в источнике 5 – 7,4 ПДК, в 1 – 5 и в 3 – 1,2 ПДК. В источниках 1, 2, 4 и 5 выявлено превышение железа. Самый загрязненный источник 4, в нем выявлено превышение ПДК хлора, сульфатов, нитритов, лития, жесткости, железа и мышьяка. Вода не пригодна для питья. В источнике 6 вода удовлетворяет всем санитарным нормам.

Сельское поселение - Нижний Чирюрт. В сельском поселении с. Нижний Чирюрт исследованы 3 источника. Вода в источниках 1 и 3 поселения Нижний Чирюрт удовлетворяет всем санитарным нормам и превышения какого-либо

компонента не обнаружено. В источнике 2 выявлено превышение ПДК лития в 1,04 раз.

Сельское поселение – сельсовет Нечаевский. В сельском поселении сельсовет Нечаевский исследовано 7 источников. Вода источника 5 соответствует всем санитарным нормам. В источнике 1 выявлено превышение ПДК лития в 1,14 раз, в источнике 2 жесткость превышает ПДК в 1 раз, в источнике 3 выявлено также превышение ПДК лития, в источнике 4 жесткость превышена в 1,04 раз, в источниках 6 и 7 значение ПДК лития превышено в 1 и 1,9 раз соответственно.

Сельское поселение сельсовет Стальский. В сельском поселении сельсовете Стальский исследовано 5 источников. Во всех образцах обнаружено превышение ПДК лития, в источниках 1, 3, 4 и 5 выявлено превышение ПДК железа, в источниках 1 и 3 хлор превышает допустимое значение в 1,5 и 1,1 раз.

В сельском поселении с. Султан-Янгиюрт исследовано 8 источников. В источниках 3, 4 и 8 вода отвечает всем санитарным нормам. В источниках 1, 2, 5, 6 и 7 обнаружено превышение ПДК лития, в источнике 6 выявлено превышение жесткости. В источниках 1 и 2 выявлено превышение ПДК железа в 4,3 и 1,3 раз соответственно.

Сельское поселение с. Чонтаул. В сельском поселении с. Чонтаул исследовано 12 источников. В 10 источниках с. Чонтаул вода отвечает всем предъявляемым санитарным нормам. В источнике 7 выявлено превышение ПДК лития и в источнике 11 наблюдается превышение ПДК железа и фенола.

Город Кизляр. В городе Кизляр обнаружены незначительные концентрации кобальта и железа в питьевой воде некоторых насосных города, высокие концентрации алюминия, цинка, марганца, мышьяка, формальдегида, а также значительно завышенное содержание фенола в ряде проб воды.

Город Кизилюрт. В городе Кизилюрт были взяты пробы из 9 источников. В источнике 3 ПДК лития превышает в 1,38 раз, в источнике 4 в 1,02 раза, в поселке Бавтугай в источнике 6 – 1 ПДК, в источнике 7 – превышено значение ПДК железа. Вода источников 1, 2, 5, 8 в городе Кизилюрт удовлетворяет всем санитарным нормам, и превышений какого-либо компонента не обнаружено.

Город Махачкала. Нами проанализированы пробы питьевой воды 19-ти источников водоснабжения города Махачкалы, установленных согласно сведениям «Горводоканал». Питьевая вода исследовалась на обнаружение приоритетных химических загрязнителей, таких как марганец, свинец, молибден, хром(VI), алюминий, нитраты, хлор, формальдегид, фенолы, гидразин, цинк, кобальт, медь, железо, мышьяк и никель.

Проведенный анализ источников питьевого водоснабжения г. Махачкалы выявил превышение ПДК в пробах питьевой воды по марганцу, железу, молибдену, фенолу и хрому(VI).

Марганец имеет превышения в большинстве проанализированных питьевых водоисточниках г. Махачкалы. Самое высокое его содержание (7 ПДК) обнаружено в скважине по ул. Орджоникидзе, на территории Судоремонтного завода. Кроме того, превышение марганца в 5 ПДК отмечено в пробах питьевой

воды, отобранной в Вузовском озере, – основном питьевом водозаборе города, откуда вода поступает на очистные сооружения [5].

Марганец присутствует в питьевой воде в таких же концентрациях (5 ПДК на территории детского сада), как и в Вузовском озере, т.е. перед подачей воды на очистные сооружения. Наличие марганца в питьевой воде в таких же концентрациях, как и в Вузовском озере, говорит о том, что либо вода повторно загрязняется марганцем, проходя по водопроводной системе водоснабжения с заржавевшими трубами, либо не подвергается достаточной очистке на очистных сооружениях. Превышение ПДК марганца в питьевой воде детского сада носит особенно негативный характер, т.к. известно, что детский организм наиболее чувствителен к воздействию токсикантов окружающей среды.

Как свидетельствуют литературные источники, «марганец является постоянным компонентом природной воды. Антропогенное присутствие его в питьевой воде связано с поступлением с промышленными стоками и из материалов водопроводных конструкций. Для развития хронической интоксикации марганца обычно требуется несколько лет. Основные проявления избытка марганца проявляются в виде ухудшения памяти, заторможенности, нарушений мышечного тонуса, развития паркинсонизма, энцефалопатии, диффузного узелкового поражения легких и т.д.» [8, 19].

Максимальное содержание фенола (46 ПДК) обнаружено в пробах питьевой воды, отобранных на территории Дагестанской Сельскохозяйственной академии в Кировском административном районе. Превышение в 5 ПДК отмечено в скважине по ул. Ярагского, 79.

В приоритетных списках, загрязняющих природные воды веществ, фенолы стоят на одном из первых мест, что объясняется большим объемом их мирового производства, а также высокой токсичностью [18]. При избыточных концентрациях в питьевой воде фенол оказывает действие на сердечно-сосудистую систему, ЦНС, печень и почки. Вызывает ожоги кожи, оказывает общетоксическое действие, раздражает дыхательные пути, канцерогенен [13, 20].

Превышение допустимого содержания хрома (VI) в 2 ПДК обнаружено нами в пробах питьевой воды по ул. Ардова. Шестивалентный хром обладает канцерогенными и мутагенными свойствами. Избыточное содержание хрома в питьевой воде обычно является результатом загрязнения водоисточников сточными водами, поступающими из мест захоронения промышленными отходами, а также миграции его из материалов водопроводных конструкций. [17].

Концентрации молибдена, превышающие норму в 6,6 ПДК, обнаружены в пробах питьевой воды по ул. А. Султана, 10. Основными проявлениями избытка молибдена в организме могут быть: угнетение кроветворения (анемия, лейкопения), снижение массы тела, раздражение слизистых оболочек и т.д. [19].

Превышение содержания общего железа (2ПДК) обнаружено в пробах питьевой воды, отобранных на территории Судоремонтного завода. Известно, что повышенное содержание железа в питьевой воде разрушает иммунную систему человеческого организма, в течение длительного периода употребления создается предрасположенность к образованию злокачественных опухолей [12].

В многочисленных публикациях прослежена прямая зависимость между уровнем загрязнения окружающей среды антропогенными химическими веществами и заболеваемостью детей. «Большинство болезней имеют ярко выраженную экологическую составляющую, а возникновение некоторых из них полностью (или в значительной мере) обусловлено именно несоответствием экологических параметров среды требованиям человеческого организма. Выявлены четкие прямые коррелятивные связи между уровнем антропогенного загрязнения окружающей среды и показателями заболеваемости по таким классам как болезни органов дыхания, кроветворной, эндокринной и нервной систем, пищеварения, мочеполовой и костно-мышечной систем, аллергии, осложнений беременности и родов, врожденным аномалиям, новообразованиям, наследственным заболеваниями, мертворождаемости» [1].

Врожденные пороки развития и злокачественные новообразования называют «маркерами экологического неблагополучия в регионе». Младенческая смертность была признана Всемирной Организацией Здравоохранения (ВОЗ) важнейшим индикатором здоровья населения.

Принимая во внимание, что больше половины территории России характеризуется экологически неблагоприятными условиями, около 60% источников питьевого водоснабжения не соответствуют нормативным требованиям и более 60-70% населения постоянно проживает на экологически неблагоприятных территориях и в том числе около 20% населения постоянно живут в критически загрязненных зонах, следует принять долевым вклад экологического фактора в ухудшение здоровья и основные формы патологии в пределах 40-60% [7, 21].

Таким образом, как показали наши исследования, риск для здоровья, связанный с наличием токсичных веществ в питьевой воде, обусловлен возможностью развития хронических, химически зависимых состояний и заболеваний населения. Превышение концентраций ряда загрязняющих веществ, в том числе и тяжелых металлов, в питьевой воде Республики Дагестан может выступать фактором риска для дальнейшего расширения географии эколого-зависимых заболеваний.

Анализ опыта проведения работ по оценке риска в нашей стране за последние 15 лет свидетельствует о наличии ряда методических проблем, приводящих к недооценке фактического риска здоровью населения при воздействии химических веществ питьевой воды: не используются региональные и возрастные различия в факторах экспозиции; практически не оценивается риск здоровью детского населения; не учитывается возрастная чувствительность к канцерогенам; крайне редко оценивается экспозиция для всех реально воздействующих путей поступления.

Проведенные исследования показывают, что, несмотря на предпринимаемые меры направленные на обеспечение населения республики качественной питьевой водой, проблемы доступа населения к чистой воде стоят остро на сегодняшний день и нуждаются в скорейшем решении.

Литература:

1. Абдурахманов Г.М., Гасангаджиева А. Г., Рохоева П. М. Эколого-географическая характеристика, эпидемиологические особенности и прогноз общей онкозаболеваемости населения Внутреннего Горного Дагестана (на примере Ахвахского, Унцукульского и Хунзахского районов). Махачкала: изд-во «АЛЕФ», 2009. 5 п. л.
2. Абдурахманов Г.М., Гасангаджиева А.Г., Бекшокова П.М., Газимагомедов Г.Г., Гаджиев А.А., Габибова П.И., Гусейнова И.О., Гасанов Г.Н., Айтемиров А.А., Теймуров А.А., Ахмедова Л.Ш., Раджабова Р.Т., Абдулаев К.А., Набиева У.Н., Самудов Ш. М., Мирзоева С.Н., Рабазанов Н.И., Иванушенко Ю.Ю., Даудова М.Г., Давудова Э.З., Мухтарова Г.М., Нахибашева Г.М., Кадиева Д.И., Прокопчик С.В. Эколого-экономический потенциал и устойчивое развитие Дахадаевского района (экологический паспорт). - Махачкала: Типография ИПЭ РД «Эко-пресс» 2016. – 296 с.
3. Абдурахманов Г.М., Гасангаджиева А.Г., Бекшокова П.М., Газимагомедов Г.Г., Гаджиев А.А., Габибова П.И., Гусейнова И.О., Гасанов Г.Н., Айтемиров А.А., Теймуров А.А., Ахмедова Л.Ш., Раджабова Р.Т., Абдулаев К.А., Гаджибеков М.И., Набиева У.Н., Самудов Ш. М., Мирзоева С.Н., Рабазанов Н.И., Иванушенко Ю.Ю., Даудова М.Г., Давудова Э.З., Мухтарова Г.М., Нахибашева Г.М., Кадиева Д.И., Прокопчик С.В. Эколого-экономический потенциал и устойчивое развитие Кизилюртовского района и города Кизилюрт (экологический паспорт). - Махачкала: Типография ИПЭ РД «Эко-пресс» 2016. – 296 с.
4. Абдурахманов, Г.М. Медико-экологическая оценка состояния окружающей среды Ботлихского и Новолакского районов Республики Дагестан / Г.М. Абдурахманов, М.Г. Даудова, А.Г. Гасангаджиева, П.И. Габибова, Э.Г. Абдурахманова // Юг России: экология и развитие №2. Москва : ООО Издательский дом «Камертон». – 2012. – С. 114-125.
5. Абдурахманов, Г.М. Эколого-эпидемиологические особенности заболеваемости злокачественными новообразованиями населения города Махачкала республики Дагестан / Г.М. Абдурахманов, А.Г. Гасангаджиева, А.В. Рябова. – Махачкала : Изд-во «АЛЕФ», 2009. – 88 с.
6. Абдурахманов, Г.М. Эколого-эпидемиологические особенности заболеваемости злокачественными новообразованиями населения Республики Дагестан / Г.М. Абдурахманов, А.Г. Гасангаджиева, П.И. Габибова. – Махачкала : Изд-во «АЛЕФ», 2009. – 488 с.
7. Акимова Т.А., Хаскин В.В. Экология. Человек – Биота – Среда: Учебник для вузов. – 2 – изд., перераб. и доп. – М.: ЮНИТИ – ДАНА, 2001. – 566 с.
8. Безель В. С. Экологическая токсикология: популяционный и биоценотический аспекты / - Екатеринбург: Изд-во «Гощицкий», 2006. – 280 с.
9. Безуглая, Э.Ю. Влияние загрязнения атмосферы на здоровье населения / Э.Ю. Безуглая, Е.К. Завадская // Мониторинг загрязнения атмосферы в городах. Труды ГГО. - СПб, 1998. Вып.549. С. 171-199.

10. Вронский, В.А. Окружающая среда и здоровье населения урбанизированных территорий / В.А. Вронский // География и природные ресурсы. – 2003. - №3. – С. 49-52
11. Габибова, П.И. Медико-экологический мониторинг территории Республики Дагестан / П.И. Габибова, А.Г. Гасангаджиева, М.Г. Даудова - Под ред. Г.М. Абдурахманова. – Махачкала: АЛЕФ (ИП Овчинников М.А.). - 2013. – 200 с.
12. Деулина Т.И. Выбери чистую воду вместе с «Аqua Prima». – Новосибирск, 1996. – 14с.
13. Исаченко А.Г. Экологическая география России. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. Университета, 2001 – 328с.
14. Лисицын, Ю.П. Концепция факторов риска и образа жизни / Ю.П. Лисицын //Здравоохранение РФ. 1998. № 3. С. 49-52.
15. О состоянии здоровья населения и санитарно-эпидемиологической обстановке в Республике Дагестан в 2011 году: Государственный доклад / Отв. ред. Э.Я. Омариева – Махачкала: Управление Роспотребнадзора по Республике Дагестан, ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Республике Дагестан», 2012 – 264 с.
16. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованной системы питьевого водоснабжения. Контроль качества». СанПиН 2.1.4.1074-01. «Санитарные правила»»
17. Ревич Б.А., Авалиани С.Л., Тихонова Г.И.; Экологическая эпидемиология. Под ред. Б.А. Ревича. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.
18. Семенов А.Д. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. Гидрометеиздат 1977. – 539с.
19. Скальный А.В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. – М.: Изд. дом «ОНИКС 21 век»: Мир, 2004 – 216с.
20. Хенри Дж., Уайзман Х. Профилактика и лечение отравлений. Изд-во: «Медицина» по поруч. МЗРФ ВОЗ Женева, 1998 – 338с.
21. Yablokov A., Demin A. Aspects of demography, health and environment in Russian. Paper presented at General Assembly of CLOBE International.-Moscow.- 1994.-31 Aug.-2 Sep.-P. 142. 271.

УДК 549.08: 544.723:543.33

ПРИМЕНЕНИЕ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А.Ш. Рамазанов, Г.К. Есмаил, М.А. Каспарова, С.Р. Магомедова

Дагестанский государственный университет

E-mail: a_ramazanov_@mail.ru

Определены элементный и фазовый состав, текстурные характеристики глинистых материалов с Левашинского и Табасаранского районов Республики Дагестан. Установлены закономерности сорбции тяжелых металлов из водных растворов Са- и Fe-монтмориллонит содержащими глинами и их модифицированными формами. Выявлен эффект многократного увеличения сорбционной

активности по тяжелым металлам у модифицированных форм Ca- и Fe-монтмориллонит содержащих глин.

Получены доступные, дешевые, эффективные, высокоактивные сорбенты на основе монтмориллонит содержащих глин для концентрирования и определения тяжелых металлов в водных объектах. Разработаны технология очистки водных растворов от тяжелых металлов и чувствительные методики определения следовых количеств ионов меди, цинка, кадмия и свинца в водах спектроскопией диффузного отражения и сорбционно-атомно-абсорбционной спектрометрией с использованием сорбентов на основе природных глин.

Ключевые слова: глинистые материалы, текстура, химический состав, сорбция, вода, тяжелые металлы, очистка и определение

Determined the elemental and phase composition, texture characteristics of clay materials with Levashin and Tabasaran areas of the Republic of Dagestan. The regularities of the the sorption of heavy metals from aqueous solutions by using Fe- and Ca- montmorillonit-containing clays and their modified forms. The effect of repeated increase in sorption activity on heavy metals shown of modified forms Ca-and Fe-montmorillonit containing clay.

Are obtained affordable, cheap, efficient, highly sorbents based on clays containing montmorillonite for the concentration and determination of heavy metals in water bodies. Developed the technology purification of aqueous solutions of heavy metals, are designed sensitive methods for determining trace amounts of copper, zinc, cadmium and lead in the waters of diffuse reflectance spectroscopy and sorption-atomic absorption spectrometry using sorbents based on natural clays.

Keywords: clay materials, texture, chemical composition, sorption, water, heavy metals, purification and determination

Глинистые породы являются одними из важнейших видов промышленного сырья и в настоящее время находят все большее применение. Разнообразие областей практического использования глинистого сырья обусловлено не только его доступностью, но и возможностью получения на его основе материалов, обладающих новыми, улучшенными свойствами, удовлетворяющими конкретным практическим нуждам.

Сорбционные материалы на основе глинистых пород находят все большее применение для группового концентрирования при анализе и очистке природных и сточных вод от токсичных неорганических и органических примесей, в том числе от радиоактивных изотопов. Использование таких сорбентов обусловлено достаточно высокой емкостью, избирательностью, ионообменными свойствами некоторых из них, сравнительно низкой стоимостью и доступностью.

В Республике Дагестан известно свыше 30 месторождений монтмориллоновых глин. Однако до наших исследований работ посвященных изучению их сорбционных характеристик в научной литературе отсутствовали [1-3].

Настоящая работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» на 2012-2016 годы, проект 10С «Разработка химических технологий и методик для решения комплексных проблем по охране и рациональному использованию сырьевых ресурсов Республики Дагестан» на базе НОЦ «Химия и химическая технология».

В работе использованы современные физико-химические методы исследований: термогравиметрия, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый, микрорентгеноспектральный, аналитическая сканирующая электронная микроскопия, атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрофотометрия, капиллярный электрофорез. Использование выше перечисленных методов позволило произвести комплексную оценку химического и минералогического составов, текстурных характеристик и сорбционных свойств природных и модифицированных образцов монтмориллонит содержащих глин.

Изучены структурные характеристики, фазовый и химический состав глинистых материалов с Левашинского и Табасаранского районов Республики Дагестан. Установлено, что породообразующим минералом глинистого материала с Левашинского района является кальциевая разновидность монтмориллонита, а с Табасаранского района – железистая разновидность монтмориллонита. Характерной особенностью монтмориллонит содержащих глин является способность к сорбции катионов тяжелых металлов из водных сред, и при этом кальциевая разновидность монтмориллонита в отличие от железистой разновидности практически не разбухает.

Исследован процесс сорбции Cr^{3+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Cs^+ , Pb^{2+} из водных растворов на исследуемых глинах. Рассчитаны значения кинетических и термодинамических функции сорбции тяжелых металлов (ТМ) на исследуемых глинах [4]. Установлено, что процесс сорбции ТМ на глинах протекает в основном по ионообменному механизму, является эндотермическим и описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Кинетика данного процесса представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики с некоторым преобладанием внешней диффузионной кинетики и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка. На основании полученных результатов разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения ТМ в водах применением Са-монтмориллонит содержащей глины.

Обработкой Са-монтмориллонит содержащей глины 1 М раствором соляной кислоты и родамином Б получены высокоэффективные, доступные и дешевые сорбционные материалы для индивидуального и группового концентрирования ТМ при анализе и очистке водных растворов от данных ионов [5].

Определены сорбционные характеристики Са-монтмориллонитовой глины обработанной 1 М раствором соляной кислоты в статических и динамических

условиях по отношению к ТМ. Предложена принципиальная технологическая схема очистки хромсодержащих гальванических сточных вод от ТМ, предусматривающая предварительное восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} , осаждение гидроксидов ТМ гашеной известью и последующую доочистку сточной воды от ТМ до нормативных требований с использованием Са-монтмориллонитовой глины модифицированной 1 М раствором HCl [6].

Определены условия концентрирования Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов с использованием глины модифицированной родамином Б. Установлено, что цветометрические характеристики окрашенных комплексов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} с родамином Б, иммобилизованным на глине, зависят от рН и концентраций металлов в водной фазе. Рассчитаны коэффициенты распределения ТМ, установлены граничные концентрации макрокомпонентов воды, не мешающих образованию комплексов исследуемых ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине. Предложены соответствующие маскирующие реагенты для устранения мешающего влияния определяемых металлов при совместном присутствии в воде. Разработана методика определения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в питьевой воде методом спектроскопии диффузного отражения. Оценены метрологические характеристики предложенной методики: относительные стандартные отклонения (s_r) результатов анализа проб воды составили 0.01 – 0.08; предел обнаружения ТМ в питьевой воде и диапазон линейности соответственно составили, мкг/л: Cu^{2+} 0.6, 1.8-100; Zn^{2+} 1.6, 4.8-100; Cd^{2+} 0.5, 1.5-100; Pb^{2+} 5.0, 15-600 [7].

Разработанные методики спектроскопии диффузного отражения и сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в водных объектах и технология очистки сточной воды от ТМ апробированы на образцах реальных вод.

Литература:

1. Рамазанов А.Ш., Атаев М.Б., Каспарова М.А. и др. Вестник Дагестанского Научного Центра. 2011. № 43. С. 33-37.
2. Рамазанов А.Ш., Каспарова М.А., Сараева И.В. и др. Вестник Дагестанского государственного университета. 2013. Вып. 1. С. 212-217.
3. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г.К. Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. Вып. 1. С. 179 – 183.
4. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г. К., Свешникова Д. А. Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. Вып. 5. С. 672-682.
5. Пат.2563011 РФ. Способ получения сорбента для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и сорбент / А.Ш. Рамазанов, Г.К. Есмаил. Заявл. 06.03.2014. Опубл. 20.09. 2015. Бюл. № 25.
6. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г. К. Экология и промышленность России. 2015. Т. 19. № 12. С. 11-15. DOI: 10.18412/1816-039-2015-12-11-15.
7. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г. К. Аналитика и контроль. 2015. Т. 19. № 3. С. 259-267. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.002.

САМООРГАНИЗАЦИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР ПРИ ГОМОГЕННОМ ОКИСЛЕНИИ НЕКОТОРЫХ ВИТАМИНОВ

У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова,
З.М. Гаджибалаева, М.Г. Штанчаева, А.М. Юсупов
Дагестанский государственный университет
E-mail: ukhgmag@mail.ru

Приведены результаты исследования процессов гомогенного окисления некоторых витаминов в присутствии оксигенированных комплексы железа (II) и кобальта (II). Получено, что при определенных условиях эти процессы протекают в флуктуационном режиме, причем реализуются как двухчастотные колебания, так и детерминированный хаос. Показано, что в исследуемых системах возможно образование диссипативных структур. Процессы, протекающие в рассматриваемых системах, описаны с точки зрения нелинейной динамики, неравновесной термодинамики открытых систем и математического моделирования.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, липоевая кислота, янтарная кислота, рибофлавин, убихинон, колебательный режим, диссипативные структуры, нелинейная динамика, неравновесная термодинамика, математическое моделирование

Results of research of homogeneous oxidation processes of certain vitamins in the presence of oxygenated complexes of iron (II) and cobalt (II). It is obtained that under certain conditions, these processes are in fluctuation mode, and are implemented as dual frequency oscillation and deterministic chaos. It is shown that in the studied systems possible formation of dissipative structures. Processes in these systems are described from the point of view of nonlinear dynamics, nonequilibrium thermodynamics of open systems and mathematical modeling.

Keywords: Ascorbic acid, lipoic acid, succinic acid, riboflavin, ubiquinone, oscillatory mode, dissipative structures nonlinear dynamics, nonequilibrium thermodynamics, mathematical modeling.

В химических системах не существует ограничений на сложность поведения промежуточных соединений во времени и пространстве, и, поэтому, гомогенные и гетерогенные реакции дают много примеров систем, в которых возможно возникновение упорядоченных структур [1]. В такого типа системах вне области устойчивости могут осуществляться различные типы самоорганизации (колебательные процессы, пространственная организация, пространственно-временное структурирование и т.д.). Поэтому различные химические процессы

дают много примеров систем, в которых могут реализоваться процессы самоорганизации и возникать диссипативные структуры [1-3].

Не является исключением и окислительно-восстановительные процессы, протекающие в гомогенной системе витамин – оксигенированные комплексы переходных металлов, протекающие в колебательном режиме.

В сообщении обобщены результаты исследования химических осцилляций, возникающих при гомогенном окислении некоторых витаминов – аскорбиновой кислоты (витамин С), липоевой кислоты (витамин N), янтарной кислоты (антиоксидант), рибофлавина (витамин В₂) и убихинона (коэнзим Q₁₀), в присутствии комплексов железа (II) и кобальта (II).

Экспериментальное изучение химических осцилляций, проявляющихся при окислении витамина (антиоксиданта) кислородом воздуха в присутствии смешаннолигандных координационных соединений переходных металлов, проводили путем измерения потенциала точечного платинового электрода (площадь поверхности 1 мм²) относительно хлорсеребряного, зависящего от соотношения концентраций реагирующих веществ (исходных и промежуточных) и продуктов реакции в течение некоторого интервала времени [3,9,10].

При изучении влияния различных факторов на характеристики протекающих процессов нами обнаружено, что реализация самоорганизации и формирование диссипативных структур в исследуемых гомогенных происходит в определенных узких интервалах концентраций реагентов и катализаторов, рН и температуры.

Для интерпретации полученных экспериментальных результатов использованы такие современные методы, как нелинейная динамика, неравновесная термодинамика систем далеких от равновесия и математическое моделирование [3-6,11-16].

Анализ экспериментальных результатов по колебательным процессам и динамического хаоса, используя методы нелинейной динамики включает:

– проведение идентификации экспериментальных временных рядов методами дискретного преобразования Фурье на основе установления особенностей взаимного расположения характерных пиков, а также наличия пьедестала или сплошного спектра, которое позволяет провести определение типа динамики протекающих процессов [9,10]; установление параметров, характеризующие экспериментальные временные ряды, используя принципы фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС) [13];

– определение размерностей фазового пространства (n) и аттрактора (d) на основе реконструкции динамики сложных систем по временной последовательности данных; процедуру реконструкции проводят используя корреляционную функцию аттрактора, представляемой в виде $\ln C(r) = \ln r$, причем размерность аттрактора определяют в виде наклона этой зависимости в определенном диапазоне r ; важно то, что по величине размерности аттрактора устанавливают какой режим (периодический, квазипериодический или хаотический) реализуется в изучаемых системах, а по значению размерности фазового пространства определяют число степеней свободы, т.е. число компонентов в реакцион-

ной смеси; полученные значения (n), в свою очередь, учитывают при анализе математических моделей, описывающих кинетические закономерности исследуемых процессов [3,11,12];

- проявление динамического хаоса является следствием неустойчивости фазовых траекторий, расхождением в течение времени в фазовом пространстве близких интегральных кривых, и, поэтому, вычисляются показатели Ляпунова и значения энтропии Колмогорова–Синяя (КС-энтропии) с установлением типа динамики и характерного времени, на которое может быть предсказано поведение системы [3,14].

Для описания исследуемых процессов с точки зрения неравновесной термодинамики применяют подход, связанный с оценкой второй производной вариации энтропии $\delta^2 S$. При этом, критерием устойчивости состояния является условие $(\partial^2 \alpha) \rho \delta^2 S \geq 0$ (ρ – средняя плотность), в случае же, когда $(\partial^2 \alpha) \rho \delta^2 S < 0$, устойчивость теряется и возможен переход системы в новое качественное состояние с реализацией самоорганизации и возникновения диссипативных структур [6].

Процедура термодинамического анализа состоит из:

- обоснования и составления кинетических схем механизмов исследуемых колебательных химических реакций;
- вывода термодинамической функции Ляпунова для исследуемых физико-химических систем с целью анализа устойчивости состояний вдали равновесия;
- проведения термодинамического анализа протекающих процессов с целью выявления движущих сил эволюции неравновесных химических систем и причин формирования диссипативных структур;

Составление математических моделей, их качественный анализ и численное интегрирование, занимает ведущее положение в исследованиях критических явлений в химической кинетике [16]. При математическом моделировании основное внимание обращают на:

- составление корректных математических моделей кинетических закономерностей протекающих процессов в виде систем дифференциальных уравнений нелинейного типа;
- проведение качественного анализа, численного интегрирования и параметрического анализа математических моделей кинетики протекающих процессов с определением числа и типа стационарных состояний, типа устойчивости этих состояний и возможности бифуркации.
- проведение сравнения теоретических и экспериментальных значений управляющих параметров.

Проведенные исследования позволяют сделать следующее заключение:

- наблюдаемые в эксперименте флуктуации являются следствием протекания химических реакций, что является свидетельством проявления детерминистской динамики.
- размерности фазовых пространства (химических систем) соответствуют пяти, следовательно, при математическом моделировании необходимо учитывать пять степеней свободы (компонентов);

- размерности аттрактора больше двух и большинстве случаев они принимают дробные значения; эти результаты указывают на реализацию в изучаемых системах детерминированного хаоса;
- значения показателей Ляпунова и КС-энтропии, полученных для экспериментальных временных рядов подтверждает факт формирования диссипативных структур, а также реализацию динамического хаоса в обсуждаемых системах;
- характеристики («паспортные» данные), полученные для исследуемых экспериментальных временных последовательностей, полученные на основе использования подходов ФШС, подтверждают информацию об индивидуальности того или иного временного ряда;
- предложены возможные механизмы протекания процессов, включающих стадии автокатализа и регуляцию по типу обратных связей;
- на основе анализа термодинамических функций Ляпунова, выведенных для описания сложных систем, установлены возможность и условия возникновения критических явлений; показано, что критические явления непосредственно связаны с реализацией автокатализа и отрицательных обратных связей;
- исходя из результатов качественного анализа и численного исследования математических моделей, показана возможность возникновения критических явлений вследствие бифуркации типа Андронова-Хопфа;
- показано, что обсуждаемые подходы удовлетворительно описывают процессы гомогенного окисления рассматриваемых реагентов в колебательном режиме.

Некоторые публикации по обсуждаемой проблематике приведены в списке литературы [7-10;15-28].

Работы выполняются на базе Научно-образовательного центра ДГУ «Нелинейная химия» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитическая спектроскопия».

Литература:

1. Гарел О., Гарел Д. Колебательные химические реакции / М.: Мир, 1986. 179с.
2. Колебания и бегущие волны в химических системах /Под ред. Р.Филд, М. Бургер. М.: Мир, 1988. 270 с.
3. Магомедбеков У.Г. Окисление биосубстратов в колебательном режиме. Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2002. 132 с.
4. Николис Т., Пригожин И. Познание сложного. Введение. М.: Эдиториал УРСС, 2014. 360 с.
5. Берже П., Помо К., Видаль К. Порядок в хаосе. О детерминистском подходе к турбулентности. М.: Эдиториал УРСС, 2000. 388 с.
6. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С., Вертегел А.А. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии. М.: Химия, 2001. 408 с

7. Магомедбеков, У.Г. Динамика процесса окисления гидрохинона в колебательном режиме / У.Г. Магомедбеков, Х.М. Гасанова, У.Г. Гасангаджиева // Изв. Вузов. Северо-Кавказ. Регион. Естеств. науки. Вып.1. 2000, С.86-88
8. Магомедбеков, У.Г. Автоколебания в процессах окислении аскорбиновой кислоты в присутствии оксигенированных комплексов кобальта(II) / У.Г. Магомедбеков // Известия Вузов. Северо-Кавказский регион. Естеств. науки. Вып.3. 2001. С. 48-50
9. Магомедбеков, У.Г. Автоколебания в системе аскорбиновая кислота - дегидроаскорбиновая кислота в присутствии оксигенированных комплексов кобальта(II) / У.Г.Магомедбеков // Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 2001. Т.42. №2. С.75-88
10. Магомедбеков, У.Г. Химические осцилляции при окислении гидрохинона в гомогенных каталитических системах / У.Г. Магомедбеков // Журн. физ. химии, 2002. Т.76, № 4. С. 676-681
11. Packard, N.H. Geometry from a time series / N.H. Packard, J.P. Crutghfield, J.D. Farmer, R.S. Shaw // Phys. Rev. Lett 1980. V.45. P.712-715
12. Grasberger, P. Measuring the strangeness of strange attractor / P. Grasberger, I. Procaccia. // Physica D., 1983. V.9. №1. P.189-208.
13. Тимашев С.Ф. Фликкер-шумовая спектроскопия: информация в хаотических сигналах. М.: Физматлит, 2007, 248 с.
14. Ляпунов А.М. Общая задача об устойчивости движения. Черновцы: Меркурий ПРЕСС: 2000. 386 с.
15. Магомедбеков, У.Г. Химические неустойчивости при окислении 1,4-нафтодиола в гомогенной среде. I. Детерминированный характер процесса окисления 1,4-нафтодиола и его количественные параметры / У.Г. Магомедбеков, Х.М. Гасанова, У.Г. Гасангаджиева, С.Ш. Муцалова, К.А. Абдулхамидов // Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 2007. Т.48. №3. С.212-216
16. Магомедбеков, У.Г. Химические неустойчивости при окислении 1,4-нафтодиола в гомогенной среде. II. Термодинамический анализ и математическое моделирование / У.Г. Магомедбеков, Х.М. Гасанова, У.Г. Гасангаджиева, С.Ш. Муцалова, К.А. Абдулхамидов // Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 2007. Т.48. №4. С. 281-287
17. Магомедбеков, У.Г. Динамические характеристики химических неустойчивостей в системе гидрохинон – оксигенированные комплексы железа(II) / У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, П.М. Исаева // Вестник Дагестанского государственного университета. Ест. науки, 2009. Вып. 6. С. 95-100
18. Magomedbekov, U.G. Nonlinear (fluctuational) dynamics and mathematical modeling of homogenous oxidation of biological substrates / U.G. Magomedbekov, U.G. Gasangadzhieva, Kh.M. Gasanova, N.Kh. Magomedbekov // Russian Journal of General Chemistry. 2011. Vol. 81. № 1. P. 247-257
19. Магомедбеков, У.Г. Флуктуационная динамика процессов гомогенного окисления 1,6-дигидроксинафталина / У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, Н.Х. Магомедбеков, И.И. Хасанов, П.М. Исаева // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Ест. науки. 2011. № 3 (163). С. 34-39

20. Магомедбеков, У.Г. Образование диссипативных структур при гомогенном окислении биосубстратов: оценка динамических характеристик и параметризация временных рядов / У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, Н.Х. Магомедбеков // Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 2011. Т.52. №6. С.443-448
21. Магомедбеков, У.Г. Численная реализация математической модели процесса окисления 1,6-дигидроксинафталина в колебательном режиме / У.Г. Магомедбеков, Х.М. Гасанова, У.Г. Гасангаджиева, Н.Х. Магомедбеков, И.И. Хасанов, П.М. Исаева // Вестник Дагестанского государственного университета. Ест. науки, 2011. Вып. 6. С.206-209
22. Магомедбеков, У.Г. Математическая модель химических осцилляций, возникающих в гомогенной системе цистеин – оксигенированные комплексы железа / У.Г. Магомедбеков, Х.М. Гасанова, У.Г. Гасангаджиева // Вестник Моск. ун-та. Сер.2. Химия, 2013. Т.54. №6. С.330-341
23. Магомедбеков, У.Г. Термодинамический анализ процессов жидкофазного окисления 1,6-дигидроксинафталина в колебательном режиме / П.М. Исаева, Х.М. Гасанова, У.Г. Гасангаджиева, И.И. Хасанов, С.Ш. Муцалова // Вестник Чеченского государственного университета. 2014. Вып. 1. С. 140-144
24. Гасанова, Х.М. Автоколебания в системе гидрохинон-хинон в присутствии оксигенированных комплексов железа (II): Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Гасанова Хадижат Магомедовна; ДГУ. – Махачкала, 1999. – 24 с.
25. Хасанов, И.И. Автоколебательные процессы в системе викасол-оксигенированные комплексы железа (II): Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. / Хасанов Исхак Ильманович; ДГУ. – Махачкала, 2004. – 24 с
26. Магомедбеков, Н.Х. Автоколебания и динамический хаос в системе янтарная кислота – оксигенированные комплексы железа (II): Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. / Магомедбеков Нажмудин Хайдарбегович; ДГУ. – Махачкала, 2005. – 24 с
27. Муцалова С.Ш. Автоколебания и динамический хаос при жидкофазном окислении 1,4-нафтодиола в присутствии оксигенированных комплексов кобальта (II): Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. / Муцалова Сацита Шахидовна; ДГУ. – Махачкала, 2006. – 24 с.
28. Гаджибалаева, З.М.: Нелинейная динамика и математическое моделирование процессов гомогенного окисления рибофлавина, Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. / Гаджибалаева Зарият Маликовна; ДГУ. – Махачкала, 2010

УДК 544.478, 547-302

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРОДЕГАЛОИДИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

П.А. Калмыков, Н.А. Магдалинова, М.В. Ключев

Ивановский государственный университет

E-mail: pasha198907rex@mail.ru

Проведены квантово-химические расчеты некоторых галогенаренов с использованием теории функционала электронной плотности в приближении B3LYP. Полученные результаты указывают на образование в реакционной смеси промежуточного комплекса "субстрат-палладий", в составе которого и осуществляется более легкий разрыв связи углерод-галоген в исследуемых галогенаренах в ряду Cl>Br>I. Согласно экспериментальным данным, в изученных условиях зарядовый контроль реакции жидкофазного гидродегалогенирования преобладает над орбитальным и для Pd/HA, и для Pd/C.

Ключевые слова: жидкофазное гидродегалогенирование, катализаторы, наноалмазы, палладий, B3LYP.

Quantum chemical calculations of some haloarenes using electron density functional theory B3LYP approximation were obtained. These results indicate on formation of the reaction mixture of intermediate complex "substrate-palladium", as part of which is carried out easier rupture of carbon-halogen bond in the investigated haloarenes on the range Cl>Br>I. According to experimental data, in the studied conditions the charge control liquid-phase hydrodehalogenation reaction predominates over the orbital for Pd/HA, and Pd/C.

Keywords: liquid-phase hydrodehalogenation, catalysts, nanodiamonds, palladium, B3LYP.

Жидкофазное гидродегалогенирование (ГД) является наиболее экологичным способом утилизации галогенсодержащих органических веществ. В этой связи нами изучено гидрирование ряда ароматических соединений, содержащих один или два атома галогена. ГД осуществляли в среде этанола при 45°C, P_{H2} 1 атм в присутствии палладийсодержащих наноалмазов и Pd/C [1].

Квантово-химические расчеты в данной работе выполнялись с использованием пакета программ GAUSSIAN 03 [2]. Оптимизация геометрии и расчет частот колебаний выполнены с использованием теории функционала электронной плотности в приближении B3LYP. В расчетах использовался корреляционно-согласованный валентно-трехэкспонентный базис aug-cc-pVTZ с диффузной функцией. В случае йодбензола и аstatбензола, для расчета атомов йода и аста-

та применяли генерированный базис aug-сс-pVTZ-pp с использованием основных потенциалов ECP и поляризационной функции, для остальных атомов молекул применяли базис aug-сс-pVTZ. В расчетных задачах для определения переходного состояния использовали базисный набор сс-pVTZ (с диффузной функцией -pp для атома йода) и метод поиска QST3. Все расчеты проводились с учетом неспецифической сольватации в рамках модели PCM в среде этанола (диэлектрическая проницаемость среды 24.852). Данные по распределению электронной плотности на атомах были получены в рамках теории натуральных связевых орбиталей NBO, входящих в расчетный пакет GAUSSIAN 03. Визуализация молекул и их характеристик выполнена с помощью программы ChemCraft [3].

На рис. 1 представлен график зависимости величины заряда на атоме галогена от длины связи углерод-галоген в исследуемых соединениях. С увеличением длины связи углерод-галоген и уменьшением заряда на атоме галогена происходит снижение скорости реакции ГД. Стандартный коэффициент корреляции по Пирсону (R) составляет 0.94. Учитывая, что в исследуемом процессе в приведенных условиях активными являются формы водорода – $H^{\delta+}$, $H_2^{\delta+}$, сорбированные на поверхности палладия, по-видимому, реакция ГД моногалогенбензолов будет легче проходить для соединений с более отрицательным зарядом на атоме галогена. Известно, что при увеличении длины связи происходит уменьшение энергии разрыва этой связи. В нашем случае длина связи углерод-галоген увеличивается при переходе от хлора к йоду, однако скорость реакции ГД в ряду $Cl > Br > I$ падает. Этот факт может свидетельствовать в пользу предположения о том, что при проведении ГД происходит координация молекул субстрата на активных центрах катализатора с образованием промежуточного комплекса "субстрат-палладий", в составе которого и осуществляется более легкий разрыв связи углерод-галоген в исследуемых галогенаренах в ряду $Cl > Br > I$.

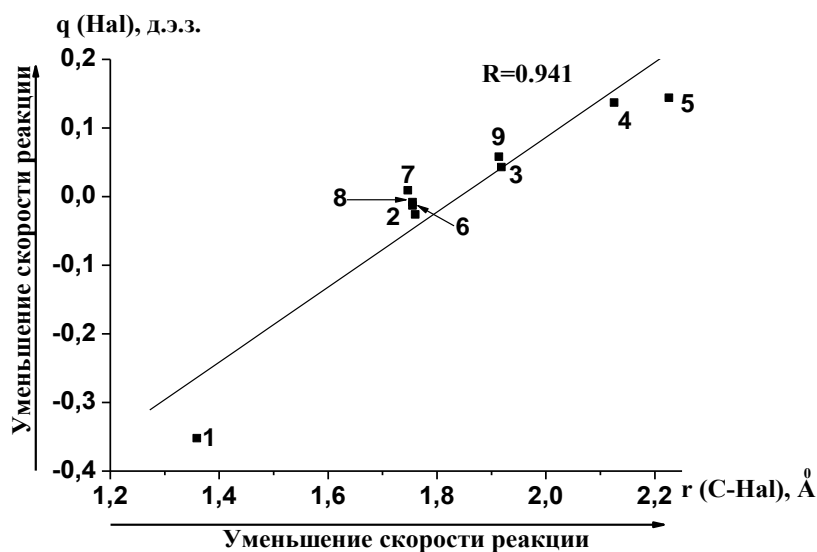


Рисунок 1 - Зависимость величины заряда на атоме галогена от длины связи углерод-галоген (1 – фторбензол, 2 – хлорбензол, 3 – бромбензол, 4 – йодбензол, 5 – аstatбензол, 6 – *n*-дихлорбензол, 7 – *o*-дихлорбензол, 8 – *m*-дихлорбензол, 9 – *n*-дибромбензол)

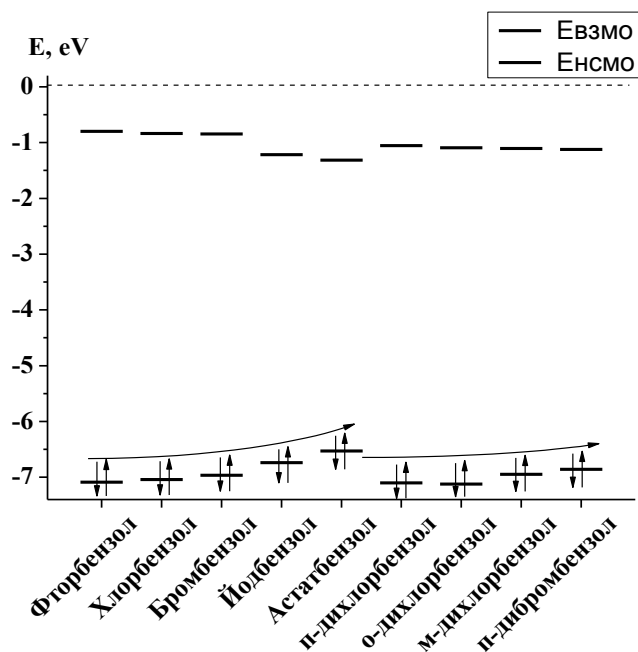


Рисунок 2 - Диаграмма распределения энергий высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярных орбиталей исследуемых соединений

На рис. 2 представлена диаграмма распределения энергий высшей занятой (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярных орбиталей исследуемых соединений. Разница энергий ВЗМО и НСМО уменьшается в ряду $F < Cl < Br < I < At$. Следовательно, в этом ряду должно наблюдаться увеличение скорости ГД моногалогенаренов. Однако, как указывалось выше, константа скорости ГД исследуемых соединений уменьшается в ряду $Cl > Br > I$ для обоих катализаторов. Можно предположить, что в изученных условиях зарядовый контроль реакции ГД преобладает над орбитальным и для Pd/HA, и для Pd/C.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФСР (конкурс УМНИК-2015 дог. № 8385 ГУ2/2015).

Литература:

1. Клюев М.В., Магдалинова Н.А., Калмыков П.А. Катализаторы гидрогенизации на основе углеродных наноматериалов. Иваново: Изд. «Иван. Гос. Ун-т», 2015. 224 с.
2. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A., Vreven Jr., T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cui Q., Baboul A.G., Clifford S., Cioslowski J., Stefa-

nov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B., Chen W., Wong M.W., Gonzalez C., and Pople J.A., Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc., Pittsburg PA, 2003.

3. Zhurko G.A., Zhurko D.A. ChemCraft version 1.6 (build 312); version 1.6 (build 312) ed.; <http://www.chemcraftprog.com/index.html>.

УДК 547.551:544.433.22:544.424.2:544.362.4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АНИЛИНА И АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ В РЕАКЦИЯХ АМИНОЛИЗА И АЛКОГОЛИЗА НА АТОМЕ СУЛЬФОНИЛЬНОЙ СЕРЫ В АРИЛСУЛЬФОНИЛХЛОРИДАХ

¹Е.Н. Крылов, ²Л.В. Вирзум, ¹С.С. Кильдюшова

¹Ивановский государственный университет

²Ивановская государственная сельскохозяйственная академия им. Д.К.Беляева

Проведен квантово-химический DFT-анализ относительной реакционной способности анилина и спиртов С1-С2 в их взаимодействии с замещенными арилсульфонилхлоридами. Обнаружено, что относительная нуклеофильность анилина на полтора – два порядка выше таковой для спиртов, что объясняет отсутствие реакции алкоголиза при аминировании сульфонилхлоридов в водно-спиртовой среде.

Ключевые слова: арилсульфонилхлориды, анилин, метанол, этанол, DFT-индексы реакционной способности, относительная нуклеофильность.

It Is Organized quantum-chemical DFT-analysis of relative reactionary ability of the aniline and alcohol S1-S2 in their interaction with substituted arene sulphonyl chlorides. It Is Discovered that relative nucleophilicity of aniline on one and a half - two orders above such for alcohol that explains the absence of alcoholysis reactions under amination of arene sulphonyl chlorides in water-alcohol mixtures.

The Keywords: arene sulphonyl chlorides, aniline, methanol, ethanol, DFT-indexes of reaction ability, relativity nucleophilicity.

Реакция аминирования арилсульфонилхлоридов (1), протекающая в среде водных алифатических спиртов, сопровождается побочной реакцией гидролиза (2), что учитывается при обработке кинетических экспериментов [1], однако реакция алкоголиза (3), которая ожидается естественной вследствие сходства нуклеофилов (вода – спирт) и даже большей нуклеофильности спиртов вследствие наличия алкильных доноров, протекает крайне замедленно даже в метаноле, а в остальных спиртах она практически незаметна [2]. Причины подобного явления до сих пор не обнаружены.



Реакционная способность органических соединений и механизмы органических реакций могут быть исследованы различными методами, в том числе основанными на приложении теории DFT к количественной теории жестких и мягких кислот и оснований [3]. Для описания химической активности молекул методами квантовой химии рассчитываются их параметры, называемые DFT-индексами реакционной способности (далее – ИРС), величины которых характеризуют как активность молекулы в целом, так и активность отдельных реакционных центров (так называемые локальные ИРС).

Данные ИРС носят названия химический электронный потенциал (μ), глобальная жесткость (η) и электрофильность (ω) и представляют собой отнесенные ко всей молекуле или другой химической частице параметры, используемые для предсказания и описания химической реакционной способности и субстратной селективности. Для характеристики активности отдельных реакционных центров и описания позиционной селективности реакций введены локальные интерпретации этих параметров [4], опирающиеся на локальный ИРС – функцию Фукуи (FF) и представляющие собой произведения глобальных параметров на FF. В частности, локальная электрофильность - $\omega(\text{лок})$ есть характеристика реакционного центра, равная $\omega(\text{лок}) = \text{FF} * \omega$.

Здесь $\mu = 0.5 * [E(\text{HOMO}) + E(\text{LUMO})]$, $\eta = 0.5[E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})]$, $\omega = 0.5 * \mu^2 / E(\text{HOMO})$ – энергия высшей занятой, а $E(\text{LUMO})$ – энергия низшей вакантной молекулярных орбиталей [4]. Все эти ИРС получены аналитически при решении уравнений Кона – Шэма и дальнейшем анализе зависимостей энергии системы от числа электронов [5].

Расчёт структур молекул замещенных XPhSO_2Cl и их анионов (в качестве модели предельной структуры, в которую превращается сульфонилхлорид при нуклеофильной атаке), а также спиртов, анилина и воды (и их катионов как предельных структур после переноса электрона на электрофил – сульфонилхлорид) проведён программным комплексом ADF 2014.04 [6] на уровне теории DFT M06/6-311+G* с учетом неспецифической сольватации в рамках метода SMD. Расчет зарядов в нейтральных структурах и их предельных ионных аналогах проведен в схеме Хиршфельда.

Относительная нуклеофильность спиртов и анилина рассчитана по выражению [7] $\omega^- = 0.5 * \eta(\text{Nu}) * [\mu(\text{Nu}) - \mu(\text{E})]^2 / [\eta(\text{Nu}) - \eta(\text{E})]$ (4)

Таблица 1 - Относительная нуклеофильность анилина при аминолизе XPhSO_2Cl

Среда	- ω относительно	ω^-	σ [8]
MeOH	PhSO ₂ Cl	199.1	0
EtOH	PhSO ₂ Cl	232.9	0
MeOH	4-MeOPhSO ₂ Cl	9.838	-0.27
EtOH	4-MeOPhSO ₂ Cl	8.287	-0.27
MeOH	4-NO ₂ PhSO ₂ Cl	40.78	0.78
EtOH	4-NO ₂ PhSO ₂ Cl	67.76	0.78

Таблица 2 - Относительная нуклеофильность спиртов (ω^-) при взаимодействии с $XPhSO_2Cl$ и электронные эффекты заместителей X

ROH	Относительно	ω^-	$\sigma(\text{para-})$ (по Гаммету) [D]
MeOH	PhSO ₂ Cl	1.558	0
	4-MeOPhSO ₂ Cl	0.428	-0.27
	4-NO ₂ PhSO ₂ Cl	3.698	0.78
EtOH	PhSO ₂ Cl	2.012	0
	4-MeOPhSO ₂ Cl	0.601	-0.27
	4-NO ₂ PhSO ₂ Cl	5.516	0.78

Таким образом, нуклеофильность спиртов (ω^-) на порядок или два ниже нуклеофильности анилина в тех же средах и при взаимодействии с теми же субстратами. Это и объясняет с теоретической точки зрения предельно малую степень алкоголиза при аминоллизе арилсульфонилхлоридов, наблюдаемую экспериментально [2].

Интересным представляется факт, что относительная нуклеофильность нуклеофила зависит от электрофильности субстрата – сульфонилхлорида – что подтверждается зависимостью параметра ω^- (относительной нуклеофильности) от вида субстрата, точнее, от вида заместителя в нем, т.е. определяется σ -константой заместителя X в $XPhSO_2Cl$, причем в соответствии с физическим смыслом этого параметра зависимость между ρ и $\sigma(X)$ симбатна (рис. 1, пример для метанола) со степенью риска всего 6%. Вызвано это учетом взаимодействия между электрофилом и нуклеофилом при выводе соотношения (4).

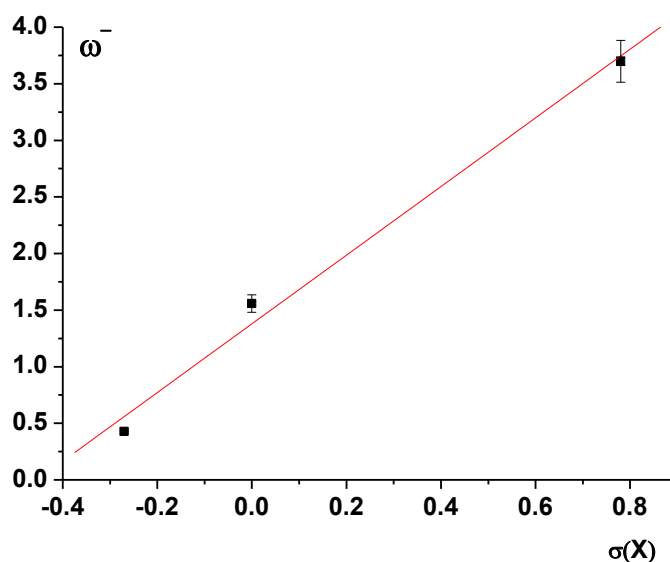


Рисунок 1 - Соотношение между относительной нуклеофильностью метанола и электронным эффектом заместителя в сульфонилхлориде $XPhSO_2Cl$
 $\rho = (1.38 \pm 0.14) + (3.03 \pm 0.29) \cdot \sigma(X)$, $R = 0.995$, $SD = 0.23$, $N = 3$, $P = 0.062$

Литература:

1. Кустова Т. П. Аренсульфонилирование аминов, аренкарбогидразидов и аминокислот: влияние строения реагентов и эффекты среды: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.03, 02.00.04 ИГХТУ. Иваново. 2008. 300 с. РГБ ОД, 71 09-2/17.
2. Курицын Л.В., Кустова Т.П., Садовников А.И., Калинина Н.В., Ключев М.В. Кинетика реакций ацильного переноса. Иваново: ИвГУ. 2006. 260 с.
3. Concepts and methods in modern theoretical chemistry. Electronic structure and reactivity. / Ghosh S.K., Chattaraj P.K., Eds. 2013. N.-Y.: CRC Press. 450 p.
4. Fuentealba P., David J., Guerra D. Density functional based reactivity parameters. // J. Mol. Struct. THEOCHEM. 2010. Vol. 943. P. 127 – 137.
- [5] Liu S.-B. Conceptual density functional theory and some recent developments. // Acta Phys.-Chim. Sin. 2009. Vol. 25. N 3. P. 590 – 600.
6. Baerends E.J., et al.. ADF2014. SCM. Theoretical Chemistry. Vrije Universiteit. Amsterdam. The Netherlands. 2014. <http://www.scm.com>. Посл. обр. 12.08.2016.
7. Jaramillo P., Fuentealba P., Perez P. Nucleophilicity scale for n- and π -nucleophiles. // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 427. N 4-6. P.421 – 425.
8. Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия. 1979. 520 с.

УДК 541.127: 547.466

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СЕРИНА В СУЛЬФОНИЛИРОВАНИИ В ВОДНОМ 1,4-ДИОКСАНЕ

А.Д. Горчакова, Т.П. Кустова

Ивановский государственный университет

E-mail: annet.gorchackova@yandex.ru

На основе кинетического исследования реакции серина с 3-нитробензолсульфонилхлоридом (3-НБСХ) в системе вода – 1,4-диоксан в политермических условиях определены активационные параметры процесса.

Ключевые слова: серин, 3-нитробензолсульфонилхлорид, кинетика.

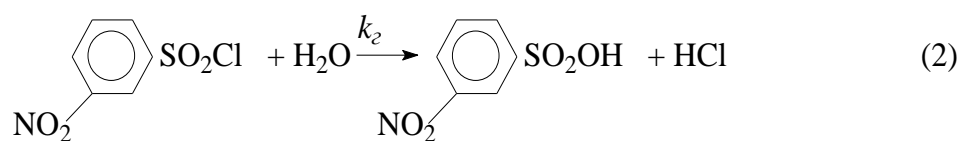
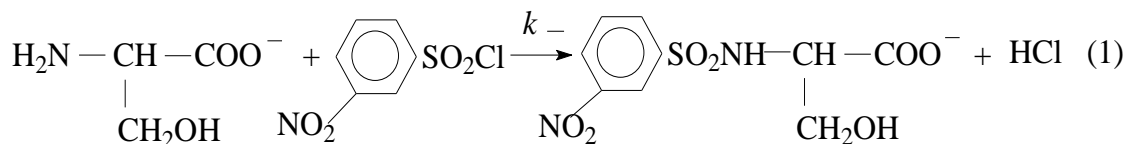
On a basis of experimental investigation of kinetics of serine reaction with 3-nitrobenzenesulfonyl chloride (3-NBSC) in systems water–1,4-dioxane in polythermal conditions activation parameters of the process are determined.

Keywords: serine, 3-nitrobenzenesulfonyl chloride, kinetics.

В ряду природных биополимеров особое место занимают полипептиды, мономерами которых являются аминокислоты. Известно, что в живой природе в ходе обмена веществ аминокислоты принимают участие в широком спектре химических реакций. Среди них важную роль играют реакции ацильного переноса, в ходе которых аминокислоты превращаются в *N*-ацилпроизводные. Ациламино кислоты являются исходным материалом для синтеза собственных

белков и гормонов, благодаря этому легко усваиваются организмом, также они не токсичны. В связи с этим актуальным представляются исследования кинетических закономерностей реакций ацильного переноса с участием α -аминокислот, т.к. продукты этих реакций обладают высокой биологической активностью. α -Аминокислота серин занимает важное место в ряду природных аминокислот, т.к. относится к постоянно встречающимся заменимым аминокислотам.

Кинетика реакций ацильного переноса с участием α -аминокислот в водно-органических средах активно изучается, начиная с 90-х годов XX века [1]. В качестве ацилирующего агента в первых работах выступал бензоилхлорид, затем стали изучаться хлорангидриды ароматических сульфоновых кислот, а также фениловые эфиры бензойной и уксусной кислот. Известно, что в ацилировании могут участвовать только 2 непротонированные по аминогруппе формы серина: нейтральная и анионная [2], однако, в условиях нашего опыта доля нейтральной формы серина была пренебрежимо мала, поэтому в среде водного 1,4-диоксана протекают два основных процесса:



Скорость изменения концентрации ацилирующего агента – 3-нитробензолсульфонилхлорида (3-НБСХ) – рассчитывали по уравнению (3)

$$dc/d\tau = (k_2 + k_- \alpha c_a)c, \quad (3)$$

где c , c_a – текущие концентрации 3-НБСХ и серина, k_2 – константа скорости гидролиза хлорангидрида; k_- – константа скорости аренсульфонилирования анионной формы серина; α – доля этой формы в растворе. Для нахождения величины k_- выполняли серию кинетических опытов, варьируя начальную концентрацию серина c_a^0 , полученную зависимость наблюдаемой константы скорости $k_{набл}$ от c_a^0 линеаризовали, расчет k_- проводили по уравнению (4)

$$k_- = (tg\alpha \cdot C_H^+) / K_a \quad (4)$$

Обязательным условием исследования кинетических закономерностей ацилирования аминокислот в водно-органических растворителях является наличие прецизионных данных по термодинамике их диссоциации (величина K_a в уравнении (4)), поэтому в качестве растворителя была выбрана система вода – 1,4-диоксан [1].

Все реагенты и растворители, которые мы использовали в опытах, были подвергнуты очистке, после чего их физические характеристики (температура кипения, температура плавления и др.) соответствовали литературным данным [3]. *D,L*-серин в течение одного часа сушили при температуре 373 К и затем использовали его без дополнительной очистки для приготовления рабочих рас-

творов. 3-Нитробензолсульфонилхлорид (3-НБСХ) «ч.д.а.» был получен путём галогенирования 3-нитробензолсульфо кислоты «ч.» PCl_5 квалификации «ч.» и перекристаллизирован из смеси гексан – 2-пропанол (10:1). 1,4-Диоксан квалификации «ч.» осушали КОН в течение нескольких дней, затем перегоняли по колонке над металлически натрием для удаления органических перекисей. Бидистиллят для приготовления водно-диоксанового растворителя получали на деионизаторе воды ДВ-1.

Для исследования кинетики реакции (1) применяли спектрофотометрический метод, измерения пропускания рабочего раствора выполняли на спектрофотометре СФ-56. Кинетические характеристики реакции (1) представлены в таблице.

Таблица - Кинетические характеристики реакции (1)

T, K	$c_a^0 \cdot 10^3, \text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	$k_{\text{набл}} \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$k_-, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$-\Delta S_{298}^\ddagger, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
298	0,8	5,92±0,08	1151	2,12±0,27	39±3	63±11
	1,6	7,07±0,59				
	2,4	6,51±0,29				
	3,2	7,15±0,13				
	4,0	6,77±0,18				
	4,8	7,03±0,03				
	7,2	7,22±0,01				
303	3,2	7,99±1,69	1708	2,93±0,15	39±3	63±11
	4,0	8,69±0,32				
	4,8	8,06±0,69				
	7,2	8,19±4,88				
	8,0	10,1±0,50				
308	3,2	9,07±1,59	2316	3,84±0,19	39±3	63±11
	4,0	9,08±1,33				
	6,4	9,18±0,80				
	7,2	8,44±1,97				

Данные таблицы свидетельствуют о том, что по реакционной способности в сульфонировании серин не уступает изученным ранее неполярным алифатическим аминокислотам, например, аланину ($k_- = 1160 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и лейцину ($k_- = 1430 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) и превосходит гидроксилсодержащую аминокислоту треонин ($k_- = 380 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) [3].

Литература:

1. Кинетика реакций ацильного переноса / Л.В. Курицын, Т.П. Кустова, А.И. Садовников, Н.В. Калинина, М.В. Ключев; Под ред. А.В. Курицына.-Иваново: Иван.гос.ун-т, 2006. - 260с. : ил.
2. Щеглова Н. Г., Кочетова Л. Б., Калинина Н. В. Влияние природы и состава водно-органических растворителей на скорость арилсульфонирования гли-

цина // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2008, т. 51, вып. 6, с. 26-30.

3. Калинина Н. В., Кочетова Л. Б. Аренсульфонирование D,L-серина, L-пролина, L-треонина и D,L-метионина в системах вода –1,4-диоксан и вода – 2-пропанол // Известия Академии наук. Серия химическая. 2010, т. 59, № 5, с. 900-904.

УДК 544.142:544.25:544.18

ВНУТРЕННЕЕ ВРАЩЕНИЕ И АМПЛИТУДЫ КОЛЕБАНИЙ В Н-КОМПЛЕКСЕ ПАРА-Н-ПРОПИЛОКСИКОРИЧНОЙ КИСЛОТЫ И ПАРА-Н-ПРОПИЛОКСИФЕНИЛАЗОПИРИДИНА

Н.И. Гиричева, К.Е. Шпилева

Ивановский государственный университет

E-mail: n.i.giricheva@mail.ru

Методом DFT/B97D6-311++G** рассчитаны геометрические параметры, частоты и амплитуды колебаний комплекса *пара*-н-пропилоксикоричной кислоты и *пара*-н-пропилоксифенилазопиридина (КК-ФАП), а также димера *пара*-н-пропилоксикоричной кислоты (КК-КК). Рассчитана потенциальная функция внутреннего вращения в комплексе КК-ФАП. Показано, что существование внутреннего вращения относительно линии О-Н...О, в комплексе КК-ФАП, приводит к резкому увеличению амплитуд колебаний его заместителей. Большие амплитуды колебаний комплекса КК-ФАП будут способствовать разупорядоченности ближайшего окружения комплекса и переходу из кристаллической в мезоморфную фазу.

Ключевые слова: геометрическое строение, частоты колебаний, амплитуды колебаний, жидкие кристаллы, квантово-химические расчеты, водородосвязанные комплексы.

The method of DFT/B97D6-311++G** was used for calculations of geometrical parameters, frequencies and vibrational amplitudes of H-complexes: p-n-propyloxycinnamic acid and p-n-propyloxyphenylazopyridine (I), and the dimer of p-n-propyloxycinnamic acid (II). Potential function of internal rotation in the complex I was calculated. It is shown that the existence of internal rotation about the line O-H ... O in the complex I leads to a sharp increase in the vibrational amplitudes of the alkyloxy radicals. Large vibrational amplitudes of the complex I will promote to the disorder of environment of the complex I and to Cr-LC transition.

Keywords: geometric structure, vibrational amplitudes, liquid crystals, quantum chemical calculations, hydrogen bond.

Жидкокристаллические материалы широко применяются в различных областях науки, техники и технологии благодаря своим уникальным свойствам. Химические свойства и фазовое поведение жидкокристаллических (ЖК) систем во многом определяются геометрическим и электронным строением, а также ядерной динамикой молекул, образующих эти системы.

В системах мезоген-немезоген возможно образование Н-комплексов, которое понижает температуру перехода кристалл – мезофаза. Объяснить этот экспериментальный факт можно при рассмотрении структуры и ядерной динамики комплексов.

В данной работе рассмотрены Н-комплексы: *para*-*n*-пропилоксикоричной кислоты и *para*-*n*-пропилоксифенилазопиридина (КК-ФАП, комплекс I), а также димера *para*-*n*-пропилоксикоричной кислоты (КК-КК, комплекс II). Геометрическое строение, частоты колебаний комплексов и потенциальная функция внутреннего вращения в комплексе КК-ФАП рассчитаны методом DFT/B97D6-311++G**. Амплитуды колебаний комплексов вычислены с помощью программы VibMol.

Строение комплексов I и II представлено на рисунке 1.

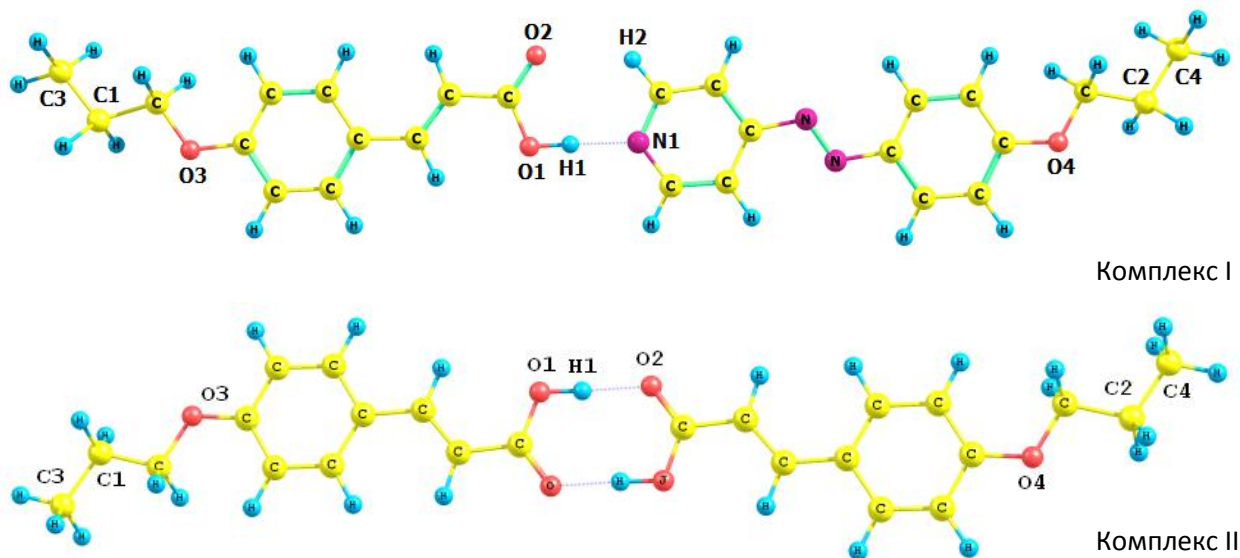


Рисунок 1 - Строение комплекса I и комплекса II

Ядерная динамика комплекса I существенно отличается от ядерной динамики комплекса II.

Так в комплексе I возможно заторможенное внутреннее вращение молекул КК и ФАП относительно линии (H)O1 ...N1, проходящей через донор и акцептор водородной связи. На рисунке 2 показана потенциальная функция рассматриваемого внутреннего вращения. Видно, что барьер вращения не превышает 2 ккал/моль. При температурах, близких к комнатной (тепловая энергия RT=0.6 ккал/моль), диапазон изменений торсионного угла $\varphi(\text{O-H}\dots\text{N-C})$ составляет $\pm 30^\circ$, который растет с ростом температуры.

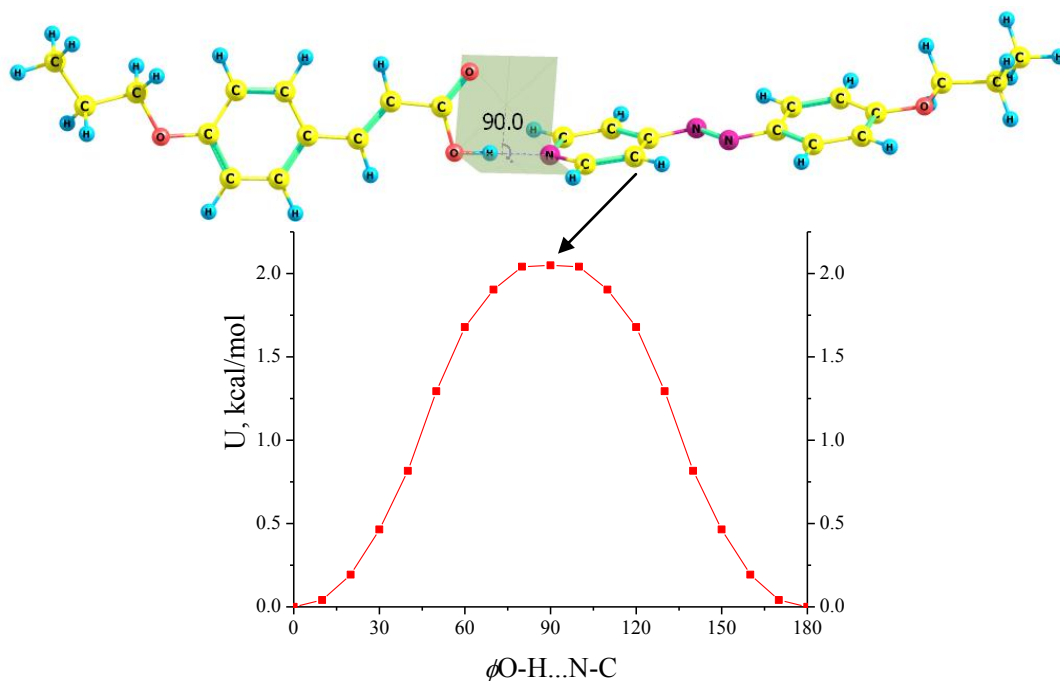


Рисунок 2 - Потенциальная функция внутреннего вращения молекул КК и ФАП относительно линии (H)O1...N1, проходящей через донор и акцептор водородной связи в комплексе I

В то же время в димере коричной кислоты, имеющий плоское строение остова, мономеры в котором связаны двумя водородными связями, подобный вид движения отсутствует. Поскольку внутреннее вращение двух мономерных фрагментов относительно линии O1-N1...O2 будет приводить к разрыву второй водородной связи и существенному увеличению энергии системы.

В таблице приведены рассчитанные амплитуды колебаний выбранных пар атомов в H-комплексе I и димере кислоты II при различных температурах. Выбранный интервал температур является обычным для переходов Cr→LC→I из кристаллической в изотропную фазу.

Видно, что амплитуды колебаний O-H и H...O в димере кислоты II больше, чем O-H и H...N в комплексе I, что может свидетельствовать о более прочной водородной связи в последнем. Однако амплитуды колебаний O3...O4 и C1...C2 в димере кислоты II оказываются ниже чем в комплексе I, более того амплитуда колебания O2...H2 также, как и амплитуда C3...C4, оказываются чрезвычайно высокими за счет рассмотренного выше внутреннего вращения вокруг линии (H)O1...N1 в комплексе I, которое отсутствует в комплексе II.

Таким образом, существование внутреннего вращения, рассмотренного в комплексе I, приводит к резкому увеличению амплитуд колебаний его заместителей.

Таблица 1 - Амплитуды колебаний (Å) пар атомов в двух комплексах при разных температурах

Пары атомов	r (Å)	Амплитуды			
		T=250 К	T=300 К	T=350 К	T=400 К
Комплекс I					
O1-N1	1.02	0.0795	0.0795	0.0795	0.0795
N1...N1	1.70	0.1347	0.1415	0.1482	0.1548
O2...N2	2.41	1.2571	1.2817	1.3098	1.3360
O3...O4	21.65	0.1790	0.1971	0.2146	0.2316
C1...C2	26.13	0.5009	0.5180	0.5366	0.5547
C3...C4	27.87	1.2400	1.2739	1.3112	1.3469
Комплекс II					
O1-N1	1.01	0.0844	0.0848	0.0853	0.0869
N1...O2	1.64	0.1385	0.1455	0.1525	0.1600
O3...O4	19.87	0.1580	0.1705	0.1828	0.1952
C1...C2	24.31	0.1896	0.2058	0.2218	0.2379
C3...C4	26.22	0.2709	0.2961	0.3206	0.3446

С ростом температуры происходит плавный рост всех амплитуд колебаний. Таблица 1 показывает существенно разный характер ядерной динамики в комплексе I и в димере II. В системе состава 1:1 большие амплитуды колебаний комплекса I будут способствовать разупорядоченности ближайшего окружения комплекса I и переходу Cr-LC. В системе состоящей только из молекул КК, в которой образуются комплексы II, имеющие значительно меньшие амплитуды колебаний, ближний порядок сохраняется и при более высоких температурах. Это может служить объяснением экспериментального факта о понижении температуры перехода кристалл-мезофаза при увеличении концентрации ФАП (до 50 мол.%) в системе КК-ФАП.

УДК 544.16

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ПРОТОНОДОНОРНЫХ СВОЙСТВ МЕТА-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЛСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ И ВОДНОЙ СРЕДЕ

Е.А. Лапыкина, С.Н. Иванов, А.В. Игнатова

Ивановский государственный университет

E-mail: ealapikina@yandex.ru

Методом ВЗLYP/сс-pVTZ рассчитаны энтальпия $\Delta_r H^0_{298}$ и энергия Гиббса $\Delta_r G^0_{298}$ депротонирования газообразной *мета*-бензолдисульфоновой кислоты (1,3-БДСК). Для наиболее устойчивого конформера 1,3-БДСК значения $\Delta_r H^0_{298}$ и $\Delta_r G^0_{298}$ оказались близки к рассчитанным ранее значениям для 1,3-НитробСК. Приведено объяснение повышенной кислотности в водных растворах 1,3-БДСК по сравнению с кислотностью *мета*-нитрозамещенного соединения.

Ключевые слова: бензолсульфоновые кислоты, энергия депротонирования, конформеры, кислотность, квантово-химические расчеты.

The enthalpy $\Delta_r H^0_{298}$ and Gibbs deprotonation energy $\Delta_r G^0_{298}$ of gaseous *meta*-benzenedisulfonic acid (1,3-BDSA) were calculated by B3LYP/cc-PVTZ. Values $\Delta_r H^0_{298}$ and $\Delta_r G^0_{298}$ for the most stable conformer 1,3-BDSK were close to the values previously calculated for 1,3-NitroBSK. An explanation hyperacidity 1,3-BDSK in aqueous solutions in comparison with acidity *meta*-nitro compound.

Keywords: benzenesulfonic acids, deprotonation energy, conformers, acidity, quantum chemistry.

Проблема депротонирования ароматических соединений находится в центре внимания исследователей, стремящихся выявить соединения со сверхкислыми свойствами. К таким соединениям относятся ароматические сульфоновые кислоты, широко используемые как кислотные катализаторы и имеющие перспективу в технологии создания протонообменных полимерных мембран в химических источниках тока [1]. В соответствии с принятой шкалой «molecular acidity» [2] эти соединения должны обладать энергией Гиббса газофазного депротонирования $\Delta_r G^0_{298} < 300$ ккал/моль.

Процесс газофазного депротонирования соединения $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ сопровождается изменением энтальпии $\Delta_r H^0_{298}$ и энергии Гиббса $\Delta_r G^0_{298}$. Анализ изменений этих величин позволяет выявить эффекты влияния функциональных групп на протонодонорную способность. Последняя в газовой фазе обусловлена двумя факторами: степенью делокализации отрицательного заряда в анионе A^- и возможностью образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС). При отсутствии ВВС главным фактором становится первый.

В литературе обсуждаются проблемы газофазного депротонирования нитрозамещенных бензолсульфоновой кислоты, бензойных кислот и фенолов [3]. Особое внимание уделяется рассмотрению соединений, при депротонировании которых возникающие анионы отличаются высокой способностью к делокализации отрицательного заряда. Такой особенностью обладают ароматические соединения, содержащие в бензольном кольце типичные электроноакцепторные заместители: NO_2 и SO_3H . Так, например, молекулы *meta*-бензолдисульфоновой кислоты (1,3-БДСК) обладают повышенной протонодонорной способностью, кислотность водных растворов которой значительно превосходит соответствующие величины для серной кислоты при равных молярностях [4]. Это соединение можно отнести к разряду перспективных протонодоноров, поэтому особый интерес представляют сведения о его структуре, и термодинамических характеристиках депротонирования.

Настоящая работа посвящена оценке величин $\Delta_r H^0_{298}$ и $\Delta_r G^0_{298}$ депротонирования сульфогруппы газообразного 1,3-БДСК и их сравнению с соответствующими значениями, полученными для *meta*-нитрозамещенной БСК. Работа продолжает цикл исследований геометрического, электронного строения и

конформационных свойств свободных молекул замещенных ароматических сульфопроизводных [5].

Параметры молекул рассчитывали методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ, пакет Gaussian 03. При расчетах выполнялась полная оптимизация геометрических параметров нейтральной и депротонированной форм кислоты [3].

Свободная молекула 1,3-БДСК имеет шесть конформеров, образующихся в результате вращения группы -ОН вокруг связи S-O и группы -SO₃H вокруг связи C_{ph}-S. В энергетически выгодном конформере связи S-OH группы -SO₃H ортогонально располагаются над и под плоскостью бензольного кольца, а атомы водорода сульфогрупп направлены взаимно друг к другу (рис. 1а).

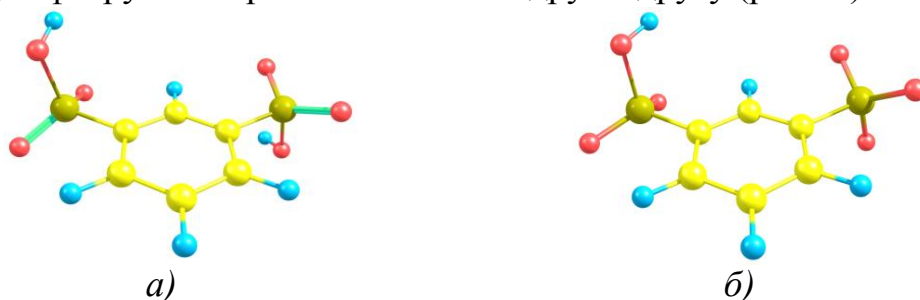


Рисунок 1 - Наиболее энергетически выгодные конформеры: а) молекулы 1,3- БДСК; б) аниона

Конформеры по энергии отличаются не более чем на 0.9 ккал/моль. В газовой фазе каждый из конформеров 1,3-БДСК способен к отщеплению одного или последовательно двух протонов. При отщеплении одного протона образуется анион в виде четырех конформеров с разницей в энергии < 1.3 ккал/моль. Наиболее энергетически выгодные конформеры анионов, также как и молекулярные структуры характеризуются ортогональным расположением связи S-O над и под плоскостью бензольного кольца (рис. 1б).

Энтальпия и энергия Гиббса газофазного депротонирования является разностью соответствующих энергий нейтральной и депротонированной форм кислоты и были рассчитаны по следующим формулам:

$$\Delta_r H_{298}^0 = H_{A,298}^0 - H_{AH,298}^0 + 1.48, \text{ ккал/моль} \quad (1)$$

$$\Delta_r G_{298}^0 = G_{A,298}^0 - G_{AH,298}^0 - 6.27, \text{ ккал/моль} \quad (2)$$

Расчетные значения $\Delta_r H_{298}^0$ для 1,3-БДСК практически совпали с соответствующими значениями для 1,3-нитробСК [3], полученными по результатам расчетов тем же методом: $\Delta_r H_{298}^0(1,3\text{-БДСК}) = 310.5$ ккал/моль, $\Delta_r H_{298}^0(1,3\text{-НБСК}) = 310.9$ ккал/моль; $\Delta_r G_{298}^0(1,3\text{-БДСК}) = 303.2$ ккал/моль, $\Delta_r G_{298}^0(1,3\text{-НБСК}) = 303.3$ ккал/моль.

1,3-БДСК и 1,3-НБСК - бифункциональные соединения. Однако кислотность первой в водных растворах оказывается значительно сильнее нитрозамещенной БСК и даже серной кислоты при одинаковых молярностях [6]. Электроакцепторные свойства заместителей -NO₂ и -SO₂CH₃ близки (их сигма константы равны соответственно 0.71 и 0.68) и поэтому не могут являться причиной такого порядка кислотности веществ. По-видимому, проводимость элек-

тронных эффектов мостика $-\text{SO}_2\text{-Ar-SO}_2-$ для *мета*-сульфогрупп в 1,3-БДСК невелика, а сами сульфогруппы подвержены независимой диссоциации.

Таким образом, термодинамические параметры депротонирования не являются индикатором повышенной кислотности 1,3-БДСК, а ее главной причиной оказывается статистический фактор. Безусловно, важным моментом является также возможность образования мостика из Н-связей, облегчающего диссоциацию сульфогрупп и представляющего собой часть внешней гидратной оболочки молекулы 1,3-БДСК и образующихся протонов. Последние находятся в избытке воды в виде гексагидратов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ (или $\text{H}_{13}\text{O}_6^+$) [6].

Литература:

1. Зюбина Т.С., Шмыглева Л.В., Писарев Р.В., Зюбин А.С., Писарева А.В., Добровольский Ю.А. // Изв. АН. Серия химич. 2014. N. 8. С. 1765.
2. Koppel I.A., Taft R.W. et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. N. 7. P. 3047.
3. Иванов С. Н., Гиричева Н. И., Нуркевич Т. В., Федоров М. С. // Журн. Физ. химии. 2014. Т. 88. N. 4. С. 647.
4. Попкова И.А., Козлов В.А. // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. N. 2. С. 29-33.
5. Giricheva N.I., Girichev G.V., Medvedeva Y.S. et al. // Struct. Chem. 2012. V. 23. № 3. P. 895. Иванов С.Н., Гиричева Н.И., Федоров М.С. и др. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 4. С. 626.
6. Stoyanov E.S., Stoyanova I.V., Reed C.A. // Chem. Sci., 2011. Vol. 2. P. 462.

УДК 544.18

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В Н-КОМПЛЕКСАХ *n*-Н-АЛКИЛОКСИБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЁ ПИРИДИНОВОГО ЭФИРА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДЫ АКЦЕПТОРА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ И ДЛИНЫ РАДИКАЛА $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

Д.В. Короткова, Е.А. Лапыкина, Н.И. Гиричева

Ивановский государственный университет

E-mail: darya.korotkova.94@mail.ru

Межмолекулярные взаимодействия при образовании комплексов за счет водородных связей играют важную роль в формировании соединений, обладающих мезогенными свойствами. При наличии в одной из молекул, образующих Н-комплекс, нескольких акцепторов водородной связи (ВС), возникает вопрос о наиболее устойчивом и энергетически выгодном молекулярном Н-комплексе.

В данной работе рассмотрено строение и характеристики водородных связей возможных Н-комплексов в системе “*n*-н-алкилоксибензойная кислота (кислота) - пиридиновый эфир *n*-н-алкилоксибензойной кислоты (эфир)” ($-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$, где $n=3,7$). Для моделирования Н-комплексов выбраны разные атомы – доноры ВС в молекуле эфира. При этом предполагалось, что радикалы $-\text{O}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ имеют наиболее энергетически выгодную плоскую «зигзаг-

конформацию» углеродного остова с $\varphi(\text{CCOC}_1)=0^\circ$ и остальными торсионными углами, равными 180° , что было доказано предварительными расчетами (рис.1).

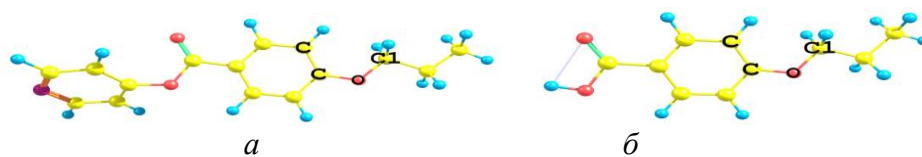


Рисунок 1 - Наиболее энергетически выгодные конформеры молекулы эфира (а) и кислоты (б)

Квантово-химические расчеты выполнены в программе Gaussian03 методом DFT/B97D/6-311^{++G**}, так как он учитывает дисперсионное взаимодействие, что важно при теоретических исследованиях рассматриваемых объектов. Для всех изученных структур частоты колебаний являются действительными.

На рисунке 2 показано строение четырех возможных Н-комплексов, в которых реализуются два типа водородных связей O-H...N и O-H...O. Отметим, что первый и второй молекулярные комплексы имеют плоское строение синтона с водородными связями.

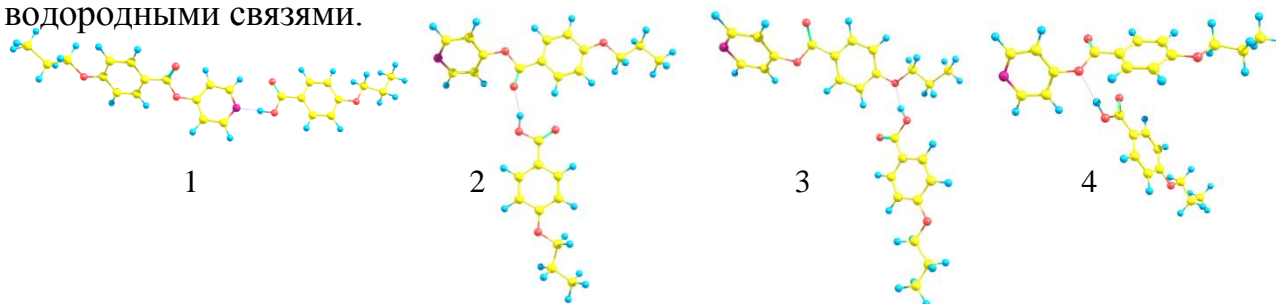


Рисунок 2 - Строение комплексов эфира и кислоты

Прочность межмолекулярной водородной связи в мезогенных комплексах в значительной степени влияет на термостабильность и интервал существования мезофазы. Для оценки силы межмолекулярных водородных связей в рассматриваемых Н-комплексах было выполнено сравнение их геометрических характеристик (таблица 1).

Таблица 1 - Характеристики, определяющие силу водородной связи в Н-комплексах

Номер комплекса	1	2	3	4
Определяемые геометрические характеристики	-O-H...N	-O-H...O	-O-H...O	-O-H...O
$\Delta r(\text{O-H})^*$, Å	0.046	0.013	0.012	0.010
$r(\text{H}\cdots\text{X})^{**}$, Å	1.697	1.848	1.866	1.897
$r_{\text{ВdB}}(\text{H}) + r_{\text{ВdB}}(\text{X})$	2.5	2.4	2.4	2.4
$r(\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}), \text{Å}$	2.588	2.292	2.387	-
$\nu(\text{O-H}), \text{cm}^{-1}$	2812,5	3452,0	3446,3	3491,6
$\langle \text{OHO}, \circ \rangle (\langle \text{NHO}, \circ \rangle)$	178	164	166	178

* $\Delta r(\text{O-H}) = r(\text{O-H})$ комплекса - $r(\text{O-H})$ кислоты, где $r(\text{O-H})$ кислоты = 0.971 Å, ** X(донор ВС) = N, O

Сила водородной связи увеличивается с увеличением расстояния O-H в карбоксильной группе в H-комплексах по сравнению с индивидуальной кислотой, из таблицы видно, что $\Delta r(\text{O-H})$ уменьшается при переходе от первого комплекса к четвертому.

Прочность водородной связи тем больше, чем больше разность между суммой ван-дер-ваальсовых радиусов атомов H и X и расстоянием $r(\text{H}\cdots\text{X})$, видно, что максимальное значение имеет комплекс с первым типом водородной связи O-H \cdots N. Чем длиннее связь O-H, тем прочнее водородная связь, и тем больше смещается полоса валентного колебания O-H в ИК-спектре в сторону более низких частот (таблица 1).

В изучаемых комплексах, за исключением четвертого, наряду с водородной связью реализуется взаимодействие неподеленной пары кислорода (=O) карбоксильной группы кислоты с атомом водорода пиридинового фрагмента эфира (комплекс 1) или атомом водорода фенильного фрагмента эфира (комплекс 2, 3). Это взаимодействие является стабилизирующим и понижает энергию H-комплексов.

Отметим, что комплекс 1 с типом связи O-H \cdots N энергетически выгоднее комплексов со вторым типом связи O-H \cdots O, более чем на 4 ккал/моль.

Таким образом, вероятность проявления мезогенных свойств первым молекулярным комплексом (и энергетически, и геометрически (линейное строение)) будет выше, чем другими H-комплексами.

Для H-комплекса 1 рассчитана энергия межмолекулярного взаимодействия $E_{\text{ММВ}} = E_{\text{комп}} - E_{\text{кислоты}}(\text{SP}) - E_{\text{эфира}}(\text{SP})$, где $E_{\text{n}}(\text{SP})$ – полная электронная энергия кислоты и эфира с их геометрией в H-комплексе. Величина $E_{\text{ММВ}}$ составила -14.5 ккал/моль, которая свидетельствует о прочности данного H-комплекса.

Изменение длины углеводородного радикала от R=–O-C₃H₇ до R=–O-C₇H₁₅ не приводит к изменению прочности H-комплекса, но увеличивает его геометрическую анизотропию, что увеличивает вероятность существования мезофаз.

УДК 543.544:547:51-7

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ НА КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ

¹Л.Г. Бабаева, ²Х.С. Хибиев

¹Дагестанский государственный университет

²Экспертно-исследовательский отдел (г. Махачкала) ЭКС-филиала ЦЭКТУ г. Пятигорск

E-mail: chidirlas@mail.ru

Выполнен расчет (DFT/B97D/6-311⁺⁺G^{**}) возможных H-комплексов *n*-алкилоксибензойной кислоты и пиридинового эфира *n*-алкилоксибензойной кислоты с разной природой акцептора водородной связи в эфире. Определена структура четырех вероятных H-комплексов. Показано, что наибольшую вероятность проявлять мезогенные свойства имеет комплекс 1, в котором образуются

прочная водородная связь $O-H\cdots N$ и возникает дополнительное взаимодействие $C=O\cdots H-Ph$. Данный комплекс является наиболее устойчивым и имеющим близкое к линейному строение. Оценена энергия межмолекулярного взаимодействия в комплексе 1. Длина углеводородного радикала C_nH_{2n+1} не влияет на энергию межмолекулярного взаимодействия.

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, H-комплексы, водородная связь, мезогенные свойства, пиридиновый эфир *n*-*n*-алклоксибензойной кислоты, *n*-*n*-алкилоксибензойная кислота.

At this article the calculations (DFT/B97D/6-311++G**) of possible H-complexes of *p*-*n*-alkyloxybenzoic acid and the pyridine ester of *p*-*n*-alkyloxybenzoic acid with different acceptor nature of the hydrogen bond in the ester were performed. The structure of the four possible H-complexes was defined. It is shown that complex 1 have the highest chances to show mesogenic properties, in this complex strong hydrogen bond $O-H\cdots N$ forms and there is an additional interaction of the $C=O\cdots H-Ph$ type. The complex 1 is the most stable and closest to a linear structure. The energy of intermolecular interactions in complex 1 was estimated. The length of the radical C_nH_{2n+1} does not affect at the energy of intermolecular interaction.

Keywords: quantum chemistry, H-complexes, hydrogen bond, mesogenic properties, pyridine ester of *p*-*n*-alkyloxybenzoic acid, *p*-*n*-alkyloxybenzoic acid.

В результате изучения углеводородного состава ряда алканов двух фракций нефти: керосина и мазута методом газожидкостной хроматографии, были определены некоторые физико-химические характеристики и рассчитаны параметры ряда корреляционных уравнений [1, 2].

Цель данной работы – сопоставить полученные данные и установить влияние температурного режима хроматографирования этих фракций на точность корреляционных уравнений.

В качестве объектов исследования были выбраны две нефтяные фракции: топочный мазут марки М-100 и керосин, выработанные на нефтяном заводе г. Избербаш.

ГЖХ – анализ проводили в лаборатории экспертно-исследовательского отдела центрального экспертно - криминалистического таможенного управления на хроматографическом комплексе «Кристалл 5000.1».

Управление работой хроматографа «Кристалл 5000.1» и обработку хроматограмм выполняли на компьютере при помощи программного комплекса «Аналитик 2.6.» Зависимость между характеристиками удерживания и свойствами компонентов исследуемых фракций строили при помощи программы «Microsoft Office Excel».

Определение физико-химических характеристик проводилось в изотермическом режиме хроматографической колонки.

В качестве стандартных компонентов взяты два соединения: пристан и фитан. Расчеты проводили по фитану.

В работе использовали метод регрессивного анализа [3, 4] и рассчитали корреляции вида:

$$y = a + b \cdot 1000/T_R,$$

где $y = \lg K, \lg V_R$ и $\lg V_g$; a и b – параметры корреляций.

В качестве примера параметры корреляционных уравнений для коэффициента распределения (K) двух фракций даны в таблицах 1 и 2:

Из данных таблиц видно, что значения коэффициентов корреляции для алканов нормального строения в двух фракциях керосина и мазута близки. Для другой характеристики удельного удерживаемого объема (V_g) точность корреляций для керосина существенно ниже ($<0,9$). Причиной такого различия может быть не только более низкая температура колонки ($<200^0$ C), но и учет при расчете удельного удерживаемого объема абсолютной температуры хроматографической колонки.

Таблица 1

№ пика	n-число	$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$	r	S
1	9	3.006+0.033	0,0788±0,014	0,966	0,002
2	10	2,992+0,017	0,112+0,039	0,976	0,002
3	11	2,583 + 0,155	0,326 ± 0,068	0,957	0,009
4	12	2,258±0,320	0,500 ± 0,141	0,926	0,020
5	13	2,007 ± 0,463	0,641 ± 0,204	0,907	0,029
6	14	1,869 ± 0,0558	1,728 ± 0,247	0,996	0,035
7	15	-0,170+0,378	1,681 ± 0,167	0,990	0,024
8	16	-0,250 ± 0,079	1,733 ± 0,123	0,994	0,017
9	17	-0,299 ± 0,437	1,770 ± 0,193	0,988	0,027
10	18	0,067 ± 0,523	1,614 ± 0,231	0,979	0,033
11	19	0,112 ± 0,319	1,611 ± 0,141	0,992	0,020
12	20	0,182 ± 0,474	1,500±0,209	0,983	0,030

Таблица 2

№ пика	n - число уг.ат.	$a \pm a$	$b \pm b \cdot 10^{-2}$	r	S
1.	9	2,530 ± 0,127	0,130 ± 0,065	0,903	0,010
2.	10	2,716 ± 0,098	0,105 ± 0,051	0,895	0,008
3.	11	2,826 ± 0,079	0,106 ± 0,041	0,933	0,006
4.	12	2,920 ± 0,079	0,106 ± 0,041	0,935	0,006
5.	13	2,996 ± 0,079	0,107 ± 0,041	0,928	0,006
6.	14	3,070 ± 0,008	0,102 ± 0,043	0,927	0,006
7.	15	3.123 ± 0,008	0,102 ± 0,043	0,923	0,006
8.	16	3,159 ± 0,092	1,101 ± 0,048	0,908	0,007

9.	17	$3,193 \pm 0,086$	$0,097 \pm 0,044$	0,910	0,007
10.	пристан	$3,453 \pm 0,718$	$0,498 \pm 0,372$	0,801	0,005
11.	18	$3,212 \pm 0,086$	$0,097 \pm 0,044$	0,912	0,007
12.	фитан	$3,214 \pm 0,862$	$0,097 \pm 0,044$	0,905	0,007
13.	19	$3,220 \pm 0,092$	$0,101 \pm 0,479$	0,909	0,007
14.	20	$3,250 \pm 0,079$	$0,093 \pm 0,041$	0,910	0,006

В связи с этим, в дальнейших исследованиях для повышения коэффициента корреляции следует увеличить температуру колонки. Только тогда уравнения с высокими значениями $r > 0,99$ можно будет рекомендовать для практического использования.

Литература:

1. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Магомедова П.Ш. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава ряда алканов от физико - химических характеристик керосиновой фракции. Материалы рег. конф. «Актуальные проблемы химической науки и образования». Махачкала, 2016. С.90-92.
2. Бабаева Л.Г., Хибиев Х.С., Магомедова М.Р. Исследование корреляционной зависимости углеводородного состава от физико – химических характеристик остаточных фракций нефти. Материалы II межд. конф. «Актуальные вопросы современных математических и естественных наук». г. Екатеринбург, 2015, С.37-42.
3. Вяхирев Д. А., Шушунова А.Ф. Руководство по газовой хроматографии М.: Высшая школа, 1975, 279 с.
4. Горский В.Г., Зейналов М.З. Физико–химические и математические основы феноменологической кинетики сложных реакций. Махачкала: ИПЦ. ДГУ, 1997, 292 с.

УДК 541.135:537.52:241.128.7

ДИНАМИКА РЕЛАКСАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ

**О.М. Шабанов, У.Г. Магомедбеков, Ф.О. Исмаилова, Д.Г. Максумова,
А.А. Искакова, А.О. Магомедова, Л.А. Казиева, С.И. Сулейманов**

Дагестанский государственный университет

E-mail: shabanov-osman@rambler.ru

Установлено, что расплавленные хлоридные электролиты получения поливалентных металлов под действием высоковольтных микросекундных импульсов переходят в продолжительное неравновесное состояние со значительно возросшей электропроводностью. Обработкой динамики релаксации определены размерности фазового пространства и аттрактора.

Ключевые слова: расплавленные электролиты, электропроводность, высоковольтные импульсы, активация, релаксация.

It is established that the molten chloride electrolytes of polyvalent metals recovery under the influence of high-voltage microsecond pulses pass into a long non-equilibrium state with significantly increased conductivity. By treatment of the relaxation dynamics the dimensions of the phase space and of the attractor are been determined.

Keywords: Molten electrolytes, electrical conductivity, high-voltage pulses, activation, relaxation.

Введение

Большая часть элементов периодической системы являются активными металлами. Химические и электрохимические технологии их получения связаны с использованием расплавленных галогенидных, чаще хлоридных, электролитов. При получении магния, редкоземельных (РЗМ) и других активных металлов электрохимическим методом энергетическая эффективность технологии при данной температуре определяется, в основном, электропроводностью расплавленных электролитов (омические потери) и потенциалами разложения хлоридов металлов (Фарадея потери). Состав электролита подбирается таким, чтобы он имел высокую проводимость и оптимальные значения других физико-химических свойств. Эти расплавленные электролиты структурированы (ассоциированы): в них обнаруживаются долгоживущие комплексные ионы или кластеры, что увеличивает омические потери и повышают потенциалы разложения хлоридов извлекаемых металлов [1]. Если при данной температуре структуру этих расплавов упростить путем стимулированной диссоциации комплексных образований, то можно ожидать существенную интенсификацию электрохимических технологий.

Известно, что зависимость электропроводности растворов электролитов от напряженности электрического поля (НЭП) с достижением предельных высоковольтных значений (совпадающих со значениями при предельном разбавлении) наблюдаемая в эффекте Вина, послужила экспериментальным подтверждением теории Дебая-Хюккеля-Онзагера. Эффект Вина нашел широкое применение как метод физико-химического исследования растворов. До семидесятых годов XX - века в литературе не было понятия и значений предельных электропроводностей расплавленных солей и их ионов. Химики и физики ДГУ впервые установили эту зависимость для расплавленных индивидуальных галогенидов щелочных металлов (ЩМ), их смесей, хлоридов поливалентных металлов и их смесей с хлоридами ЩМ. Метод исследования и значительная часть этих результатов приведены в монографии [2], отдельные образцы включены в учебник по электрохимии [3]. Исследование зависимости электропроводности электролитов от НЭП можно проводить лишь в режиме кратковременных электрических импульсов высокой напряженности во избежание перегрева электро-

лита и изменения ионной природы проводимости. Эта зависимость устанавливается на основе анализа осциллограмм тока и напряжения в продолжение микросекундных электрических импульсов с применением импульсного запоминающего осциллографа, например, АСК-6.

В этих экспериментах мы обнаружили, что после завершения воздействия импульсов (ВИ) низковольтная электропроводность электролитов, измеряемая обычным мостом переменного тока, оказывается возросшей. Это означает, что в них наблюдается эффект “памяти”, они переходят в неравновесное состояние с модифицированной структурой и возросшей электропроводностью. В неравновесном состоянии электролитов наблюдаются продолжительные релаксационные процессы, направленные к восстановлению равновесных структуры и параметров физико-химических свойств. В настоящем сообщении приводятся некоторые экспериментальные закономерности активации и динамики релаксации расплавленных хлоридных электролитов магния, алюминия и РЗМ в неравновесном состоянии.

Активация расплавленных электролитов и их релаксация в неравновесном состоянии

Степень активации электролита определяется как относительное изменение его электропроводности $\Delta\chi/\chi(0) = [\chi(U) - \chi(0)]/\chi(0)$, где $\chi(0)$ - исходная низковольтная электропроводность (до воздействия ВИ), $\chi(U)$ - низковольтная электропроводность сразу после завершения воздействия активирующего ВИ с амплитудой напряжения U . При постоянной температуре степень активации электропроводности пропорциональна амплитуде напряжения, U , активирующих импульсов и их количеству в серии с данной амплитудой напряжения. Для примера на рис. 1 приведена зависимость $\Delta\chi/\chi(0)$ расплава $KCl - MgCl_2$ (26,38 мол%) при 1086 К от амплитуды напряжения при воздействии на него одним импульсом (кривая 1) и серией из 10 импульсов (кривая 2). На рис. 2 представлена зависимость $\Delta\chi/\chi(0)$ этого же расплава от количества активирующих импульсов с фиксированными амплитудами напряжения 3 и 5 кВ.

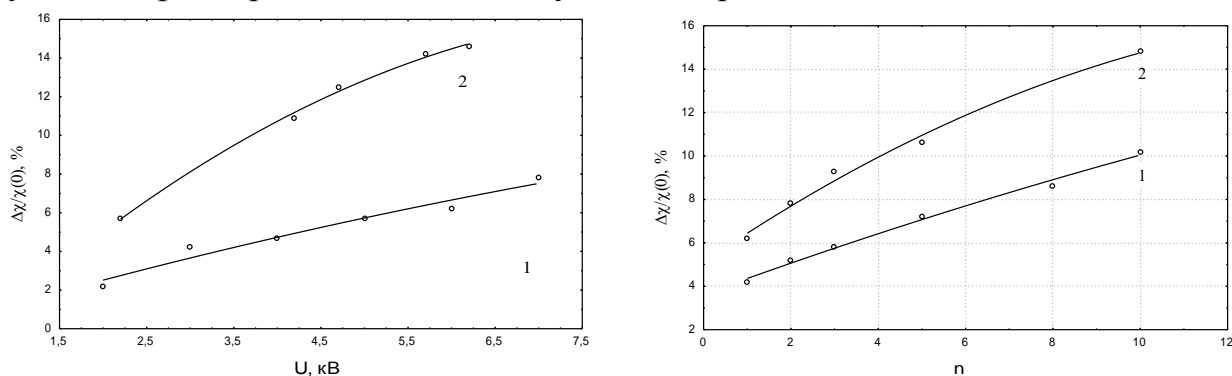


Рисунок 1 - Зависимость степени активации электропроводности расплава $KCl-MgCl_2$ (26,38 мол%) при 1086К а) от амплитуды напряжения 1) при 1 импульсе и 2) при 10 активирующих импульсах в серии; б) от количества импульсов с амплитудой 3 кВ (кривая 1) и 5 кВ (кривая 2)

Как видно из этих рисунков, степень активации электропроводности возрастает как с ростом амплитуды напряжения, так с увеличением количества активирующих импульсов. Обе эти зависимости проявляют тенденцию к “насыщению” и при больших напряжениях и количестве активирующих импульсов степень активации электропроводности достигает величин порядка 25%.

Аналогичные закономерности получены для расплавленных электролитов $KAlCl_4$, $LaCl_3 - KCl$, $CeCl_3 - KCl$, $NdCl_3 - KCl$. На рис.2 приведены графики зависимости степени активации расплавленных $LaCl_3 - 0,6KCl$ и $NdCl_3 - 0,2KCl$.

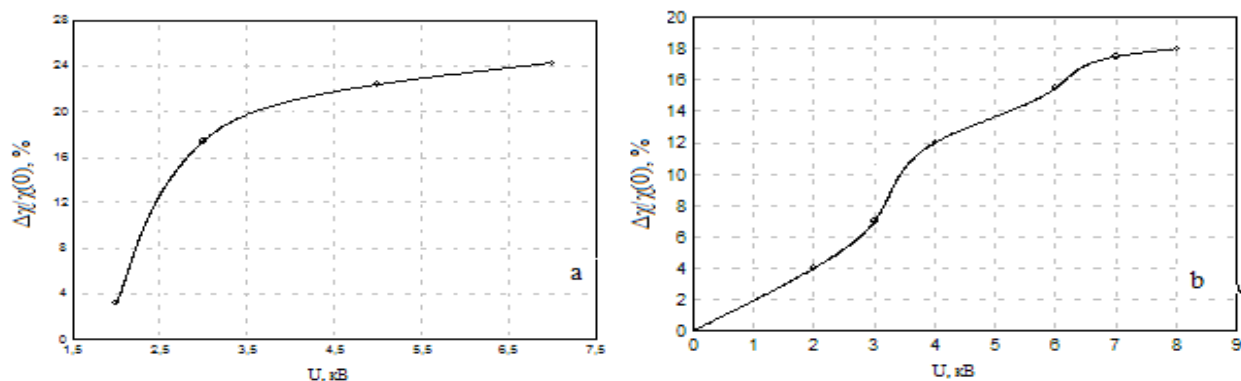


Рисунок 2 - Зависимость степени активации электропроводности расплавленных смесей $LaCl_3 - 0,6KCl$ (a) и $NdCl_3 - 0,2KCl$ (b) от амплитуды напряжения одного импульса

Значения степени активации $\Delta\chi/\chi(0)$ на рис. 1 и рис. 2 относятся к времени $t=0$, т.е. сразу после завершения импульса, и электропроводность измеряется мостом переменного тока. Очевидно, что, если ВИ в среде расплавленного электролита приводят к возрастанию его электропроводности, то, как следствие этого, могут определенным образом изменяться вольтамперные параметры его электролиза. Действительно, в наших экспериментах установлено, что после ВИ - активации расплавленного электролита сила тока электролиза скачком возрастает примерно в той же степени, что и его электропроводность. Ниже приведены данные, свидетельствующие об изменении силы тока электролиза расплава $NaCl (28,0) - KCl (44,0) - CaCl_2 (3,0) - MgCl_2 (25,0 \text{ мол}\%)$ при 873 К в зависимости от количества активирующих импульсов с амплитудой напряжения 5 кВ при фиксированном напряжении электролиза 3,0 В:

n	5	10	15	20	30
$\Delta I / I_0, \%$	7,2	11,8	15,0	18,4	22,8

На рис. 3 приведены вольтамперные зависимости электролиза электролитов магния и церия. Определенные из этих графиков значения потенциалов разложения $MgCl_2$ и $CeCl_3$ в этих расплавах равны 2,73 В и 2,12 В, соответственно, в хорошем согласии с литературными данными. При установившемся электролизе при напряжении 3,0 В в расплаве $MgCl_2 - NaCl - KCl$ и при 3,5 В расплаве $CeCl_3 - NaCl - KCl$ сила тока равнялась 0,25 А и 0,032 А. После воздействия активирующих ВИ с амплитудой 6 кВ сила тока оказывается возросшей на 17% и

25%, соответственно, при сохранении исходных напряжений на электролизных ячейках. Очевидно, потенциалы разложения $MgCl_2$ и $CeCl_3$ в активированных электролитах становятся меньше, чем в невозмущенных электролитах. Определенный экстраполяцией прямолинейных участков $I-U$ - кривой электролиза расплава $AlCl_3 - NaCl - KCl$ до оси напряжения значение потенциала разложения трихлорида алюминия в невозмущенном электролите получено равным 2,06 В. Напряжение разложения $AlCl_3$ в неравновесном электролите снизилось до 1,65В.

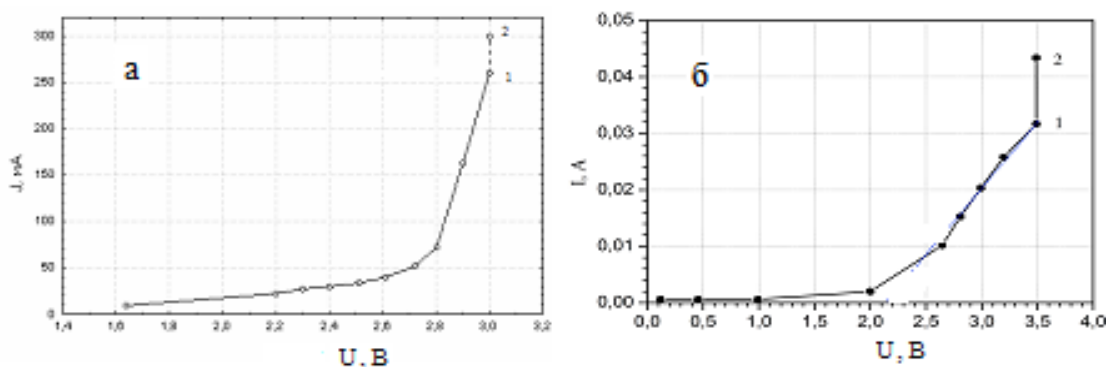


Рисунок 3 - I-U кривые электролиза расплавов
 а) $MgCl_2-NaCl-KCl$ при 1063 К и б) $CeCl_3-NaCl-KCl$ при 933 К

После активации электролита электропроводность и сила тока электролиза неравновесного расплава снижаются и стремятся к исходным значениям в продолжение десятка минут. Динамику релаксации активированных расплавов удобно представлять по изменению их электропроводности во времени: $\Delta\chi/\chi(0) = [\chi(t) - \chi(0)]/\chi(0)$, где $\chi(t)$ - низковольтная электропроводность расплава в момент t после завершения воздействия ВИ. На рис.4 приведены кривые релаксации расплава $MgCl_2-KCl$, активированными единичным импульсом и тремя импульсами с одинаковой амплитудой напряжения. Как видно из рис.4, при увеличении количества активирующих импульсов ступенчатый характер динамики релаксации переходит в колебательную динамику.

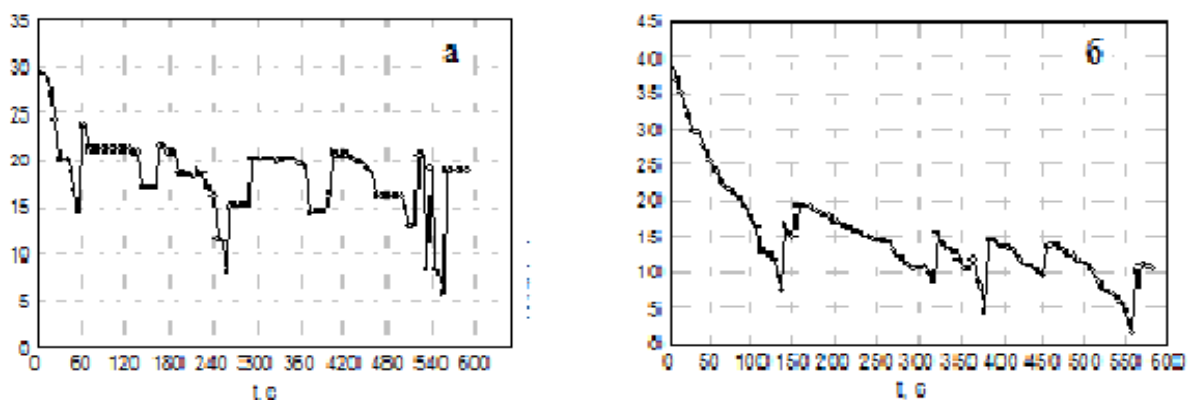


Рисунок 4 - Кривые релаксации расплава $MgCl_2(0,2) - KCl$, активированного
 1 импульсом с амплитудой напряжения 8,5 кВ (а) и активированного
 3 импульсами с амплитудой напряжения 8,5 кВ (б) при 710⁰С.

Аналогические изменения в динамике релаксации неравновесных расплавов наблюдаются и при повышении амплитуды напряжения ВИ при одинаковом их числе, и с повышением их амплитуд напряжения. На рис. 5. приведены кривые релаксации активированных расплавов $\text{LaCl}_3\text{-}0.6\text{KCl}$ и $\text{NdCl}_3\text{-}0.2\text{KCl}$.

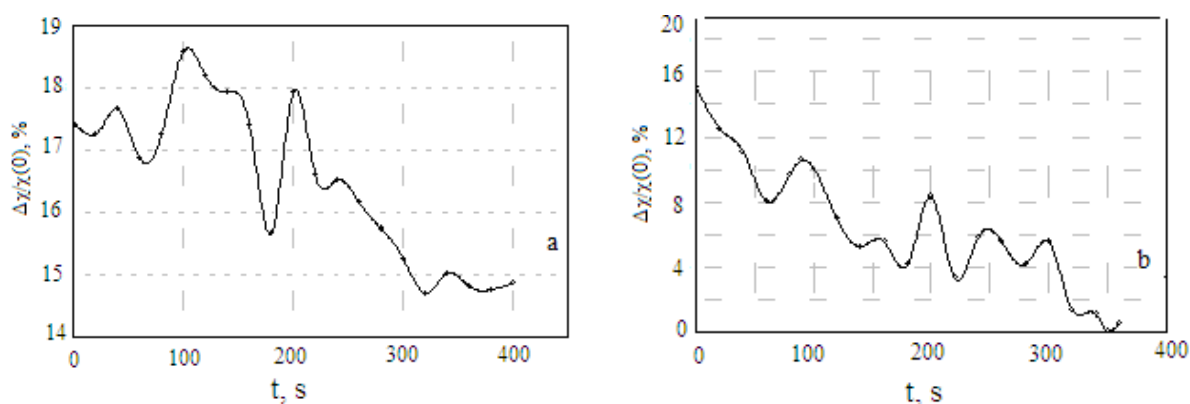


Рисунок 5 - Изменение $\Delta\chi/\chi(0)$ во времени для неравновесных расплавленных электролитов, $\text{LaCl}_3 - 0,6\text{KCl}$ (a) и $\text{NdCl}_3 - 0,2\text{KCl}$ (b), активированных импульсами с амплитудой напряжения 6 кВ при 1082К

Как видно из рис. 5, релаксация этих неравновесных электролитов происходит в колебательном режиме. Аналогичные результаты нами получены и для других расплавленных хлоридных электролитов.

Обсуждение

Продолжительная релаксация включает в себя процессы изменения топологии структурной сетки. Ее характерной особенностью является преобладание структурной релаксации. После несильных возмущений систем и флуктуаций в них релаксация приводит к восстановлению координат и импульсов неизменных по природе структурных единиц. Расплавленные электролиты поливалентных металлов структурированы. Например, в расплаве базового электролита магния его ионы образуют довольно прочные комплексы, преимущественно тетраэдрического строения, MgCl_4^{2-} , а также другие комплексные частицы и двухядерные агрегаты [4] В хлоридных электролитах РЗМ (Ln) комплексы октаэдрической симметрии LnCl_6^{3-} связываются друг с другом через грани октаэдров и образуют рыхлую сетку структуры [5]. Различные комплексные ионы существуют и в смесях хлорида алюминия с хлоридами ЩМ. В равновесных расплавах все эти структурные единицы характеризуются равновесным распределением и обуславливают равновесную структуру и физико-химические свойства, определяемые спектроскопическими, дифракционными и другими методами. Активация таких расплавов под действием ВИ означает их переход в неравновесное состояние со стимулированной диссоциацией комплексных ионов с различными временами жизни и модификацией структуры. В процессах релаксации восстанавливаются характерные для равновесных расплавов структурные единицы, их равновесное распределение и характерные для равновесных расплавов структурные и электрохимические параметры. В процессе релаксации

восстанавливаются не просто распределение неизменных по природе частиц по координатам и импульсам, (*с ростом энтропии*), но и сама природа структурных частиц, т.е. происходит рекомбинация элементарных ионов в комплексные ионы с определенными временами жизни (*структурирование расплава с уменьшением энтропии*). Продолжительная релаксация включает в себя процессы изменения топологии структурной сетки. Следует отметить, что в литературе известны случаи продолжительной релаксации и ступенчатой релаксации. Но они наблюдались в переохлажденных жидкостях, стеклообразующих системах, растворах полимеров.

Фурье-анализ временных рядов релаксации неравновесных расплавов MgCl₂-NaCl-KCl [6] приводит к выводу о реализации квазипериодического двухчастотного режима колебаний и об их детерминированном характере. Оценка геометрических характеристик аттрактора в сочетании с возможностью реконструкции фазового портрета подтверждает заключение о реализации колебаний и динамического хаоса со странным аттрактором размерности 2,09. Размерность фазового пространства соответствует 6, что указывает на необходимость учета при математическом моделировании кинетики релаксационных процессов изменения во времени концентраций 6 форм структурных единиц, например, Mg²⁺, MgCl⁺, MgCl₃⁻, MgCl₄²⁻, MgCl₆⁴⁻, Mg₂Cl₆²⁻. Двухчастотный режим колебаний свидетельствует о том, что осцилляциям подвергаются концентрации как минимум двух форм из них.

Заключение

Характерной особенностью наблюдаемой продолжительной релаксации является преобладание структурной релаксации. Проявление детерминистской динамики при протекании релаксационных процессов подтверждается результатами восстановления фазового пространства и аттрактора на основе анализа временных рядов при помощи корреляционной функции аттрактора. Величина размерности аттрактора соответствует значению 2,09, указывая на возможность реализации динамического хаоса наряду с регулярными колебаниями.

Активация расплавленных электролитов с их переходом в продолжительное неравновесное состояние может служить научной основой интенсификации электрохимических технологий получения активных металлов. В этих расплавах наблюдается структурная релаксация.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания № 2560.

Литература:

1. Yoon S. Y., Flint J. H., Kipouros G. J., and Sadoway D. R. J. Met, 1985, 37, A114-A118.
2. Шабанов О.М. Активация расплавленных и твердых электролитов. LABERT Acad. Publ., 2013, 123 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: "Химия" "КолосС", 2006, с. 184-188.
4. Pusztai L., McGreevy R.L. J. Phys.: Condens. Matter, 2001, v. 13, № 33, p. 7213-7222.

5. Takeshi U., Toshiyukii F.Z. Anorgan. Allgem. Chem. Vol. 639 (2013), p. 765-769.
6. Шабанов О.М., Магомедбеков У.Г., Максумова Д.Г. и др. Динамика релаксации электропроводности неравновесных расплавов NaCl-KCl-MgCl₂. Расплавы, 2006, №2, с.39-46.

УДК 66.081.2

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ АМИКАЦИНА НА ГЛИНАХ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ

В.В. Шакирова, О.С. Садомцева, Д.Р. Умерова
Астраханский государственный университет
E-mail: svv_2004@mail.ru

Исследована термодинамика и кинетика сорбции амикацина на глинах Астраханской области. Полученные результаты позволяют сделать выводы, о том, что поглотительная способность глин Астраханской области достаточно высока, и их можно использовать в качестве сорбента для сорбционного концентрирования исследуемых лекарственных препаратов.

Ключевые слова: антибиотики, адсорбция, глина, сорбент, концентрирование.

The thermodynamics and kinetics of sorption of amikacin on clays the Astrakhan region is researched. The received results allow to draw conclusions, that absorbing ability of clays the Astrakhan region is high enough, and they can be used as a sorbent for sorbition concentration investigated medical products.

Keywords: antibiotics, adsorption, clay, sorbent, concentration.

В связи с возрастающим количеством новых лекарственных препаратов актуальна проблема их идентификации и определения. Особенно остро стоит проблема загрязнения продовольственного сырья, что дает основание для тщательного контроля сырья и продуктов животного происхождения на наличие в них остатков антибиотиков.

Сегодня основной арсенал методов определения антибиотиков основан на применение хроматографии [1]. Стоит отметить, что хроматографические методы достаточно дороги и не всегда доступны, поэтому существует необходимость в разработке более доступных методов, позволяющих решить проблему идентификации низких концентраций определяемых компонентов.

Принимая во внимание все вышеизложенное, данная работа посвящена использованию глин Астраханской области для сорбционного концентрирования остаточных количеств антибиотиков, с целью их дальнейшего определения.

Экспериментальное исследование включало в себя: изучение процессов статики и кинетики сорбции антибиотиков на природных материалах Астраханской области при трех температурах. В качестве лекарственного препарата

были использованы аминогликозидные антибиотики (на примере амикацина), количество которого в растворе контролировали спектрофотометрическим методом. Сорбцию амикацина на глине изучали в статическом режиме при трех температурах. Изотермы сорбции амикацина на глине, при различных температурах приведены на рис. 1.

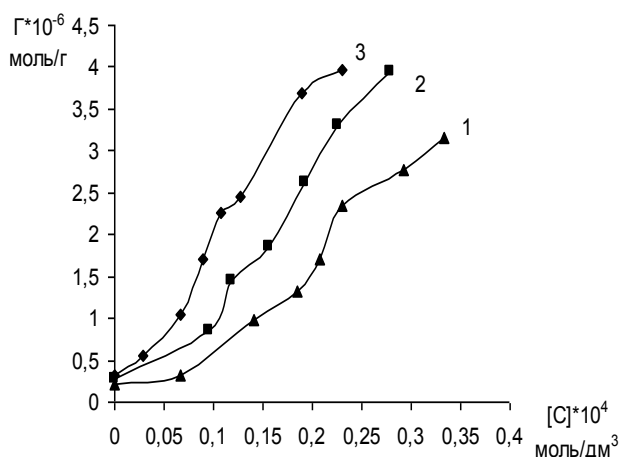


Рисунок 1 - Изотермы сорбции амикацина на глинах из водных растворов при 278 К (1), 298 К (2), 313 К (3).

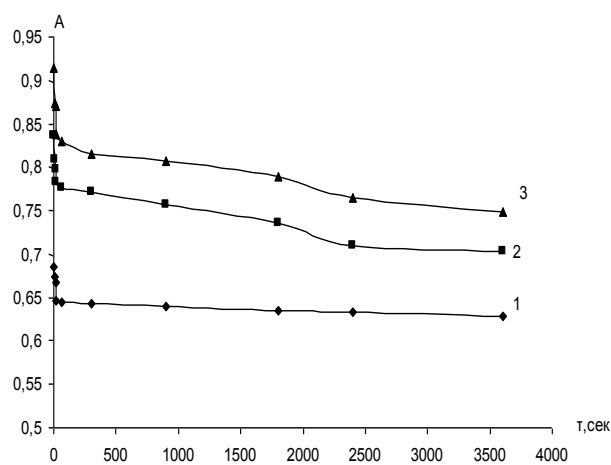


Рисунок 2 - Кривые кинетики сорбции амикацина глиной из водных растворов при 278К (1), 298К (2), 315К (3)

Как видно из рисунка (см.рис.1.), изотермы сорбции амикацина вероятнее всего относятся к Ленгмюровскому типу. Поэтому для расчета константы сорбции и емкости глины воспользовались прямолинейной формой уравнения Ленгмюра [2]. Полученные в ходе эксперимента данные послужили основой для нахождения основных термодинамических параметров процесса сорбции. Результаты расчетов представлены в таблице 1 (см. табл. 1).

Таблица 1 - Основные термодинамические параметры сорбции амикацина на глине

Константы сорбции · 10 ⁴			-ΔH, кДж/моль	-ΔG ₂₉₈ , кДж/моль	ΔS ₂₉₈ , Дж/моль·К	Емкость сорбента (при 298К) Γ _∞ · мг/г
K ₂₇₈	K ₂₉₈	K ₃₁₅				
2,85	1,59	1,12	11,93	10,25	-5,6	7,3

Согласно данным, представленным в таблице 1 (см. табл.1.) значение емкости глины по отношению к амикацину находится на достаточно высоком уровне. Значение величины ΔH позволяет предположить, что рассматриваемый процесс сопровождается образованием непрочных связей (адсорбционных комплексов). Однако такое предположение требует дополнительных доказательств, что предопределило дальнейшее исследование зависимости процесса сорбции от времени в том же температурном диапазоне, что и при исследовании термодинамики процесса.

По результатам экспериментальных измерений были построены кривые кинетики сорбции амикацина глинами в координатах «оптическая плотность – время» (см. рис.2.). Полученные результаты позволили рассчитать константы скорости сорбции, энергию и изменение энтропии образования активированного адсорбционного комплекса [3] (см. табл. 2).

Таблица 2 - Параметры процесса образования активированного комплекса сорбции амикацина на глине

Константы скорости сорбции, мин ⁻¹			E _{акт} , кДж/моль	-ΔS [#] ₂₉₈ , Дж/моль·К
K ₂₇₈	K ₂₉₈	K ₃₁₅		
0,1207	0,1101	0,1363	18,324	165

Результаты, полученные при исследовании кинетики сорбции амикацина могут свидетельствуют о том, что процесс сорбции протекает через несколько стадий. Вероятнее всего, первоначальная стадия процесса представляет собой формирование активированного адсорбционного комплекса. Значение величины энергии активации говорит об образовании водородных связей. Вместе с тем, стоит отметить тот факт, что выполненное исследование не может в полной мере доказать механизм рассматриваемого процесса. Для окончательного подтверждения механизма сорбции необходимо проводить квантово- химические расчеты, результаты которых в совокупности с данными эксперимента дадут возможность объективно оценить характер и механизм адсорбции амикацина на глинах Астраханской области.

Несмотря на вышесказанное, результаты проделанной работы позволяют сделать предварительные выводы, о том, что поглотительная способность глин Астраханской области достаточно высока, и их можно использовать в качестве сорбента для сорбционного концентрирования с целью дальнейшего определения исследуемых лекарственных препаратов в биологических объектах.

Литература:

1. Кальницкая О.И. Снижение остаточного количества антибиотиков в мясе сельскохозяйственных животных и птиц // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2011. – №11. С.55-58.
2. Шакирова В.В., Садомцева О.С., Елина В.В., Цаплин Д.Е., Садомцев А.Ю. Исследование процессов сорбции фенолов на различных сорбентах // Экологические системы и приборы. – 2014. – № 1. – С. 43-47.
3. Шакирова В.В., Тырков А.Г., Великородов А.В., Епинетов М.А. Исследование глин Астраханской области в качестве сорбента для очистки воды // Естественные науки. – 2011. – №3 (36). – С.177–186.

**CRITICAL CURVES, THE KRICHEVSKII PARAMETERS, AND
THERMODYNAMIC PROPERTIES OF DILUTE BINARY
CO₂+HYDROCARBON MIXTURES NEAR THE CRITICAL
POINT OF PURE CARBON DIOXIDE**

¹I.M. Abdulagatov, ²N.G. Polikhronidi, ²R.G. Batyrova

¹Dagestan State University

²Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences

E-mail: ilmutdina@gmail.com

Using the critical properties data for carbon dioxide + n-alkane mixtures the values of the Krichevskii parameter were calculated. The derived values of the Krichevskii parameter together with pure solvent (CO₂) properties were used to calculate thermodynamic and structural properties of the mixtures near the critical point of pure CO₂. The correlation between the Krichevskii parameter and carbon number in the n-alkane number was found.

Keywords: carbon dioxide; critical point; Krichevskii parameter; n-alkane; phase transition

The critical curve data for mixtures are key issue in the understanding of the overall phase diagram. In many chemical and petroleum processes, knowledge of the critical properties of the mixtures is required for setting the technological conditions (operation range) in the process equipment. Also for reservoir simulation, the accurate determination of the critical properties of hydrocarbon mixtures is very important to resolving the problem of phase appearance and phase disappearance in reservoir grid block. The shape of the critical locus curve is of great importance for study of the real critical behavior of mixtures, since the shape of the critical locus is very sensitive to differences in molecular size, shape, chemical nature and interactions of the components. The development SCF technology is strongly depend on accurate thermodynamic data such as phase boundary and critical point curve data of the mixture and pure components. To prevent operational problems caused by forming two-phase state below the critical points there is need to accurately determine the phase boundary and critical point lines for the binary mixtures. Thus, critical properties are important design parameters for mixtures. The critical curves of the hydrocarbon mixtures and binary CO₂ containing hydrocarbon mixtures (critical phenomena in hydrocarbon mixtures) are also closely related with the retrograde phenomena. It is very important role of the critical point in the retrograde phenomena. Also, the critical loci data are key properties of the mixture to develop molecular models (for scientific application). Thermodynamic properties of CO₂+hydrocarbon are required for simulation of petroleum reservoir and for design separation processes. CO₂ is using as a driving gas in low temperature reservoirs and it mixture with crude oil exhibit liquid phase at temperatures slightly above the critical temperature of CO₂. CO₂+hydrocarbon are the key binary mixtures to develop thermodynamic models for

prediction the properties of natural gas. The thermodynamic behavior of key mixtures can be generalized for more complicated multicomponent natural gas. The systems CO_2 +n-alkane (especially heavy n-alkane) are interest in enhanced oil recovery technologies. The used of supercritical CO_2 as a solvent is rapidly increasing such important areas as enhanced oil recovery. The thermodynamic properties of CO_2 + n-alkane mixtures (especially high n-alkanes) are of interest to the petroleum and natural gas industry, primarily because of the growing interest in the extraction of viscous, low volatility compounds with supercritical CO_2 in tertiary oil recovery and new separation techniques. Near-critical and supercritical carbon dioxide has been used as a miscible flooding agent that promotes miscible displacement of hydrocarbons from underground reservoirs.

In the present work the available critical property data of binary CO_2 containing hydrocarbon mixtures was compiled. We provided the most useful collection all of the available critical curve data of CO_2 +hydrocarbon mixtures at the present time. This is the best and most comprehensive compilation all of the available critical curve data sets for CO_2 +hydrocarbon mixtures. All reported experimental critical curve data for CO_2 +hydrocarbon are depicted in various projections ($T_c - x$, $P_c - x$, $\rho_c - x$, $P_c - T_c$, and $T_c - \rho_c$) together with the values for vapor-pressure and coexistence curves for pure components. All available sources of the critical curve data (T_c, P_c, ρ_c, x) of CO_2 +hydrocarbon mixtures have been evaluated and compared with various data sources. The different measurement techniques of the critical parameters for pure fluids and mixtures and their accuracy were reviewed. The reliability, quality, and consistency of each critical properties data set were examined. The most reliable critical parameters for binary CO_2 +hydrocarbon mixtures were selected and recommended for future scientific and industrial applications. The Krichevskii parameter was calculated using the initial critical curves slope data for CO_2 +hydrocarbon mixtures and vapor pressure data for the pure solvent (CO_2). Special interest has been focused on the description of the thermodynamic properties of the dilute mixtures near the critical point of pure solvent (carbon dioxide) by using the Krichevskii concept.

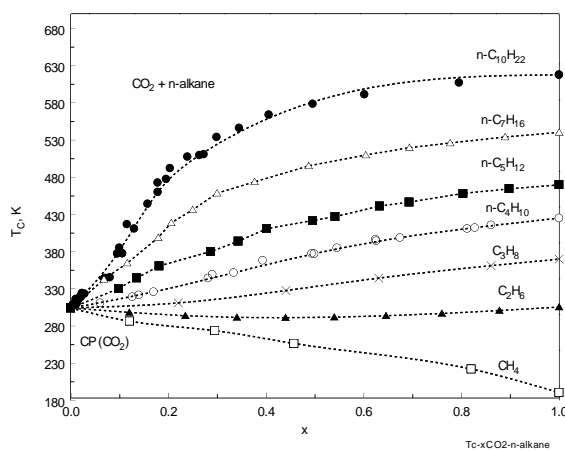


Fig. 1 - Reported and the present critical curve data for series binary CO_2 +n-alkane mixtures in T_c - x projection

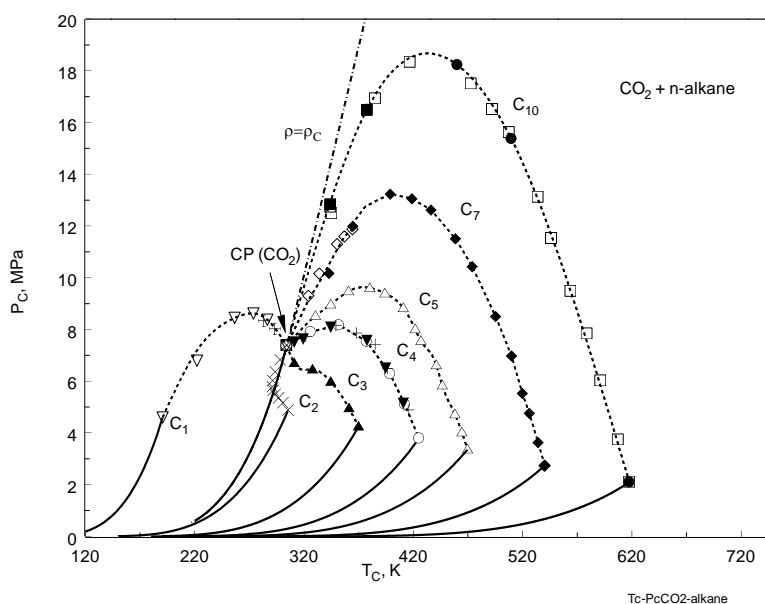


Fig. 2 - Reported and the present critical curve data for series binary CO_2+n -alkane mixtures in P_C - T_C projection

УДК 541.123.3:543.246

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ KNO_3 – Ta_2O_5

¹Э.А. Гасаналиев, ¹Б.Ю. Гаматаева, ¹А.М. Гасаналиев, ²Д.З. Маглаев,
¹Т.Ш. Гаматаев, ²Х.Д. Маглаева

¹Дагестанский государственный педагогический университет

²Грозненский государственный технический университет

E-mail: gamataeva.bariyat@mail.ru

Впервые изучены политермы и изотермы удельной электропроводности системы KNO_3 – Ta_2O_5 .

Ключевые слова: политерма, электропроводность, нитрат калия, оксид тантала (V), диаграмма состав-свойство

Analysis and politermy have been studied for the first time specific electro conductivity isotherms system KNO_3 - Ta_2O_5 .

Keywords: politerma, conductivity, potassium nitrate, tantalum (V) oxide diagram composition-property

Политермы удельной электропроводности системы KNO_3 – Ta_2O_5 измерены через каждые 10 мол.% Ta_2O_5 . Измерения проводились при охлаждении расплавов через каждые 10°C (рис.1-2). Кроме того, построены диаграммы зависимости удельной электропроводности от процентного содержания исходных компонентов при постоянной температуре (рис.1).

Из приведенных данных видно, что самая высокая электропроводность наблюдается для расплава чистого KNO_3 (100%), а с повышением концентрации Ta_2O_5 электропроводность понижается. На изотермическом разрезе 500°C (рис. 3) видно, что наибольшая электропроводность наблюдается для чистого KNO_3 ($1,41 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$) и в пределах 30-100 мол.%. Ta_2O_5 электропроводность меняется скачкообразно, то повышается, то понижается. В этой области расплав находится в твердом состоянии, в связи с этим здесь электропроводность низкая, что связано с малым содержанием основных носителей заряда (K^+ , $\text{K}(\text{NO}_3)_4^{3-}$). В изотермическом разрезе при 600°C (рис. 3) удалось зафиксировать наивысшую электропроводность, которая наблюдается для состава с содержанием 30 мол.% Ta_2O_5 , равная $0,035 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Выше 30 мол. % электропроводность убывает, так как увеличивается концентрация оксида тантала (V).

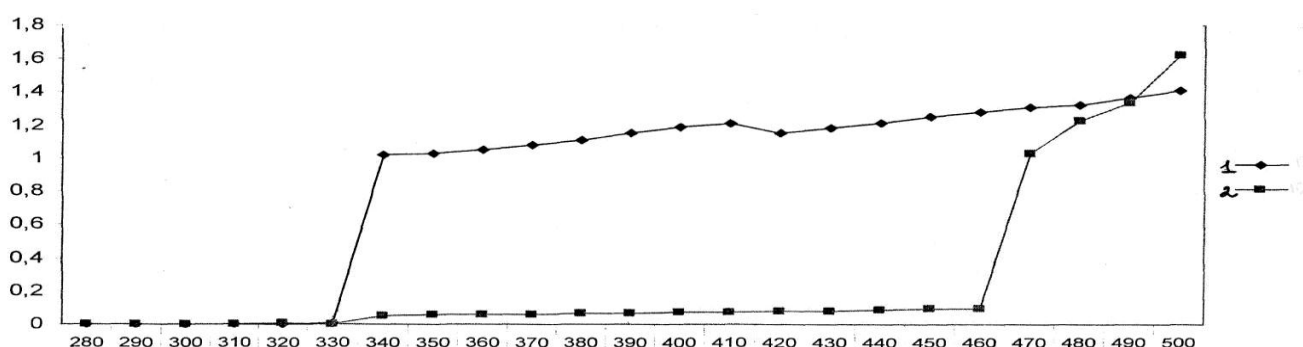


Рисунок 1 - Политермы электропроводности системы $\text{KNO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.
Состав, мол.%: 1 - $0\text{Ta}_2\text{O}_5$; 2 - $10\text{Ta}_2\text{O}_5$

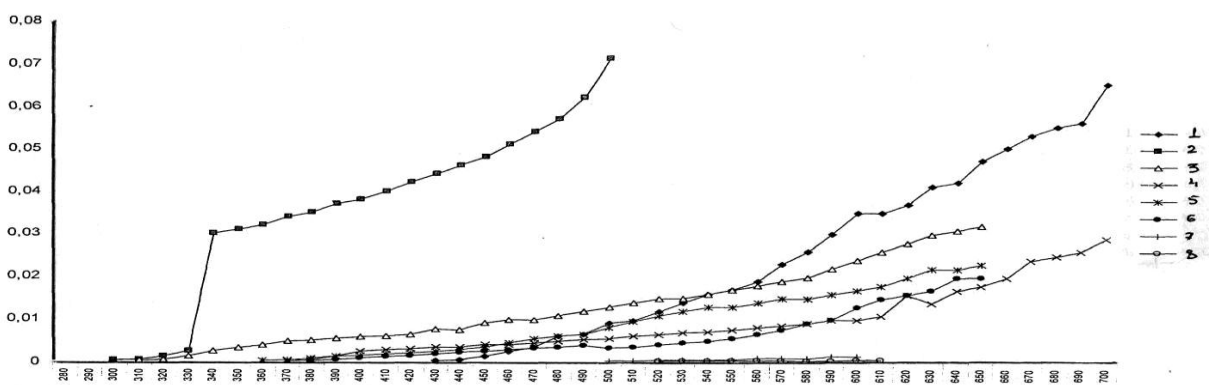


Рисунок 2 - Политермы электропроводности системы $\text{KNO}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$.
Состав разрез в мол.%: 1 - $30\text{Ta}_2\text{O}_5$; 2 - $40\text{Ta}_2\text{O}_5$; 3 - $50\text{Ta}_2\text{O}_5$;
4 - $60\text{Ta}_2\text{O}_5$; 5 - $70\text{Ta}_2\text{O}_5$; 6 - $80\text{Ta}_2\text{O}_5$

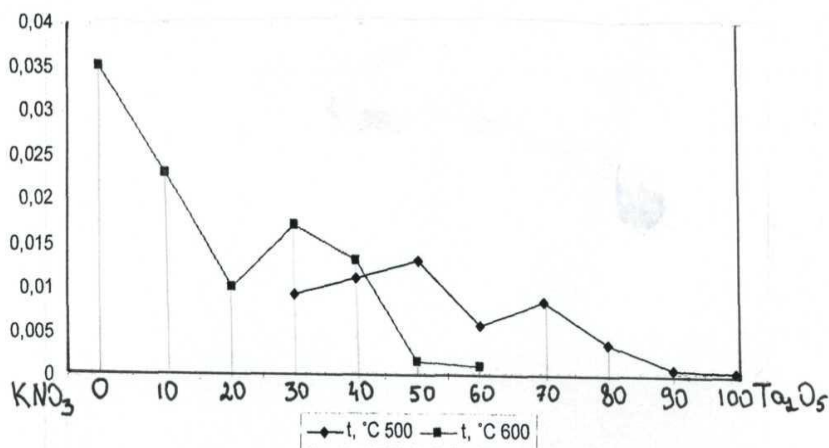


Рисунок 3 - Изотермы электропроводности системы KNO₃-Ta₂O₅

Литература:

1. Гасаналиев А.М. Термо- и электрохимические взаимодействия в системах nMNO₃-Э₂O₅(ЭO₃) (n=1,2; М-К,Rb,Cs; Э- V,Ta,Mo). Дисс... к.х.н. Махачкала: ДГПУ, 2010. 133с.

УДК 541.123.3:543.246

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМ MNO₃-Ta₂O₅ (MoO₃) (M -Cs,K, Rb)

¹Б.Ю. Гаматаева, ¹Э.А. Гасаналиев, ¹А.М. Гасаналиев, ²Д.З. Маглаев,
¹М.А. Омарова, ¹Т.Ш. Гаматаев

¹Дагестанский государственный педагогический университет

²Грозненский государственный технический университет

E-mail: gamataeva.bariyat@mail.ru

Впервые изучены политермы электропроводности эвтектических смесей систем nMNO₃ – Ta₂O₅ (M – K,Cs; n=1,2) в интервале температур 150-530°C.

Ключевые слова: политерма, электропроводность, расплав, нитраты калия и цезия, оксид тантала

First studied the electrical conductivity of politermy eutectic mixtures systems nMNO₃ -Ta₂O₅ (M = K, Cs; n = 1,2) in the temperature range 150-530°C.

Key words: politerma, electrical conductivity, nitrates, melt potassium and cesium, tantalum oxide

Нитраты обладают хорошей электропроводностью, а также благодаря высокой термической устойчивости и легкоплавкости их используют в энергетике, металлургии и других областях. В расплавах нитраты щелочных металлов полностью диссоциируют. Нами была измерена электропроводность для рас-

плавленных эвтектических смесей, характеристики и пределы значений которых указаны в таблице 1.

Таблица 1 - Пределы значений электропроводности эвтектических расплавов систем $n\text{MNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5(\text{MoO}_3)$ ($M - \text{Cs, K; } n=1,2$)

Система, состав, мол. %	Интервал измерений, °C	Пределы значений электропроводности, $\chi_2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$\text{KNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 96 - 4	530 - 290	0,430-0,00013
$\text{CsNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 90 - 10	520 - 280	0,403-0,00033
$\text{CsNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ 39 - 59 - 29	530 - 150	0,383-0,00013
$\text{KNO}_3 - \text{MoO}_3$ 94 : 6	540-250	1,483-0,00032
$\text{RbNO}_3 - \text{MoO}_3$ 98 : 2	520-240	0,818-0,00032
$\text{CsNO}_3 - \text{MoO}_3$ 93 : 7	530-290	0,291-0,00097
$\text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3 - \text{MoO}_3$ 60,5 : 38 : 1,5	520-180	0,988-0,00032
$\text{RbNO}_3 - \text{CsNO}_3 - \text{MoO}_3$ 77,5 : 21 : 1,5	520-180	0,569-0,0013

Измерения проводились при охлаждении расплавов, через каждые 10°C . Сравнительный анализ их (табл.1) показал, что при 520°C электропроводность эвтектических составов систем $\text{KNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ и $\text{CsNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ составляют $0,430$ и $0,403 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а электропроводность эвтектического расплава системы $\text{CsNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$ значительно ниже при той же температуре и составляет $0,355 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Аналогичная картина при 520°C наблюдается и для систем $n\text{MNO}_3 - \text{MoO}_3 (M - \text{K, Cs})$, следовательно, самые высокие значения характерны для эвтектического расплава системы $\text{KNO}_3 - \text{MoO}_3$, которая составляет $1,181 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (рис.1).

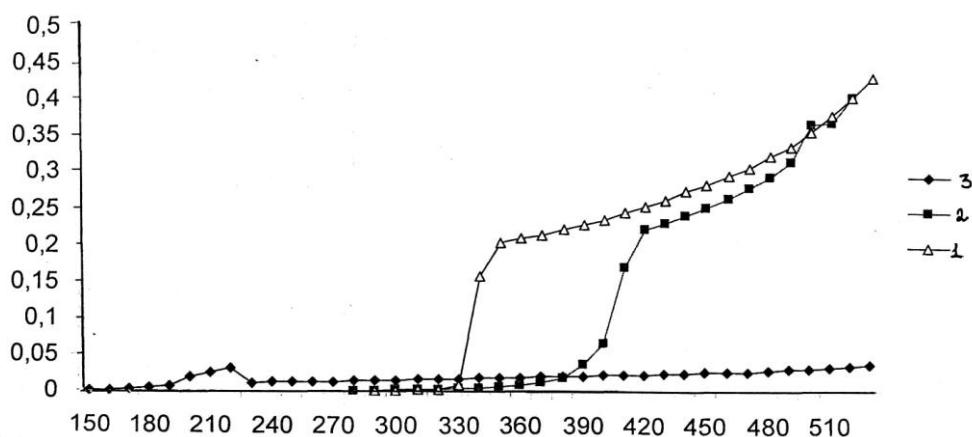


Рисунок 1 - Политермы электропроводности эвтектических смесей систем $n\text{MNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5 (M - \text{K, Cs; } n=1,2)$: 1 - $\text{KNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$; 2 - $\text{CsNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$; 3 - $\text{CsNO}_3 - \text{KNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5$

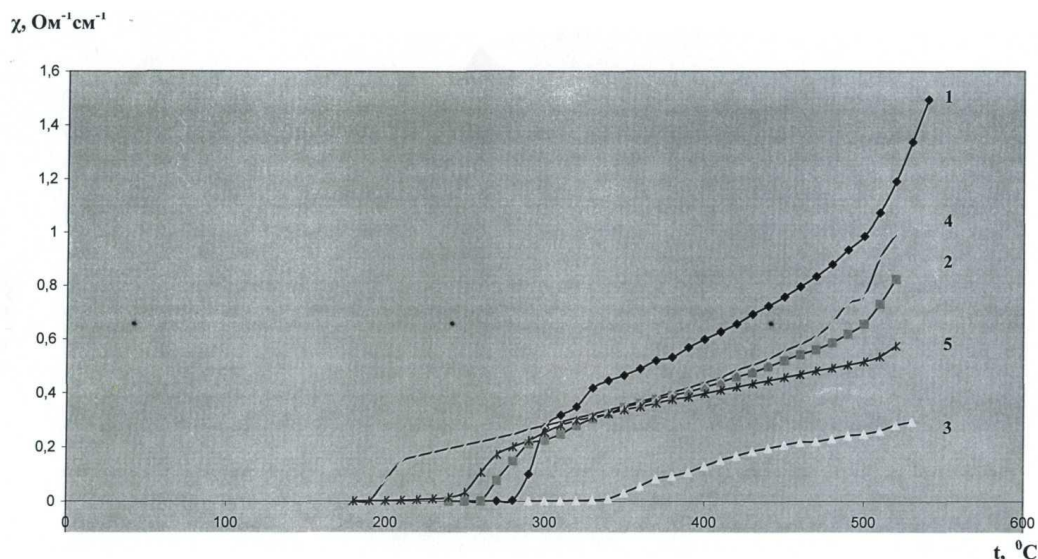


Рисунок 2 - Политермы удельной электропроводности эвтектических смесей системы $n\text{MNO}_3 - \text{MoO}_3$ ($n = 1,2$; $M - \text{K, Rb, Cs}$): 1- $\text{KNO}_3 - \text{MoO}_3$; 2- $\text{RbNO}_3 - \text{MoO}_3$; 3- $\text{CsNO}_3 - \text{MoO}_3$; 4- $\text{KNO}_3 - \text{CsNO}_3 - \text{MoO}_3$; 5- $\text{RbNO}_3 - \text{CsNO}_3 - \text{MoO}_3$

Судя по характеру роста электропроводности эвтектических составов, данных систем мы предполагаем, что наиболее выгодными будут системы $\text{KNO}_3 - \text{Ta}_2\text{O}_5 (\text{MoO}_3)$, соответственно изучение политерм и изотерм проведено для их расплавов.

Литература:

1. Гасаналиев А.М. Термо- и электрохимические взаимодействия в системах $n\text{MNO}_3 - \text{Э}_2\text{O}_5 (\text{ЭO}_3)$ ($n=1,2$; $M-\text{K, Rb, Cs}$; $\text{Э}-\text{V, Ta, Mo}$). Дисс... к.х.н. Махачкала: ДГПУ, 2010. 133с.

УДК 541.123.3:543.246

ХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА, ВОЛЬФРАМА, ТИТАНА И ТАНТАЛА В НИТРАТНЫХ РАСПЛАВАХ

¹Э.А. Гасаналиев, ¹Б.Ю. Гаматаева, ¹А.М. Гасаналиев, ²Д.З. Маглаев

¹Дагестанский государственный педагогический университет

²Грозненский государственный технический университет

E-mail: gamataeva.bariyat@mail.ru

Изучены особенности коррозии молибдена, вольфрама, титана и тантала в расплавах нитратов щелочных металлов.

Ключевые слова: коррозия, вольфрам, молибден, нитраты щелочных металлов, химическое окисление

Studied particularly corrosion of molybdenum, tungsten, titanium and tantalum in melts of nitrates of alkali metals.

Key words: corrosion, tungsten, molybdenum, nitrates of alkali metals, chemical oxidation

Одной из основных задач, стоящих перед современной неорганической химией, является создание новых материалов для различных областей техники. Такие отрасли промышленности, электронная и электротехническая, являются основными потребителями металлов и оксидов редкоземельных элементов, титана, тантала, молибдена и вольфрама. Поэтому разработка новых и усовершенствование старых методов получения материалов на их основе, пользующихся спросом у нас в стране и за рубежом, актуальная задача. Стоимость металла на несколько порядков ниже стоимости материалов, его содержащих. Поэтому весьма важен поиск новых соединений, получение которых не представляло бы сложной технологической задачи, и главные характеристики данных соединений оставались бы достаточно стабильными не только в нормальных, и в экстремальных условиях [1].

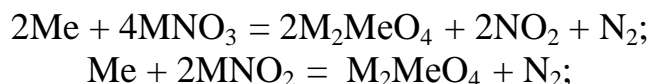
В свете таких задач перспективно изучение совместного поведения переходных металлов, их оксидов с солями щелочных металлов, особенно низкоплавкими, что позволяет получить сведения для получения достаточно механо- и коррозионностойких, обладающих термической устойчивостью в широком температурном интервале материалов. В то же время, для приведения тех или иных технологических процессов наиболее перспективными неорганическими растворителями являются нитраты. Благодаря легкоплавкости, термической устойчивости, хорошей электропроводности они все шире используются в металлургии, энергетике в других областях, применяются в качестве теплоносителей, при термической обработке металлов. Перечисленные свойства позволяют использовать расплавы нитратов и как электролиты химических источников тока, в которых они могут одновременно выполнять роль электролита и активной массы положительного электрода (окислителя), являясь перспективной средой электрохимической обработки металлов [2-3].

На основании изученных диаграмм плавкости двойных солевых и оксидно-солевых систем, нами также проведено окислирование тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама, титана и тантала) в низкоплавких чистых и эвтектических смесях на основе нитратов щелочных металлов (табл.) [1].

Таблица - Характеристики расплавов - растворителей

Система	НВТ	Состав, мол. %	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Температура электрохимической ячейки, T_1-T_2, K
$\text{CsNO}_3\text{-RbNO}_3$	min	20:80	288	526-658
$\text{CsNO}_3\text{-KNO}_3$		40:60	222	526-658
$\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$	min	50:50	222	526-658

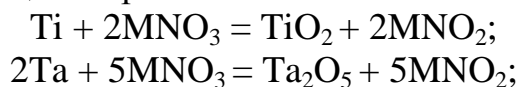
Коррозия молибдена и вольфрама в нитратных расплавах связана с образованием в самой фазе молибдатов или вольфраматов, что хорошо согласуется с данными работ [4-5]:



где: Me – Mo, W; M – щелочной металл.

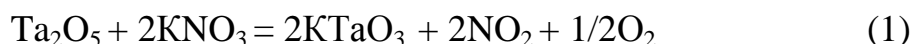
Скорость коррозии этих металлов увеличивается при возрастании содержания продуктов коррозии в солевой фазе, достигая минимального значения в насыщенных нитратных расплавах. Нами установлено, что зависимость скорости коррозии от температуры исследуемых расплавов линейная, а в случае Mo – коррозия снижается в ряду: $KNO_3 > NaNO_3 - KNO_3 > KNO_3 - CsNO_3 > RbNO_3 - CsNO_3$. Такая последовательность объясняется, очевидно, как катионным составом среды, так и влагой, растворенной в расплаве, что обусловлено трудностью полного обезвоживания расплавленных нитратов.

Химическое окисление тантала и титана в нитратных расплавах сопровождается образованием на поверхности металлической оксидной пленки, которая в отличие от вольфрама и молибдена практически нерастворима в этих расплавах. Химическим и рентгенофазовым анализом установлено, что на титане преимущественно образуется TiO_2 , а на тантале – Ta_2O_5 . В соответствии с анализом литературы [6-8] можно предположить, что механизм окисления металла представлен следующим образом:



где: M – K, Na, Cs, Rb.

Кроме того, в случае тантала в оксидном покрытии нами обнаружено образование в незначительных количествах танталата калия:



Температурная зависимость скорости химического окисления этих металлов в расплаве $NaNO_3 - KNO_3$ описывается эмпирическими уравнениями (V , $nm \cdot 2^{-1}$):

$$LgV (Ta) = 12,35 - 7500/T$$

$$LgV (Ti) = 12,79 - 6083/T$$

Из представленных зависимостей следует, что коррозионное окисление титана в нитратных расплавах протекает значительно более интенсивно, в сравнении с танталом.

Литература:

1. Гасаналиев А.М. Термо- и электрохимические взаимодействия в системах $nMNO_3 - Э_2O_5 (ЭO_3)$ ($n=1,2$; M-K,Rb,Cs; Э- V,Ta,Mo). Дисс... к.х.н. Махачкала: ДГПУ, 2010. 133с.
2. Ткаленко Д.А. Электрохимия нитратных расплавов. - Киев: Наука. 1983. - С.76-114.
3. Барабошкин А.Н. Электрохимия. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. -М.: Наука, 1976. -С.132-157.

4. Юркинский В.П., Фирсова Е.Г., Архипова Е.С., Мораивский А.Г.//ЖНХ, 1982. -Т.55. -№2. -С. 467-470.
5. Юркинский В.П., Фирсова Е.Г., Мораивский А.Г.//ЖНХ. -1982. - Т.55. - №4. -С. 940-942.
6. Юркинский В.П., Ненолиева В.л., Муждаба В.М., Дьяков М.А. //ЖНХ. - 1983. -Т. 56. -№4. -С. 915-918.
7. Юркинский В.П., Фирсова Е.Г., Мораивский А.Г., Галицкий И.Н.//ЖНХ. – 1984. – Т.54. - №3. – С.518-522.
8. Юркинский В.П., Фирсова Е.Г. //ЖНХ. – 1984. -Т. 57. - №6. -С.1380-1382.

УДК 004.942; 66.081.4; 544.183.26

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОЗДЕЙСТВИЯ ФТОРБЕНЗОТЭФА НА АМИНОКИСЛОТЫ

К.И. Рамазанова, Л.И. Жарких

Астраханский государственный университет

E-mail: greenday26@mail.ru

В данной работе исследовано воздействие фторбензотэфа на аминокислоты. Квантово-химические расчеты проведены с помощью программного комплекса GAMESS полуэмпирическим методом PM3. Построены адсорбционные комплексы взаимодействия фторбензотэфа с аминокислотами, среди которых выбраны наиболее устойчивые. Рассчитаны основные зарядовые, энергетические и геометрические характеристики в адсорбционных комплексах (АК). Представлены схемы взаимодействия для рассматриваемых групп АК. Выделены активные центры воздействия фторбензотэфа на аминокислоты.

Ключевые слова: математическое моделирование, молекулярное взаимодействие, квантово - химические расчеты, схема взаимодействия, фторбензотэф, аминокислоты, активные центры воздействия.

In this article we investigated the effects of ftorbenzotef on amino acids. Quantum-chemical calculations were made with program complex GAMESS by semiempirical method PM3. The adsorptive complexes of interaction of ftorbenzotef with amino acids among, which the steadiest are chosen, are constructed. There were calculated the basic charging, energy and geometrical characteristics in adsorptive complexes. The schemes of interaction of considered groups of AC are presented in this article. The active centers of influence of ftorbenzotef on amino acids are found.

Keywords: mathematical modelling, molecular interaction, quantum - chemical calculations, the interaction scheme, ftorbenzotef, amino acid, the active centers of influence.

Целью данной работы является исследование процесса воздействия фторбензотэфа на аминокислоты. Было проведено моделирование взаимодействия фторбензотэфа с тирозином, триптофаном, с целью поиска в их структуре наиболее вероятных реакционных центров.

Схемы исходных молекул: молекула фторбензотэфа (см. рис.1), молекула тирозина (см. рис.2), молекула триптофана (см. рис.3).

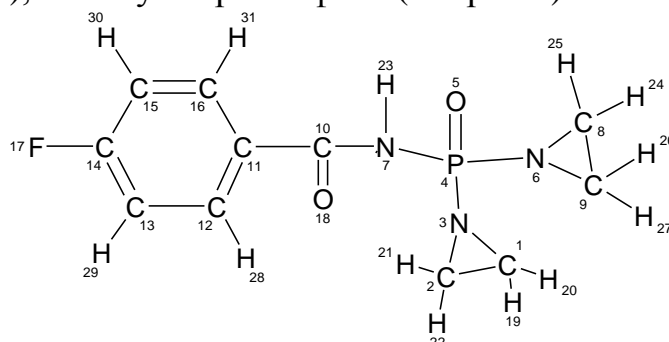


Рисунок 1 - Молекула фторбензотэфа

Поиск минимума полной энергии по независимым геометрическим параметрам приводит к получению полной оптимизации геометрии молекулы. На основе полных энергий конечных и начальных структур была получена энергия формирования адсорбционных комплексов (АК). Величины переноса заряда с молекулы фторбензотэфа на молекулы аминокислот рассчитывались как сумма зарядов атомов фторбензотэфа.

Большое количество структур было составлено, среди них выделены участвующие во взаимодействии. Структуры, полученные в результате квантово-химических расчетов, изображены в виде схем на рисунке 2,3. Основные характеристики, полученных адсорбционных комплексов представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Основные зарядовые, энергетические и геометрические характеристики в адсорбционных комплексах при взаимодействии фторбензотэфа с тирозином и фторбензотэфа с триптофаном

АК	По связи (фторбензотэф-тирозин)	R, Å	Δq , e	$\Delta E_{\text{адс}}$, кДж/моль	АК	По связи (фторбензотэф-триптофан)	R, Å	Δq , e	$\Delta E_{\text{адс}}$, кДж/моль
1	O5 – H24	1,79	0,024	-20,96	1	H23 – O13	2,8	-0,002	-17,95
2	H24 – O13	2,61	-0,106	-19,62	2	O5 – H21	1,81	0,017	-16,64
3	O5 – H19	1,78	0,022	-17,25	3	O5 – H25	1,78	0,029	-16,63
4	O5 – H22 H29 – N1	2,61 2,75	-0,003	-17,01	4	F17 – H25	1,76	0,023	-13,00
5	F17 – H24 F17 – H22	1,77 2,75	0,022	-13,53	5	N7 – H20	2,67	-0,119	-11,36

Условные обозначения: R, Å – расстояние между атомами; $\Delta E_{\text{адс}}$, кДж/моль – энергия адсорбции; Δq , e – разность зарядов атомов.

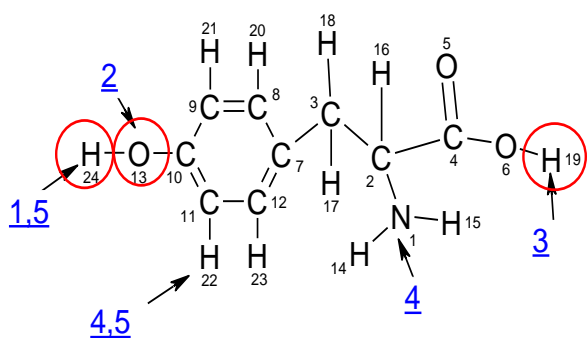


Рисунок 2 - Схема активных центров при взаимодействии фторбензотэфа с тирозином

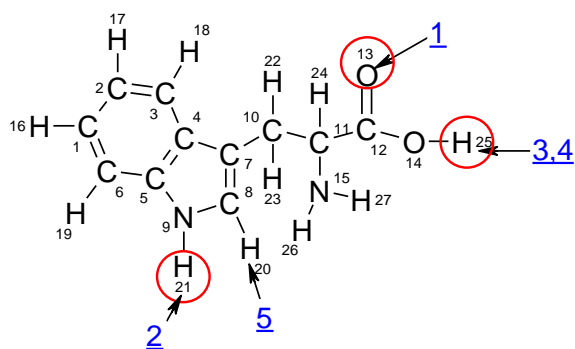


Рисунок 3 - Схема активных центров при взаимодействии фторбензотэфа с триптофаном

При образовании АК (см. таблицы 1) были сделаны следующие характеристики взаимодействия молекулы фторбензотэфа(МФ) с молекулами тирозина (МТи) и триптофана(МТр):

- Атомы кислорода и фтора МФ образуют устойчивые связи с атомами водорода МТи и МТр, атомы водорода в МФ образуют устойчивые связи с атомами кислорода в МТи и МТр.

- Наиболее реакционноспособными атомами в МФ являются атомы с номерами 5, 17, 18, 22, 23, 31.

- Наиболее реакционно-способными атомами в МТи являются атомы с номерами: 5, 13, 14, 15, 18, 19, 22, 24.

- Анализ взаимодействия МФ с МТи, показывает, что наиболее устойчивые комплексы образуются при влиянии на водород Н24, при этом наблюдается минимум энергии адсорбции -20,96 кДж/моль. В случае взаимодействия МФ с МТр, наиболее устойчивый комплекс образуется при влиянии на О13, минимум энергии адсорбции -17,95 кДж/моль.

Литература:

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства // М., «Издательство Новая Волна», 2004 – 608 с.
2. Алыков Н.М., Жарких Л.И., Сиротин А.Н. Математическое моделирование процессов воздействия молекул зарина, зомана и табуна на структурные компоненты клеточной мембраны // Прикаспийский журнал: управление и высокие технологии. Научно-технический журнал. – 2013. - №1(21). – С. 71-77.
3. Stewart J.J.P. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. № 2. P. 209-220.
4. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. The General Atomic and Molecular Electronic Structure System // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347-1363.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАБИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ СОСТАВА [SALEN]MeO₂ (Me = Co, Ni, Fe) МЕТОДОМ AB INITIO

¹В.В. Пиняскин, ²У.Г. Магомедбеков, ²С.С. Етмишева

¹Дагестанский государственный технический университет

²Дагестанский государственный университет

E-mail: pinskin@rambler.ru

Проведены расчеты устойчивых комплексов состава [salen]MeO₂ (Me = Co, Ni, Fe) методом *ab initio* в ROHF приближение с использованием STO-3G базиса. Определены свойства комплексов для равновесных структур, которые найдены оптимизацией всех геометрических параметров и представляют собой минимум на поверхности потенциальной энергии.

Ключевые слова: *ab initio*, салькомин, firefly, основания Шиффа

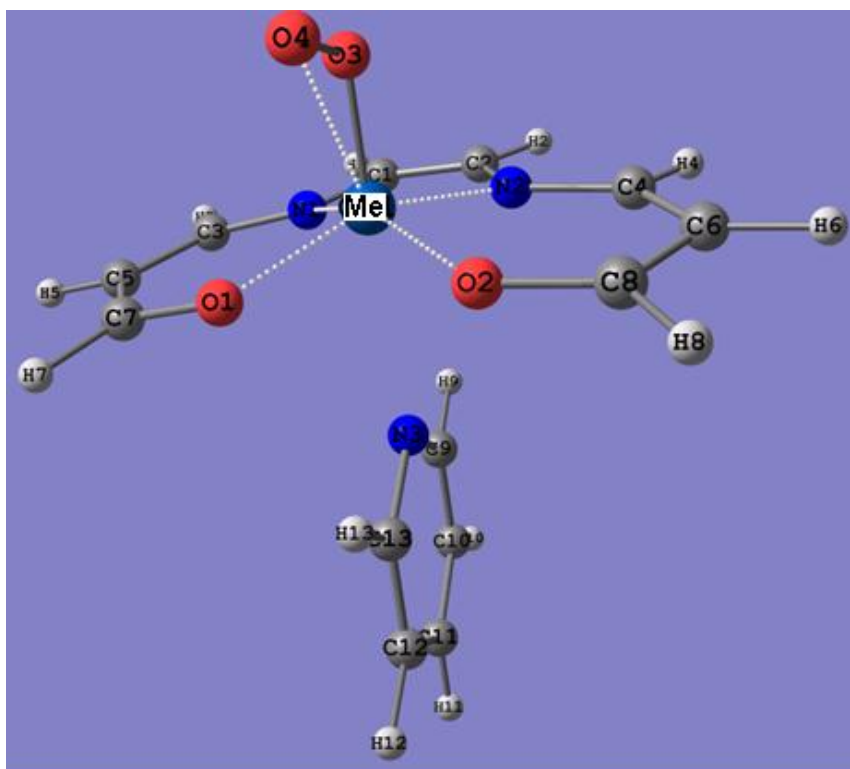
The calculations of stable complexes of composition [salen] MeO₂ (Me = Co, Ni, Fe) by *ab initio* in ROHF approximation using the STO-3G basis. The properties of complexes for equilibrium structures that are found optimization of the geometric parameters and represent a minimum of the potential energy surface.

Keywords: *ab initio*, salen, firefly, Schiff base complexes,

Известно, что смешаннолигандный комплекс кобальта (II) с бис-(салицилиден)-этилендиамином и пиридином обратимо присоединяет молекулы кислорода [1]. Так как в кристаллической форме выделить данный комплекс не удастся, то методы квантовой химии могут дать ценную информацию о его строении, устойчивости и электронной структуре.

Расчеты выполнены методом *ab initio* в ROHF приближение с использованием STO-3G базиса. Электронные свойства комплексов определены для равновесных структур, которые найдены оптимизацией всех геометрических параметров и представляют собой минимум на поверхности потенциальной энергии. Для проведения квантово-химических расчетов использован комплекс программ «FIREFLY» [2,3].

Минимум на ППЭ соответствует структуре приведенной на рис. 1.



Результаты расчетов данной конфигурации для Me = Co, Ni, Fe приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Данные расчетов комплексов для Me= Co, Ni, Fe методом *ab initio* в STO-3G базе в приближении ROHF (длины связей представлены в ангстремах, углы – в град., энергия – в а.е.)

Геом. парам.	Me		
	Fe	Co	Ni
R(Me -O ₁)	1,826	1,854	1,856
R(Me -N ₁)	1,898	1,882	1,865
R(Me -O ₃)	1,489	1,511	1,507
R(Me -O ₄)	2,166	2,156	2,169
R(O ₃ -O ₄)	1,383	1,360	1,356
∠ Me O ₃ O ₄	97,9	97,2	98,3
∠ O ₁ N ₁ N ₂ C ₃	171,1	174,3	175,2
E _{total}	-2199.25925	-2316.75513	-2440.51876
Порядки связей			
Me-O ₁	0,47	0,45	0,45
Me -N ₁	0,48	0,49	0,50
Me -O ₃	1,38	1,15	1,10
Me -O ₄	0,51	0,53	0,53
Co-N ₃	0,17	0,18	0,19
O ₃ -O ₄	0,92	1,0	1,01
Заряды			
Me	1,43	1,40	1,37
O ₁	-0,43	-0,44	-0,44
N ₁	-0,37	-0,36	-0,35

O ₃	-0,40	-0,40	-0,41
O ₄	-0,31	-0,30	-0,30
N ₄	-0,23	-0,23	-0,23
Электронная плотность неспаренного электрона	0	0,88	0

Как видно из таблицы для Me = Co, Ni, Fe комплексы имеют одинаковую структуру и близкие характеристики. Молекулярный кислород присоединяется к металлу не симметрично, ближний атом кислорода образует одинарную связь - порядок связи ≈ 1 , а порядок связи дальнего атома кислорода и Me ≈ 0.5 .

Молекула пиридина связана с комплексом через донорно-акцепторную связь, хотя значение порядка связи мало ≈ 0.2 . Отличие комплекса с Co от Ni и Fe - наличие неспаренного электрона, который находится на атоме O₄.

Литература:

1. Братушко Ю. И. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наукова думка, 1987. 168 с.
2. Granovsky A.A., Firefly version 8, [www http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html](http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html)
3. M.W.Schmidt, K.K.Baldrige, J.A.Boatz, S.T.Elbert, M.S.Gordon, J.H.Jensen, S.Koseki, N.Matsunaga, K.A.Nguyen, S.Su, T.L.Windus, M.Dupuis, J.A.Montgomery J.Comput.Chem. 14, 1347-1363 (1993)

YDK:532.696.1

MOLECULAR LAYER DEPOSITION (MLD) OF ALUMINUM-TITANIUM ALKOXIDE THIN FILMS

¹Kr.N. Ashurbekova, ¹K.N. Ashurbekova, ¹R.R. Amashaev, ¹I.M. Abdulagatov,
²M.Kh. Rabadanov, ^{2,3}A.I. Abdulagatov

¹Dagestan State University, Department of Chemistry, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation

²Dagestan State University, Department of Physics, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation

³University of Colorado in Boulder, Boulder, CO, U.S.A.

In this work growth of MLD hybrid organic-inorganic alloy film of aluminum-titanium alkoxides, which we called "Alticon", were examined using *in situ* quartz crystal microbalance (QCM). *Ex situ* analysis of deposited films was performed by using various X-ray analysis techniques (XRR), XRD, XPS). Using obtained data we were able to determine MLD film growth rate per cycle, its density, roughness, elemental composition as well as plausible growth mechanism. Our observations suggest unique growth mechanism of this film.

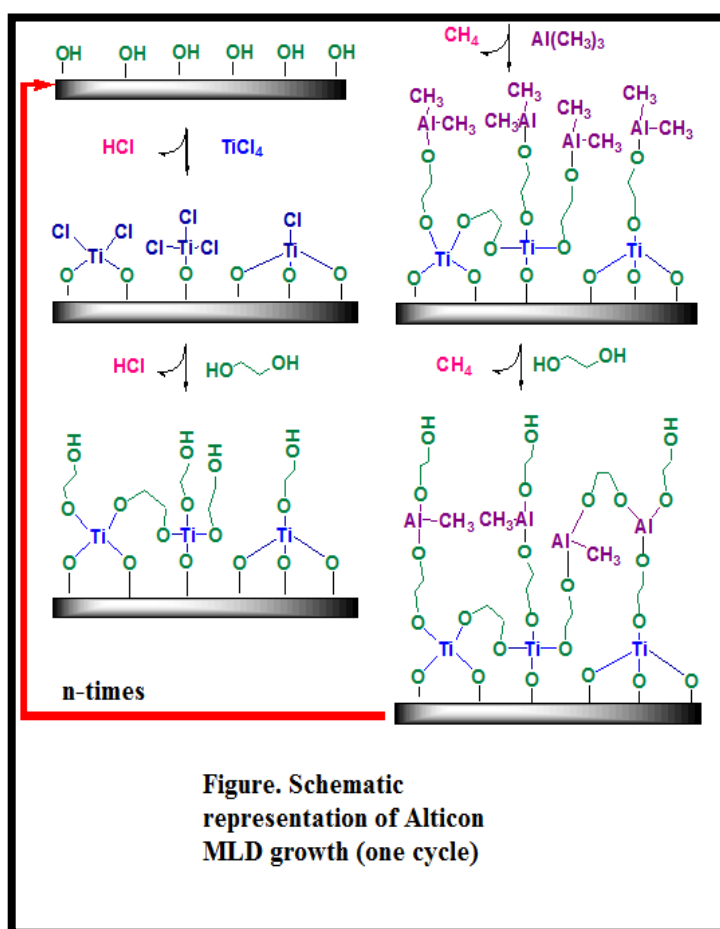
Keywords: molecular layer deposition, thin films, organic-inorganic films

MLD is a thin film deposition method that allows deposition of purely organic or hybrid organic-inorganic thin films from the gas phase. MLD films possessing a number of useful physical and chemical with potentially important applications.

For example, these hybrid films allow to synthesize high-quality flexible thin films used in polymer electronics, obtain porous thin films by annealing in air for producing highly selective membrane filters and separators. In the presented research we examined a way of deposition of thin film alloy of aluminum and titanium alkoxides ("Alticon"). These films were prepared by alternate dosing of titanium chloride (TiCl_4), ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) and trimethylaluminum ($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Al}_2$) into the reaction chamber. The MLD alticon film deposition process is schematically shown in Figure. Repeating the MLD cycles allows film deposition with atomic level thickness control.

Use of *in situ* QCM allowed to observed change in mass gain during individual precursor in "real time" which made possible to optimize the film deposition process temperature and to draw some conclusions about the mechanism of the surface reactions. The data shows that a combination of these precursors at 115 °C allows us to obtain a stable films growth with a thickness control about 0.4 nm per cycle. The elemental analysis of the films

showed that the titanium atom concentration was 2.15 at.% compared to 12.51 at.% of aluminum atoms, which is significantly lower than could be predicted from the ideal film growth scheme shown in figure above. We believe that this might be caused by the partial substitution of titanium-oxygen bonds with aluminum-oxygen after trimethylaluminum dose. This suggests that the Alticon films synthesis process is the result of competing deposition and etching processes (titanium-alkoxide part of the film partial removal). This mechanism is directly confirmed by the QCM data and indirectly by our thermochemical calculations. The results allow potentially predict the composition and possible structure of other similar two or more component MLD films.



MOLECULAR LAYER DEPOSITION (MLD) OF VANADIUM-TITANIUM ORGANIC-INORGANIC THIN FILMS

¹K.N. Ashurbekova, ¹R.R. Amashaev, ¹Kr.N. Ashurbekova, ¹I.M. Abdulagatov,
²M.Kh. Rabadanov, ^{2,3}A.I. Abdulagatov

¹Dagestan State University, Department of Chemistry, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation;

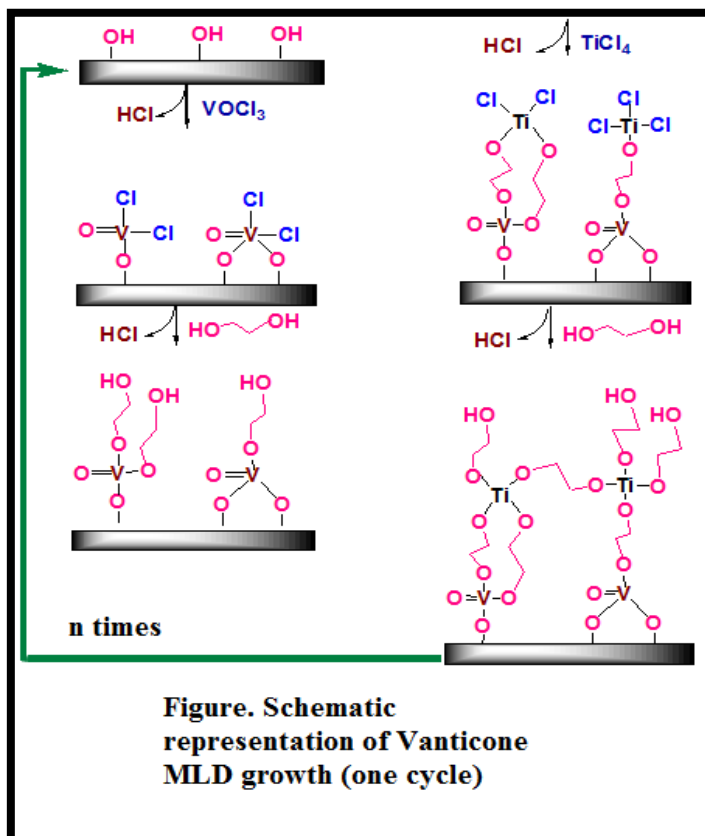
²Dagestan State University, Department of Physics, Makhachkala, Dagestan, Russian Federation;

³University of Colorado, Boulder, CO 80309, U.S.A.

In this work molecular layer deposition (MLD) of vanadium-titanium organic-inorganic thin films known as “vanticones” were deposited and studied. *In situ* Quartz crystal microbalance (QCM) has been used to monitor mass gain and loss during individual precursor dose allowing growth process optimization. *Ex situ* X-ray techniques such as X-ray reflectivity (XRR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to determine film growth rate, density and composition. Analysis of obtained data suggested non ideal growth behavior that believe to be related vanadium-oxygen to titanium-oxygen substitution reaction resulting in lower than expected concentration of vanadium atoms.

Keywords: molecular layer deposition, organic-inorganic thin films, vanadium-titanium alkoxides

In this work molecular layer deposition (MLD) technique were used to grow vanadium-titanium alkoxide films. MLD is a gas phase thin film deposition technique based on similar principals as well known atomic layer deposition (ALD) technique. In contrast to ALD, MLD used to deposit organic or hybrid organic-inorganic thin films with atomic/molecular level thickness and composition control. Vanticones were deposited using alternative dose of vanadium oxytrichloride (VOCl_3), titanium tetrachloride (TiCl_4) and ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Vanticone films were deposited at reactor temperatures was varied from 115°C to 135°C . One cycle of vanticone film deposition process is schematically shown in figure.



As expected, QCM showed mass gain with metal precursor doses and mass loss with ethylene glycol in accordance with proposed reaction mechanism shown in a figure. Vanadium-titanium hybrid film had a growth rate of 5.5 Å per cycle, density 1.8 g/cm³ and RMS roughness of 3.5Å. Deposited hybrid film had atomic composition of Ti (5.81 at. %), V (0.92 at.%), C (58.20 at.%), O (31.80 at.%), Cl (3.27 at.%). As can be noticed, atomic concentration of titanium atoms in the film is significantly higher than number of vanadium atoms that can be deduced from the above figure suggesting non ideal MLD film growth. This observation was attributed to substitution of the vanadium-oxide bonds to titanium-oxide bonds during TiCl₄ dose. Therefore, vanticone MLD film growth accompanied by partial vanadium removal by substitution reaction. Our thermochemical calculations suggest that this could be a viable reaction mechanism that was supported also by QCM data.

Секция 2. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 541.128. 542.971

РАЗРАБОТКА НАНОРЕАКТОРОВ НА ОСНОВЕ ТРЕХМЕРНЫХ ПОЛИМЕРОВ

М.Г. Абдуллаев

Дагестанский государственный университет

E-mail: mahram-ivgu@rambler.ru

В работе предложены методы разработки нанореакторов на основе трехмерных полимеров АВ-17-8, АН-1 и АН-108-э с заданными характеристиками и изучены их свойства для эффективного применения в каталитическом синтезе различных органических соединений.

Ключевые слова: трехмерные полимеры, нанореакторы, палладийсодержащие полимеры, каталитический синтез.

In the proposed methods for developing nanoreactors based on three-dimensional polymers АВ-17-8, АН-1 and АН-108-e with specified characteristics and studied their properties for effective use in the catalytic synthesis of various organic compounds.

Keywords: three-dimensional polymers nanoreactors, palladium polymers, catalytic synthesis.

Динамический прогресс современного общества невозможен без опережающего развития методов органической химии, поскольку уровень жизни человека напрямую определяется высокотехнологичным производством, непосредственно зависящим от органической химии. В этой связи, интенсивно развиваются новые подходы, которые дают начало целым областям современной органической химии, например синтез с «атомарной точностью». При этом особо выделяют каталитические методы синтеза органических соединений, которые позволяют эффективным и экологически чистым путем получать целевые продукты [1,2]. Из каталитических методов, помимо классических гомогенных и гетерогенных катализаторов, выделяют органокатализ, т.е. применение в качестве катализаторов или их носителей низкомолекулярных или высокомолекулярных органических соединений [1-11].

Наиболее перспективными являются металлсодержащие полимеры, которые сочетают в себе большинство преимуществ гомогенных и гетерогенных катализаторов, а частично и «идеальных» катализаторов-ферментов. Во многом их уникальность обусловлена образованием особых наноразмерных (1-100нм) активных центров или так называемых нанореакторов [12-14], которые представляют собой прочно закрепленные кластеры металлов в трехмерной струк-

туре полимерной ячейки. В этой связи является актуальной разработкой и изучение свойств нанореакторов с заданными характеристиками для эффективного применения в каталитическом синтезе различных органических соединений. В данной работе разработаны теоретические и экспериментальные методы и подходы получения нанореакторов на основе трехмерных полимеров АВ-17-8, АН-1 и АН-108-э. Методика получения наноструктурированных металлополимерных катализаторов, доказательство их структуры и каталитических свойств, проведение экспериментов и анализа реакционных смесей описаны в работах [14,21-24].

Рассмотрим разработку нанореакторов на примере моделирования строения анионита АВ-17-8 и палладийсодержащего катализатора на его основе. Полученные ранее экспериментальные факты (результаты потенциометрического титрования анионитов, ИК- и РФЭ-спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии, данные полученные при изучении скорости катализируемой реакции от содержания палладия в анионите, изучение набухания палладийсодержащих анионитов с одинаковыми функциональными группами, титрование каталитическими ядами [13,14] стали основой для проведения квантовохимического моделирования активных центров палладийсодержащего катализатора АВ-17-8-Pd. Полимер АВ-17-8 – это аминированный хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола (ДВБ) с содержанием сшивающего агента 8 масс.% имеет регулярную полимерную сетку. Средний эффективный радиус пор сополимеров стирола с п-ДВБ 480 Å, а с техническим ДВБ он уменьшается до 370 Å [15]. Полная обменная емкость анионита составляет 3,8 – 4,5 мг-экв/г. Анионит обладает высокой химической и термической стойкостью, поэтому он нашел свое применение в качестве носителя при закреплении комплексов переходных металлов. Исходя из состава сополимера, можно предположить, что средняя длина стирольного фрагмента между узлами составляет 10-12 молекул.

В качестве моделей полимера были рассчитаны системы, содержащие 4, 11 и 22 стирольных фрагмента, соответственно модели П4, П11 и П22. Модель П11 представляет собой цепь из 11 молекул аминированного, хлорметилированного стирола. Модель П22 - дивинилбензол, соединенный с двумя цепями, состоящими из 11 молекул аминированного, хлорметилированного стирола каждая (рис. 1).

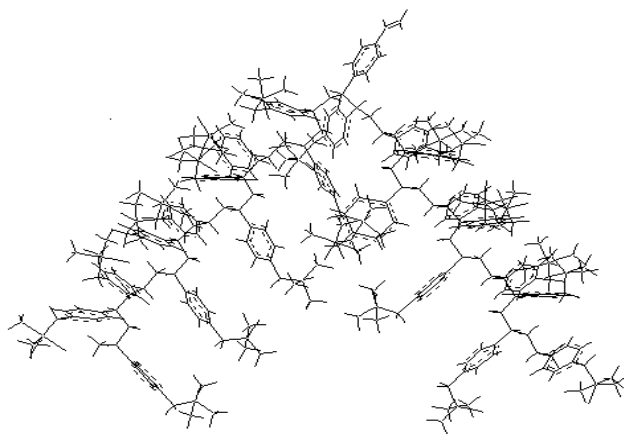


Рисунок 1 - Модель П22 полимера АВ-17-8

Для моделей П11 и П22 невозможно провести расчеты методом MNDO из-за большого числа атомов. Поэтому оптимизация геометрии была выполнена с помощью молекулярной механики (ММ+). Модель П4 представляет собой цепь из 4 молекул аминированного, хлорметилированного стирола (рис. 2). Для этой модели с использованием полуэмпирического метода AM1 выполнены расчеты с полной оптимизацией геометрии.

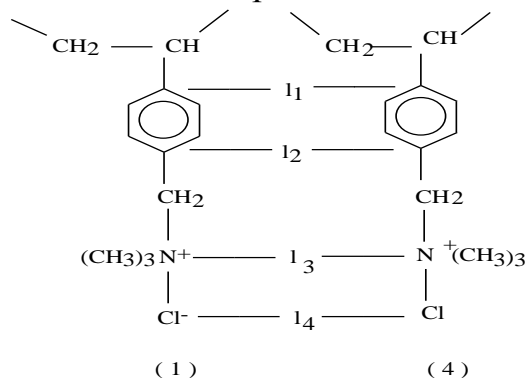


Рисунок 2 - Модель П4 полимера АВ-17-8

В табл. 1 приведены некоторые результаты расчета (представлены расстояния между отдельными атомами (1) и (4) стирольных фрагментов (рис. 2). Т.к. расстояния все между атомами имеют близкие значения, то можно сделать вывод о том, что боковые звенья полистирольной цепочки лежат в практически параллельных плоскостях. Это подтверждается проведенными расчетами более сложной модели П11.

Таблица 1 - Некоторые результаты расчета моделей полимера АВ-17-8

Модели	П4	П11
Метод расчета	AM1	ММ+
l_1	6,62	6,65
l_2	7,12	6,78
l_3	7,47	5,96
l_4	8,35	6,91

По данным расчетов можно сказать, что полимер имеет спиралеобразный вид. Каждый следующий стирольный фрагмент повернут на 120° относительно предыдущего, то есть каждый четвертый фрагмент будет началом нового витка (рис. 3). Группы $-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, участвующие в закреплении палладия, представляют собой искаженные бипирамиды.

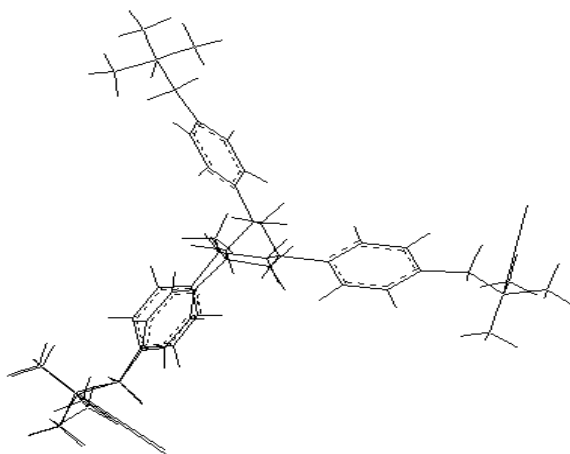


Рисунок 3 - Трехмерная модель П4 полимера АВ-17-8

Один из способов получения катализаторов на основе ионообменных смол - пропитка полимера растворами солей переходных металлов [16]. В нашем случае это анионит АВ-17-8 и раствор тетрахлорпалладоата калия в воде. Известно [17], что соли палладия подвергаются гидролизу с образованием полиядерных комплексов. Следовательно, можно предположить, что палладий будет закрепляться не только в виде моноядерных комплексов, но и полиядерных. Активные центры в металлополимерных катализаторах фактически представляют собой нанореакторы, т.е. наноразмерные кластеры или частицы металла наноразмерной дисперсности, стабилизированные полимерной матрицей, где протекают химические превращения субстратов. Закрепленные нанореакторы могут быть получены двумя путями: 1) введением комплексов переходных металлов или их ассоциатов в полимер и последующим восстановлением в присутствии полимеров с образованием наноразмерных кластерных частиц; 2) закреплением заранее сформированных наноразмерных кластеров на полимерах [16,18]. В случае синтеза АВ-17-8-Pd формирование активных центров идет по первому пути. Согласно литературным данным [19], химическое закрепление палладия может происходить за счет образования донорно-акцепторных, ионных или ковалентных связей с функциональными группами ионита, который выступает в роли макролиганда. Тип образующейся связи определяется природой реагирующих компонентов. Макролиганды взаимодействуют с комплексом переходного металла с образованием одной связи (монодентатное связывание), либо нескольких (полидентатное связывание). В последнем случае связывание осуществляется и по внутри-, и по межмолекулярному механизму. Если закрепление металла происходит на шитом полимере, то возможны два принципиально отличающихся варианта закрепления: а) на полимерной цепочке между узлами; б) вблизи узла полимерной сетки. В последнем случае будет проявляться так называемый хелатный эффект полимера, когда металлокомплекс связан с несколькими функциональными группами.

Рассмотрим оба варианта закрепления моноядерного комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ на анионите АВ-17-8. Ион $[PdCl_4]^{2-}$ - близкий к квадрату прямоугольник (точечная группа D_{2h}). В табл. 2 представлены результаты расчета геометрии те-

тетрахлорпалладоата, выполненные нами с помощью полуэмпирического метода ZINDO/1 с полной оптимизацией геометрии.

Таблица 2 - Результаты расчета геометрии тетрахлорпалладоата

$r(\text{Pd} - \text{Cl}_1(4)), \text{ \AA}$	2,17
$r(\text{Pd} - \text{Cl}_2(3)), \text{ \AA}$	2,17
$r(\text{Cl}_1(3) - \text{Cl}_2(4)), \text{ \AA}$	3,07
$r(\text{Cl}_2(1) - \text{Cl}_3(4)), \text{ \AA}$	3,07
$\angle(\text{Cl}_1\text{PdCl}_2), ^\circ$	90,0
$\angle(\text{Cl}_2\text{PdCl}_3), ^\circ$	90,3

По данным расчета (табл. 2) расстояние между атомами азота ближайших (т.е. первой и четвертой) (рис. 4) функциональных групп составляет 7,47 Å (AM1) и 5,96 Å (MM+).

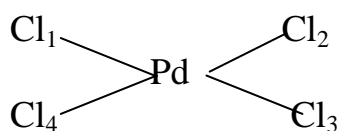


Рисунок 4 - Геометрия комплекса тетрахлорпалладата

Самое большое расстояние между атомами хлора в $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ 3,07 Å (табл. 2), поэтому вероятнее всего закрепление одного иона тетрахлорпалладата с участием одной функциональной группы, что подтверждается при рассмотрении данных потенциометрического титрования анионитов подобной структуры. В закреплении полядерных комплексов ($[\text{Pd}_n\text{Cl}_{2n+2}]^{2-}$) могут принимать участие соседние функциональные группы полимерной цепи, т.е. в положении 1-4 (рис. 5). При восстановлении таких комплексов водородом или борогидридом натрия будет образовываться палладиевый кластер, фиксированный в ячейке полимера.

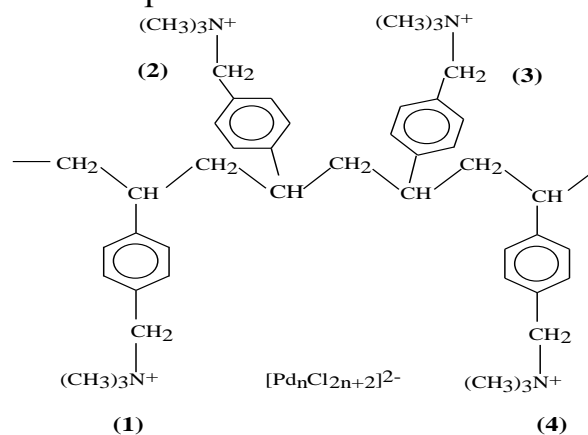


Рисунок 5 - Закрепление полядерного комплекса на полимерной цепи

Построенная модель элементарной ячейки полимера представляется искаженным многогранником, в вершинах которого находится дивинилбензол, а ребра состоят из фрагментов полистирола, содержащего 10-12 молекул (рис. 6).

Внутренний диаметр такой ячейки составляет в среднем 16-17 Å, следовательно внутрь полимерной матрицы смогут проникнуть не все существующие в растворе полиядерные комплексы, а только некоторые, размеры которых невелики.

Согласно справочным данным, атомный радиус палладия - 1,37 Å, а межатомные расстояния в кристалле палладия - 3,89 Å. Учитывая то, что в состав активного центра входит 5-7 атомов палладия [13,14], такой кластер может иметь диаметр около 5 Å и закрепляться с помощью двух соседних (положение 1-4) функциональных групп анионита.

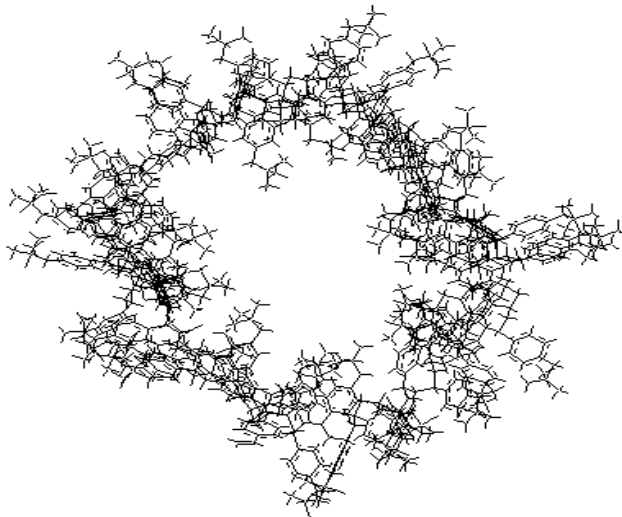


Рисунок 6 - Модель ячейки полимера АВ-17-8

Закрепление $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в узле может проходить с участием одной или двух-трех функциональных групп (расстояния между функциональными группами составляют 5,73, 4,65 и 3,88 Å). В большинстве случаев связывание одной частицы несколькими функциональными группами термодинамически более выгодно (проявляется хелатный эффект). При этом напряжение полимерной сетки минимально, а расстояния между функциональными группами способствуют максимальному перекрыванию орбиталей.

Полиядерные комплексы $[\text{Pd}_n\text{Cl}_{2n+2}]^{2-}$ закрепляясь в узле, будут стабилизированы двумя-тремя функциональными группами анионита. Металл очень хорошо закреплен на полимерной матрице (палладий не вымывается даже царской водкой), что, по нашему мнению, также указывает на закрепление палладиевого наноразмерного активного центра (нанореактора) вблизи узла полимерной сетки. Поскольку функциональные группы вблизи узла и на полимерной цепи одинаковы, общий механизм закрепления и образования полиядерных комплексов должен быть таким же, как и при закреплении на полимерной цепи. Только в этом случае закрепление палладия будет происходить вследствие замены не одного, а нескольких низкомолекулярных лигандов (Cl-) первой координационной сферы Pd (II) на лигандные группы полимера. Проведенные предварительные расчеты показывают, что полиядерные комплексы типа $[\text{Pd}_n\text{Cl}_{2n+2}]^{2-}$ ($n = 4 - 6$) могут "поместиться" вблизи узла рассматриваемой полимерной матрицы.

Изучение набухания палладийсодержащих анионитов с одинаковыми функциональными группами, но с разной степенью сшивки показало, что природа активных металлоцентров в них одинакова [20]. Учитывая это обстоятельство, следует отметить, что наибольшая вероятность образования идентичных активных центров будет при закреплении "готовых", т.е. существующих в растворе, полядерных комплексов вблизи узлов полимерной матрицы.

Таким образом, на основании проведенного моделирования и экспериментальных исследований показано, что активными центрами в палладийполимерах являются наноразмерные палладиевые кластеры, закрепленные вблизи узлов полимерной сетки. Разработанные нами катализаторы, представляющие собой нанореакторы, обладают уникальными свойствами в синтезе органических веществ разнообразного строения в мягких условиях, эффективность которых по сравнению с гомогенными или гетерогенными аналогами нами подтверждена неоднократно [21-25]. Поэтому разработка нанореакторов с заданными свойствами, в том числе и смешанными, т.е. когда на одном активном центре протекают различные реакции, можно рассматривать как перспективное направление в современном органическом синтезе.

Литература:

1. Анаников В.П. и др. Развитие методологии современного селективного органического синтеза: получение функционализированных молекул с атомарной точностью // Успехи химии. 2014, Т. 83. № 10. С. 885-985.
2. Белецкая И.П., Анаников В.П. Почему развитая страна не может существовать без органической химии // ЖОрХ. 2015. Т.51. вып.2. С. 159-161.
3. Аксенов И.А. Наноструктурированные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов //Дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук, Москва, 2014, 150 с.
4. Augustyn W. G., McCrindle R. I., Coville N. J. The selective hydrogenation of acetylene on palladium-carbon nanostructured catalysts //Applied Catalysis A: General. – 2010. – Т. 388. – №. 1. – С. 1-6.
5. Neyman K. M., Schauer mann S. Hydrogen Diffusion into Palladium Nanoparticles: Pivotal Promotion by Carbon //Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Т. 49. – №. 28. – С. 4743-4746.
6. Tew M. W. The roles of carbide and hydride in oxide-supported palladium nanoparticles for alkyne hydrogenation //Journal of Catalysis. – 2011. – Т. 283. – №. 1. – С. 45-54.
7. Karakhanov E.A. Nanocatalysts based on dendrimers // Pure and Applied Chemistry. – 2009. – Т. 81. – №. 11. – С. 2013-2023.
8. Караханов, Э.А., Максимов, А.Л., Золотухина А.В., Кардашев, С.В. Создание наноструктурированных каталитических систем на основе дендримеров и их каталитическая активность в гидрировании: синтез Ru наночастиц, инкапсулированных в дендримерные // Нефтехимия. - 2010.- Т. 50. - №3. - С. 15.
9. Караханов, Э.А., Максимов, А.Л., Золотухина, А.В., Филиппова, Т.Ю., Кардашев, С.В. Наночастицы палладия на дендример-содержащих носителях как

- катализаторы гидрирования непредельных углеводородов // Нефтехимия. - 2012. - Т. 52. - № 5. - с. 323-332.
10. Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. Наночастицы металлов в полимерных каталитических мембранах и ионообменных системах для глубокой очистки воды от молекулярного кислорода // Успехи химии, 2013, Т. 82, № 5, С. 465-482.
11. Колхаун М., Холтон Д, Томпсон Д., Твигг М. Новые пути органического синтеза. Практическое использование переходных металлов. Пер. с англ. М.: Химия. 2012, 389 с.
12. Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю., Горлов А.А. Кинетика восстановления эфиров п-нитробензойной кислоты в нанореакторах на основе сульфированных сетчатых полимеров // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 388-390.
13. Ключев М.В., Вайнштейн Э.Ф. Металлсодержащие полимеры – особый тип катализаторов. Иваново: ИХР РАН, 2014, 158 с.
14. Ключев М.В., Абдуллаев М.Г. Каталитический синтез аминов. Иваново: Издательство ИвГУ. 2014, 160 с.
15. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М. Химия, 1980, с.336.
16. Ключев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. Способ получения катализатора гидрирования и гидроаминирования. Патент РФ №2039599, БИ №20, 1995.
17. Троицкий С.Ю., Федотов М.А., Лихолобов В.А. Изучение состава продуктов гидролиза солей палладия (II) // Изв. АН. Сер.Хим.- 1993.- № 4.- С. 675.
18. Губин С.П., Кособудский И.Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах //Успехи химии.- 1983.- Т.52, № 8.- С.1350.
19. Маринский А.Я. Ионный обмен. М. Мир, 1968, с.9.
20. Ключев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. Влияние степени сшивания на каталитические свойства палладийсодержащего ионита. Нефтехимия, 1994, т.34, №3, сс. 246-248.
21. Абдуллаев М.Г., Гебекова З.Г. Кинетика получения п-ацетаминофенола и п-оксифенилсалициламида восстановительным ацилированием п-нитрофенола на палладиевых катализаторах // Вестник ДГУ, 2015, № 6, с. 205-209.
22. Абдуллаев М.Г., Гебекова З.Г. Гидрирование ароматических нитросоединений на палладийсодержащих анионитах // Нефтехимия, 2016, Т. 56, № 2, с. 166-170.
23. Abdullaev M.G., Klyev M.V., Abdullaeva Z.Sh., Gebekova Z.G. Kinetics and Mechanism of Synthesis of Novocaine in the Presence of Palladium-Containing Polymers // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2014. - vol. 48, Issue 5. - p. 343-346.
24. Abdullaev M.G., Klyev M.V., Abdullaeva Z.Sh. Palladium catalysts in the synthesis of local anesthetics (review) // Pharmaceutical Chemistry Journal. – 2010. - vol. 44, Issue 8. - p. 446-451.

25. Abdullaev M.G., Gebekova Z.G. Synthesis of Novocainamide by Hydrogenation of 4-Nitro-*N*-[2-(Diethylamino)Ethyl]Benzamide on Pd-Containing Anion Exchangers // *Pharmaceutical Chemistry Journal*, May 2015, Volume 49, Issue 2, p. 120-121.

УДК 541.123.543.226

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ LiF-LiCl-CaMoO₄

Я.А. Дибиров

Филиал Объединенного института высоких температур РАН в Махачкале
E-mail: jakhya@yandex.ru

Дифференциально-термическим и рентгенофазовым методами физико-химического анализа исследован стабильный секущий треугольник LiF-LiCl-CaMoO₄ в призме составов четверной взаимной системы Li,Ca//F,Cl,MoO₄. Установлено, что поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов. Определены состав и температура плавления тройной нонвариантной точки.

Ключевые слова: физико-химический анализ, четверная взаимная система, ликвидус, эвтектика.

Differential thermal and x-ray methods of physical and chemical analysis investigated the slashing of stable triangle LiF-LiCl-CaMoO₄ in the prism of compositions of the quaternary mutual system Li,Ca//F,Cl,MoO₄. It is established that the liquidus surface of system consists of the following fields of crystallization source components. The composition and melting point triple point nonvariant.

Keywords: physical and chemical analysis, quaternary mutual system, liquidus, eutectic.

Получение новых эффективных композитных материалов с заданными свойствами невозможно без наличия диаграмм состояний многокомпонентных систем (МКС). Построение диаграмм состояний в настоящее время исключительно важной и трудоемкой областью материаловедения.

В качестве объекта исследований выбран секущий треугольник LiF-LiCl-CaMoO₄ в призме составов четверной взаимной системы Li,Ca//F,Cl,MoO₄. Исследования предприняты с целью получения поверхности ликвидуса, изучения фазового комплекса системы LiF-LiCl-CaMoO₄ и разработки теплоаккумулирующих фазопереходных материалов с высокими значениями энтальпий плавления.

Выбор данного объекта обусловлен тем, что в его состав входят кальциевый природный минерал повеллит (CaMoO₄) и литиевые соли, обладающие высокими значениями теплот плавления, а нонвариантные составы, расположенные в единичных составляющих многокомпонентных систем с участием стабильных диагоналей обладают наибольшей теплотой фазового перехода [1].

Исследования проводили дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа. Запись кривых охлаждения проводилась на установке ДТА, собранная на базе автоматического электронного потенциометра КСП-4, с усилением сигнала дифференциальной термопары фотоусилителем Ф116/1. Для термических исследований применялись платиновые микротигли и платина-платинородиевых термопары. Масса навесок 0,2 г. Квалификация исходных солей не ниже «х.ч.». Все составы выражены в молекулярных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

Все двойные системы ограничения треугольника LiF-LiCl-CaMoO_4 были исследованы ранее: LiF - LiCl [2]. Эвтектика при 484°C и содержит 34 мол.% LiCl ; LiF - CaMoO_4 [3], являющаяся стабильной диагональю тройной взаимной системы Li,Ca//F,MoO_4 . Эвтектика при 738°C и содержит 16,3 м.% CaMoO_4 ; LiCl - CaMoO_4 [4], являющаяся стабильной диагональю тройной взаимной системы Li,Ca//Cl,MoO_4 . Эвтектика при 585°C и содержит 4,7 мол.% CaMoO_4 .

В элементы ограничения исследуемого объекта входят три простые эвтектические системы. Можно сделать прогноз, что поля кристаллизаций всех трех исходных компонентов пересекутся в тройной инвариантной точке, расположенной ближе к двойной эвтектической точке e_1 (рис. 1).

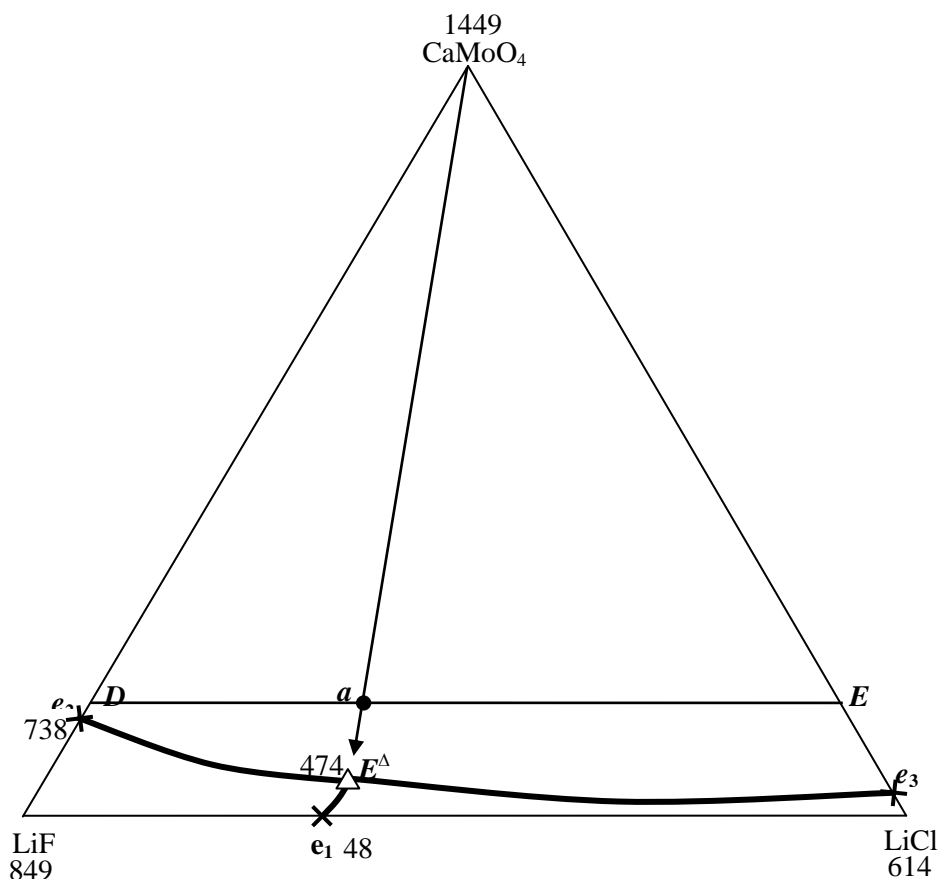


Рисунок 1 - Проекция политермы кристаллизации и политермического разреза $D - L$ на треугольник составов системы LiF-LiCl-CaMoO_4

Это предположение следует из проведенного анализа, который показывает, что молибдат кальция – наименее растворимый из всех солей, составляющих исследуемую систему, и, что во всех многокомпонентных системах с его участием, он занимает наибольшее поле кристаллизации на поверхности ликвидуса. Поэтому для экспериментального изучения выбран одномерный политермический разрез *D – E*, где *D* и *E* содержит только 20% CaMoO_4 , а LiF и LiCl по 80% (рис. 2).

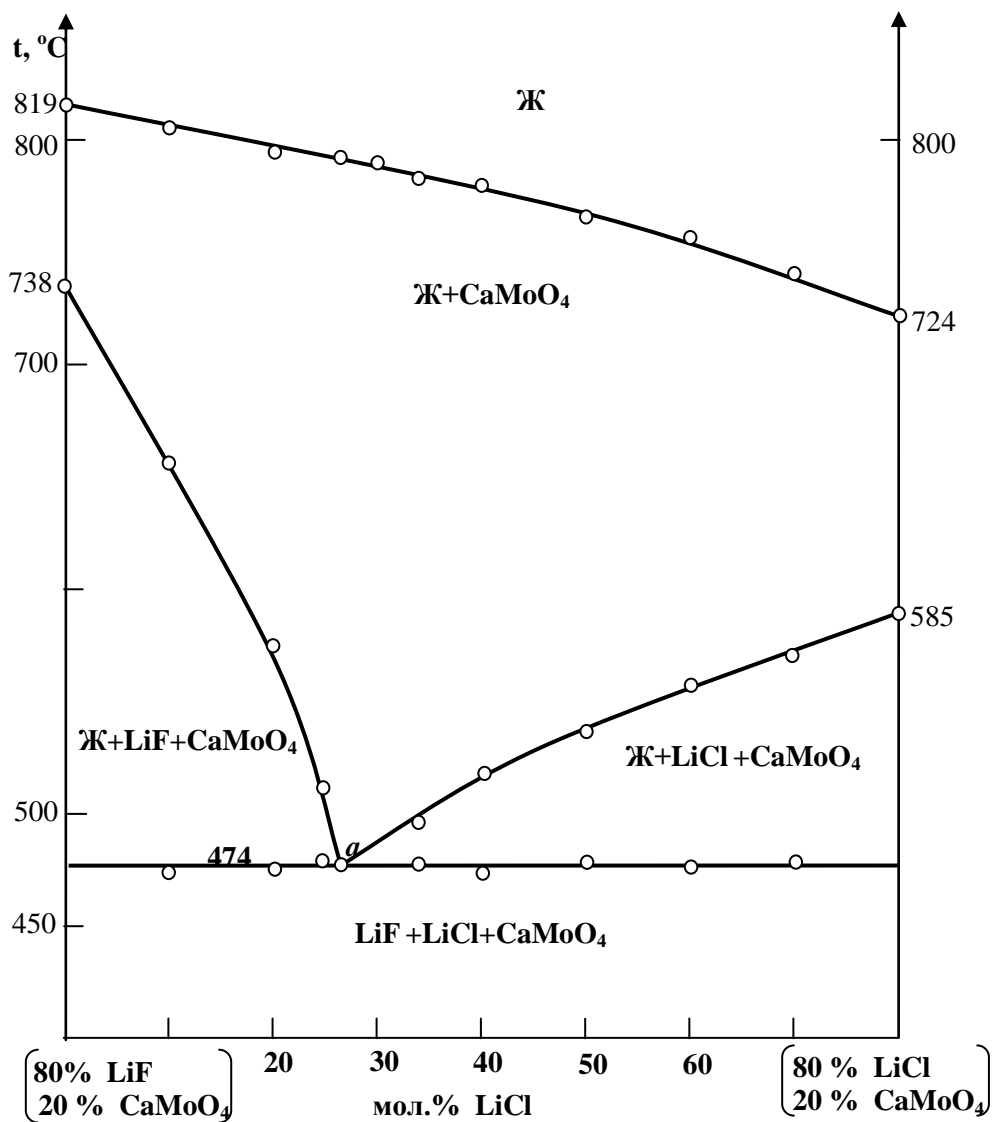


Рисунок 2 - Диаграмма состояния политермического разреза *D–L*

Согласно правилам проекционно-термографического метода исследования многокомпонентных систем [5], данное политермическое сечение фиксирует проекцию неинвариантной точки на разрез *D – L* с вершины молибдата кальция. На диаграмме состояния разреза *D–L* (рис. 2), построенной по данным ДТА, точка *a* является центральной проекцией неинвариантной точки с вершины молибдата кальция и показывает соотношение компонентов LiF и LiCl в тройном эвтектическом сплаве. Состав тройной эвтектики E^Δ , плавящийся при 474 °C и содержащий 31% LiF , 62% LiCl и 7% CaMoO_4 , выявлен изучением лучевого разреза $\text{CaMoO}_4 \rightarrow a \rightarrow E^\Delta$.

Идентификация твердых фаз полученного эвтектического состава подтверждена РФА.

Литература:

1. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984, 112 с.
2. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. Под ред. Н. К. Воскресенской. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961, 845 с.
3. Вердиев Н.Н., Бабаев Б.Д., Курбанмагомедов К.Д., Гасаналиев А.М. Журнал неорганической химии, 1996, т. 42. с. 847 – 849.
4. Гасаналиев А.М., Трунин А.С., Дибиров М.А. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, 1981, т. 4. с. 194 -196.
5. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006, 182 с.

УДК 547.789.9

S-ПРОИЗВОДНЫЕ 2-МЕРКАПТОБЕНЗТЕЛЛУРАЗОЛА

¹А.М.М. Али, ¹П.А. Рамазанова, ²Г.М. Абакаров, ³А.В. Анисимов,
¹Ш.К. Шахбанов, ²Р.М. Гаджимурадова, ³Х.С. Хибиев

¹Дагестанский государственный университет

²Дагестанский государственный технический университет

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

⁴Экспертно-исследовательский отдел № 2 (г. Махачкала) ЭКС-филиала ЦЭКТУ г. Пятигорск
E-mail:aurume1958@mail.ru

Проведён синтез новых гетероциклических соединений на основе 2-меркаптобензотеллуразола. Полученные соединения являются новыми соединениями, содержащими в своей молекуле различные функциональные группы. Сочетание в одной молекуле различных гетероатомов и разнообразных функциональных групп создает условия для конструирования новых соединений с определенными свойствами и практической направленностью.

Ключевые слова: Синтез, 2-меркаптобензотеллуразол, производные, спектры, 1-хлор-3-бромпропан, α -хлоруксусная кислота, этиловый эфир α -хлоруксусной кислоты и тиофенилкарбонил хлорид

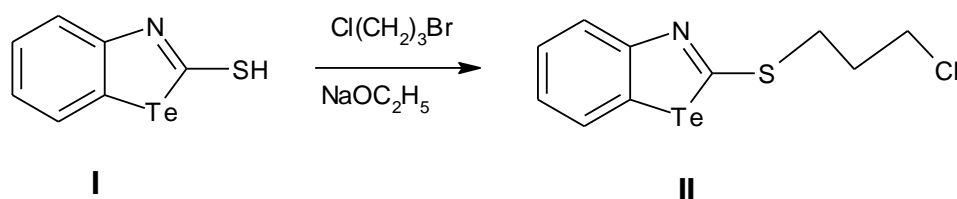
Synthesis of new heterocyclic compounds based on 2-mercaptobenzotellurazole has made. The derived compounds are novel compounds which are containing variety of functional groups in their molecule. The combination in the molecule different heteroatoms and various functional groups creates conditions for design of new compounds with specific properties and practical orientation.

Keywords: Synthesis, 2-merkaptobenzotellurazol, of derivatives, spectra, 1-chloro-3-bromopropane, α -chloroacetic acid ethyl ester, α -chloroacetic acid and chloride tiofenilkarbonil.

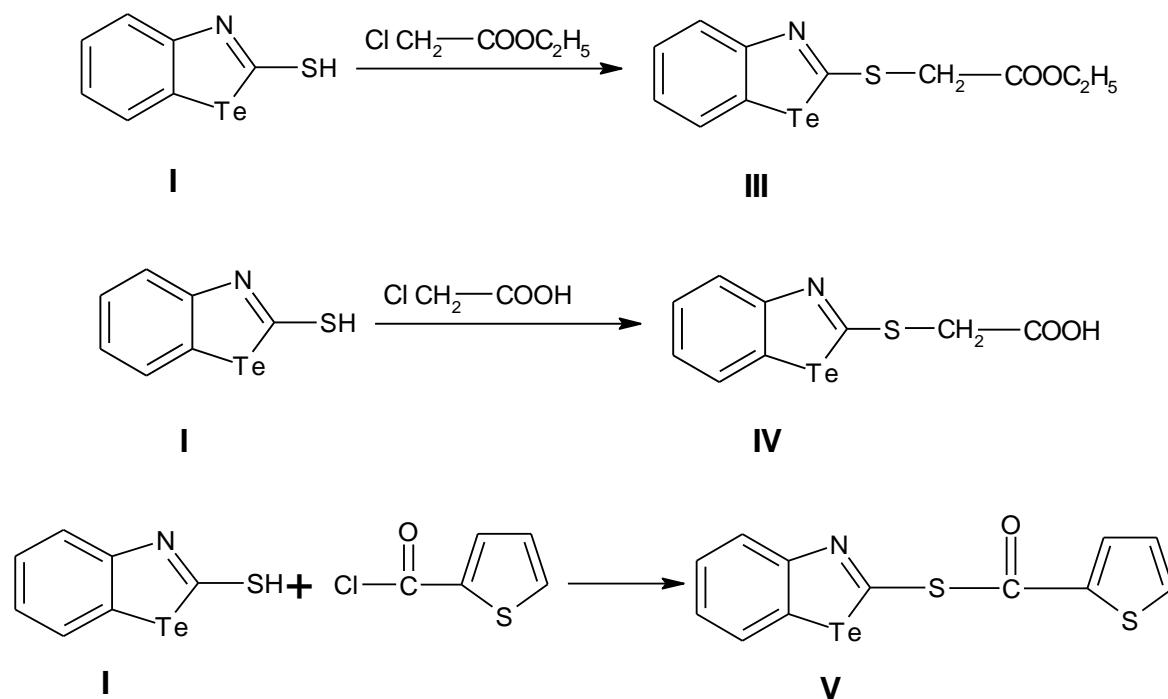
Синтез алкилпроизводных 2-меркаптобензимидазола, оксазола, тиазола и селеназола описан во многих работах [1-3]. Нами ранее были получены алкилпроизводные взаимодействием 2-меркаптобензтеллуразола с алкилгалогенидами в абсолютном этаноле [4, 5].

В продолжение этих работ мы провели алкилирование 2-меркаптобензтеллуразола с 1-хлор-3-бромпропаном, α -хлоруксусной кислотой, этиловым эфиром α -хлоруксусной кислоты и тиофенилкарбонил хлоридом. Для этого к раствору этилата натрия маленькими порциями при перемешивании добавляли 2-меркаптобензтеллуразол. К полученному раствору добавляли необходимое количество алкил и диалкилгалогенида. Отличительной особенностью реакции алкилирования по SH-группе для 2-меркаптобензтеллуразола является ее большая скорость по сравнению с другими меркаптобензхалькогеназолами. Все полученные производные 2-меркаптобензтеллуразола являются устойчивыми на воздухе соединениями, хорошо растворимые в органических растворителях. Структура и состав всех полученных соединений установлена с помощью методов ИК, ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и данных элементного анализа.

В ЯМР спектре соединения **II** имеются три дополнительных сигнала в виде триплета в области 4.50-4.47 м.д. для (2H, CH₂Cl), 4.05-4.00 м.д. для (2H, SCH₂) и мультиплета в области 1.99 м.д. для (2H, CH₂), доказывающие об образовании 2(3-хлорпропил)тиобензтеллуразола. А также в ИК-спектре имеются полосы поглощения в областях 2933, 1458 см⁻¹, характерная для -CH₂- групп и 1427 см⁻¹, характерная для ароматического кольца.



В масс-спектре соединения **III** имеется пик молекулярного иона $m/z=223$ (100, %), соответствующий элиминированию атома теллура, что является отличительной особенностью для S-производных 2-меркаптобензтеллуразола. В ИК-спектрах соединений **III-V** присутствует полоса поглощения в области 1720 см⁻¹, а также в спектре ЯМР C¹³ имеется сигнал в области 61,09 м.д., характерная для C=O группы.



Об образовании соединения **V** свидетельствует наличие дополнительных сигналов в ПМР-спектре в области 7.20-7.60 м.д., соответствующих гетероциклу – тиофенилу.

Работа выполнена на базе научно-образовательного центра «Химия и химическая технология» с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитическая спектроскопия».

Литература:

1. Harizi A., Romdhane A., Mighri Z. Synthesis and reactivity of benzoxa(thia)zole-2-thiones: new route to 2-alkylthiobenzoxa (thia)zoles. // *Tetrahedron Lett.* 2000; 41: 5833-5835.
2. By Dang, Pan; Zeng, Weilan; Liang, Yun. Copper-Catalyzed Three-Component Synthesis of Benzothiazolethiones from *o*-Iodoanilines, Isocyanide, and Potassium Sulfide // *From Organic Letters* (2015), 17(1), 34-37. Language: English, Database: CAPLUS, DOI:10.1021/ol503186w.
3. Narkhede H.P., More U.B., Dalal D.S., and Mahulikar P.P. Solid supported of mercaptobenzimidazole derivatives using microwaves. // *Journal of Scientific & Industrial Research.* Vol. 67, May 2008 pp. 374-376.
4. Али А. М. М., Рамазанова П.А., Абакаров Г. М., Тараканова А.В., Анисимов А.В. Новые производные 2-меркаптобензтеллуразола // *Журнал общей химии* . 2016. Т. 86. № 4. С. 643-647.
5. Рамазанова П.А., Али А.М. М., Абакаров Г.М., Плохих Е.В. 2-Меркаптобензтеллуразолы и способ их получения. Патент RU 2546674 С2 10.04.2015.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ОСОБЕННОСТИ ИЗОТЕРМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ СУСПЕНЗИЙ БЕНТОНИТОВ

¹Р.Х. Дадашев, ²Р.С. Джамбулатов, ¹Д.З. Элимханов

¹Академия наук Чеченской Республики

²Чеченский государственный педагогический университет

E-mail: asldzam@mail.ru

В литературе существует мнение, что экстремумы на изотермах поверхностного натяжения суспензий бентонитов связаны с адсорбцией ионов, переходящих из дисперсной фазы в поверхностный слой. Полученные экспериментальные данные указывают на наличие прямой или косвенной связи между размерами частиц дисперсной фазы и наличием особенностей на изотермах поверхностного натяжения суспензий бентонита. Показано, что при увеличении дисперсности твердой фазы бентонита, происходит уменьшение или исчезновение минимума на изотермах поверхностного натяжения.

Ключевые слова: бентонит, поверхностное натяжение, адсорбция, экстремум, изотерма, твердая фаза, диспергирование.

In the literature there is an opinion that the extremum on isotherms of surface tension of bentonite suspensions related to the adsorption of ions passing from the dispersed phase in the surface layer. The experimental data indicate that there is a direct or indirect link between the dispersed phase particle size and the presence of features on the surface tension isotherms of bentonite suspensions. It has been shown that increasing the dispersion of solid bentonite phase, there is a decrease or disappearance of low surface tension isotherms.

Keywords: bentonite, surface tension, adsorption, isotherm, solid phase, dispersion.

Концентрационная зависимость поверхностного натяжения (σ) двухкомпонентных растворов передается гладкой кривой, вогнутой к оси составов. Предложено множество уравнений для теоретического описания этой зависимости [1,2]. Для идеальных растворов эта зависимость передается логарифмической функцией.

При экспериментальных исследованиях изотерм σ , любые особенности этой кривой (минимум, максимум, точка перегиба), пытаются связать с особенностями строения растворов (химические свойства, образование кластеров и т.п.).

Совершенно иная ситуация складывается при изучении σ суспензий. В отличие от растворов, суспензии содержат твердые частицы, а следовательно, границу раздела твердая фаза – жидкость. С другой стороны, при изменении

концентрации твердой фазы, может меняться концентрация ионов, присутствующих в дисперсионной среде. Поэтому вопрос о концентрационной зависимости σ в суспензиях носит сложный характер и сам процесс формирования поверхности многофакторный. По-видимому, этим обусловлено относительно слабое изучение поверхностных свойств суспензий бентонитов.

В работе [3] экспериментально изучена концентрационная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонитов. При этом получены сложные изотермы σ с глубоким минимумом при 3-5% твердой фазы. Бесспорно, представляет интерес определить природу этого экстремума, т.к. это позволит пролить свет на особенности формирования поверхностного слоя суспензии. Следует отметить, что отличительной особенностью суспензии бентонитов является то, что дисперсная фаза, может содержать наноразмерные частицы. Поэтому от пространственной ориентации этих частиц в поверхностном слое, может зависеть и свойства этой поверхности. Но степень этой зависимости остается до конца невыясненным.

Из анализа литературы, посвященной исследованиям суспензий бентонитов, можно сформулировать несколько альтернативных гипотез, призванных объяснить природу минимумов на изотерме σ :

- адсорбция ионов, переходящих из твердой фазы в дисперсионную среду;
- влияние размеров частиц бентонита.

Общепринято считать, что водные и неводные растворы электролитов (в том числе ионы калия и натрия, входящих в ионообменный комплекс бентонита) проявляют выраженные поверхностно-инактивные свойства во всем концентрационном интервале. Однако некоторыми авторами [4,5] приводятся данные, свидетельствующие о том, что при определенных концентрациях, ионы натрия, хлора, калия, проявляют поверхностно-активные свойства. Отсутствие единого мнения о строении поверхностного слоя водных растворов электролитов связано с отсутствием единых теоретических моделей и подходов ее изучения.

В связи с противоречивостью литературных данных по поверхностным свойствам растворов неорганических электролитов, нами [6,7], было измерено поверхностное натяжение разбавленных водных растворов хлорида натрия и калия, в концентрациях, соответствующих экстремумам на изотермах поверхностного натяжения суспензий бентонитов. Как следует из полученных данных, изотермы σ представляют собой гладкие кривые, монотонно повышающиеся с увеличением концентрации электролитов, что полностью соответствует классическим представлениям о поверхностной инактивности ионов электролитов.

Второе предположение о причине локальных минимумов на изотермах σ , связано с возможным влиянием размеров частиц, образующихся в результате самопроизвольного диспергирования твердой фазы в суспензии бентонита.

Для выявления роли, которую могут оказывать размеры частиц на поверхностное натяжение, образцы природных бентонитов были подвергнуты ультразвуковому и термическому диспергированию. В дальнейшем, в этих суспензиях было измерено поверхностное натяжение методом висящей капли при различ-

ных температурах. Полученные результаты представлены на рис. 1,2. Как видно из графиков после ультразвукового и термического диспергирования на суспензии минимум на изотерме σ практически исчезает, что свидетельствует о том, что размеры частиц, имеют решающее значение при формировании минимума.

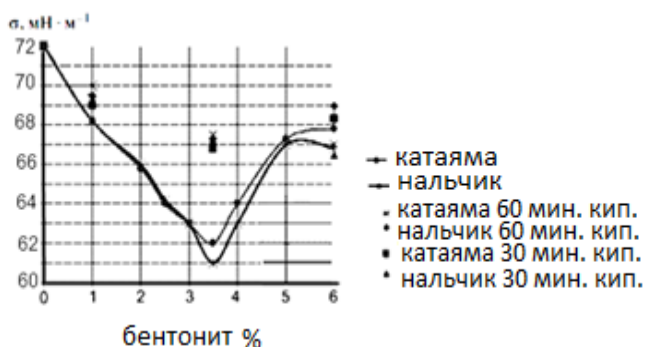


Рисунок 1 - Концентрационная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонитов до и после термического диспергирования

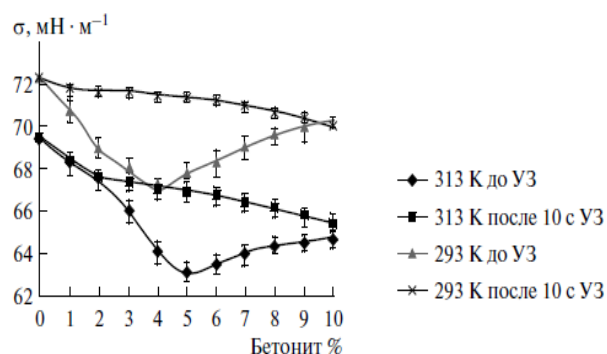


Рисунок 2 - Концентрационная зависимость поверхностного натяжения суспензий бентонитов до и после ультразвукового диспергирования (10 сек.)

С другой стороны, эти данные свидетельствуют не в пользу версии о влиянии ионов электролитов на образование минимумов на изотерме поверхностного натяжения суспензий бентонита. Если бы минимум на изотерме σ был бы обусловлен ионами электролитов, переходящих из фазы в среду, то диспергирование не должно было приводить к исчезновению минимума на изотерме σ . Диспергирование увеличивает концентрацию ионов, за счет увеличения площади контакта между твердой фазой и дисперсионной средой и максимум на изотермах σ должен наблюдаться при малых концентрациях твердой фазы, т.е. он должен смещаться в область меньших концентраций твердой фазы, а не исчезать.

Литература:

1. Дадашев Р.Х., Хоконов Х.Б., Элимханов Д.З., Бичуева З.И. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения двойных систем Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2007.- Т.71.№2.- С.264-266.
2. Dadashev R., Kutuev R., Elimkhanov D. Analytical description of concentration dependence of surface tension multicomponent systems 13th International Conference on Liquid and Amorphous Metals IOP Publishing Journal of Physics: Conference Series V. 98, 2008 062029 doi:10.1088/1742-6596/98/6/062029.
3. Дадашев Р.Х., Межидов В.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. О природе особенностей изотерм поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов. Известия РАН. Серия физическая, 2014, том 78, № 4, с. 433–435.
4. Федорова, А. А. Поверхностное натяжение и адсорбция электролитов на границе раздела фаз водный раствор-газ /А. А. Федорова, М. В. Улитин // Журнал физической химии. - 2007. - Т. 81. - № 7. - С. 1279 -1281.

5. Tadros, Th. F. Applied Surfactants. Principles and Applications /Th.F. Tadros. - Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005. - 634 с.
6. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З. Особенности концентрационной зависимости поверхностного натяжения водных суспензий бентонитов. Журнал физической химии, 2015.- Т. 89.- № 8.- С. 1338–1340
7. Дадашев Р.Х., Джамбулатов Р.С., Элимханов Д.З., Джумаев А.М. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100. Сборник «Труды КНИИ РАН» № 5 Грозный 2012. С. 3-7.

УДК: 546.26-162:544.478

МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

М.В. Ключев, Н.А. Магдалинова, П.А. Калмыков

Ивановский государственный университет

E-mail: klyuev@inbox.ru, mn2408@mail.ru

На примере модельной реакции гидрирования нитробензола проведено сравнение активности и стабильности палладий- и платинусодержащих углеродных наноматериалов (наноалмазы, нанотрубки, нановолокна, оксид графита). Показано, что такие катализаторы существенно стабильнее, чем традиционный 1 мас. % Pd/C, а наиболее эффективны катализаторы с меньшим массовым содержанием платины или палладия.

Ключевые слова: катализаторы, углеродные наноматериалы, углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, наноалмазы, гидрирование.

For example of the model reaction of hydrogenation of nitrobenzene compared the activity and stability of the palladium- and platinum-containing carbon nanomaterials (nanodiamonds, nanotubes, nanofibers, graphite oxide). It is shown that such catalysts are much more stable than the traditional 1 wt. % Pd/C, and the most effective catalysts with a lower weight content of platinum or palladium.

Keywords: catalysts, carbon nanomaterials, carbon nanofibers, carbon nanotubes, nanodiamonds, hydrogenation.

Проблема создания новых высокоактивных и эффективных катализаторов актуальна и практически значима, поскольку в современной химической промышленности каталитическими являются более чем 90% процессов. Основные требования, предъявляемые к катализаторам, используемым в промышленных процессах, можно сформулировать так: экономичность, энергоэффективность и экологичность, которые в свою очередь определяются следующими параметрами: активность, селективность и стабильность (или время жизни).

Активной частью большинства катализаторов, в том числе процессов гидрирования, являются металлоцентры, представляющие собой частицы металлов, связанные с носителем, который не является инертным и тоже участвует в каталитических превращениях, связанных, например, с координацией молекул субстрата на металлоцентрах. Поэтому размеры и природа металлоцентров, а также их доступность молекулам превращаемых соединений – важные составляющие, определяющие активность и селективность катализаторов.

За последние несколько лет появилось большое количество статей, часть из которых обобщена нами в монографии [1], посвященных получению и исследованию нового поколения катализаторов, представляющих собой наноразмерные частицы металлов и/или их соединений, тем или иным способом связанные с углеродными наноматериалами (фуллерены и фуллереновая сажа, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), графеноподобные материалы, наноалмазы (НА)). Такие новые материалы могут быть использованы в качестве катализаторов реакций органического синтеза, в том числе гидрирования, гидрогенизационном аминировании, гидродегалоидировании, кросс-сочетании, и др.

Нами последние несколько лет ведутся работы по синтезу платину- и палладийсодержащих катализаторов на основе углеродных наноматериалов (фуллереновая чернь, УНТ, УНВ, НА, оксид графита) и изучению их активности, селективности и стабильности в реакциях гидрирования (гидрирование, гидрогенизационное аминирование, гидродегалоидирование). В таблице в качестве примера исследований представлены результаты гидрирования нитробензола в одинаковых условиях на различных платину- и палладийсодержащих катализаторах. Видно, что более высокую каталитическую активность (TON – число оборотов реакции, которое показывает, сколько молей субстрата превращается на 1 моль металла в минуту, мин^{-1}) имеют Pt- и Pd-наноалмазы (Pt/НА и Pd/НА) (табл., поз. 1-4 и поз. 8-10 соответственно) по сравнению с коммерческим катализатором 20 мас. % Pt/C марки E-ТЕК (поз. 7) и обычным 1 мас. % Pd/C (поз. 14) соответственно. Pt/НА также превосходят по активности платинусодержащие УНТ (поз. 5) и УНВ (поз. 6), а Pd/НА – Pd-содержащий оксид графита, функционализированный этилендиамином (ОГ+ЭДА) (поз. 11-12), и ZnO, модифицированный полиэтиленгликолем (ПЭГ, с молекулярной массой 6000) (сравнивая поз. 8 и поз. 13). Наблюдается обратная зависимость активности от содержания металла: более эффективны катализаторы с меньшим массовым содержанием платины или палладия.

Таблица 1 - Гидрирование нитробензола на Pt- и Pd-содержащих катализаторах

№ п/п	Pt-содержащие катализаторы	TON, мин^{-1}	№ п/п	Pd-содержащие катализаторы	TON, мин^{-1}
1	5 мас. % Pt/НА	29.2	8	1 мас. % Pd/НА	133.0
2	10 мас. % Pt/НА	12.3	9	10 мас. % Pd/НА	89.6
3	15 мас. % Pt/НА	42.2	10	15 мас. % Pd/НА	65.0
4	20 мас. % Pt/НА	32.2	11	8.3 мас. % Pd/ОГ+ЭДА	14.5
5	4.4 мас. % Pt/УНТ	14.6	12	5 мас. % Pd/ОГ+ЭДА	13.3

6	19 мас. % Pt/УНВ	23.7	13	1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO	109.1
7	20 мас. % Pt/C (Е-ТЕК)	11.2	14	1 мас. % Pd/C	43.4

Условия реакции: $T=45^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2}=0.1$ МПа, 30 мг катализатора, 10 мг NaBH_4 , 10 мл этанола, 1 ммоль нитробензола. Ошибка в определении значений числа оборотов реакции (TON) не превышает 4-5%.

Изучение стабильности катализаторов в реакции гидрирования пяти последовательно добавляемых порций нитробензола показало, что в присутствии 1 мас. % Pd/C скорость реакции плавно снижается при гидрировании каждой последующей порции субстрата, и суммарное снижение составляет более 30%. В случае палладийсодержащих катализаторов на основе НА и оксида графита, функционализированного ЭДА, в аналогичных экспериментах общее снижение скорости незначительно и находится в пределах погрешности измерений. Следует отметить, что в гидрировании первых трех порций нитробензола наблюдается небольшая «разработка» палладиевых катализаторов на основе углеродных наноматериалов.

Таким образом, предложенные платину- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы представляют существенный интерес для использования в качестве катализаторов в реакциях гидрогенизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках госзадания (№ 114121750070).

Литература:

1. Клюев М.В., Магдалинова Н.А., Калмыков П.А. Катализаторы гидрогенизации на основе углеродных наноматериалов. Иваново: Изд. «Иван. Гос. Ун-т», 2015, 224 с.

УДК 544.6.018.2

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ЛЕЦИТИНА

К.В. Каргина, Л.А. Джигола, Г.Б. Мусагалиева
Астраханский государственный университет

В данной работе была изучена удельная электропроводность водных растворов лецитина. Полученные результаты позволяют отметить, что рассмотренные водные растворы лецитина являются ионной жидкостью в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выше.

Ключевые слова: сопротивление, электропроводность, ионная жидкость, лецитин, коэффициент электропроводности

There was researched the electrical conductivity of the lecithin aqueous solutions in the article. The obtained results were shown, that the lecithin aqueous solutions are ionic liquids, when the concentration is from $2 \cdot 10^{-3}$ mol / l and above.

Keywords : resistance, conductivity, ionic liquid , lecithin, conductivity coefficient

Ионные жидкости (ИЖ) являются перспективными объектами научных исследований и химической технологии. Они очень удобны для проведения в них различных химико-технологических процессов, поскольку остаются жидкими в широком интервале температур, не летучи, не воспламеняются, термически очень устойчивы и менее токсичны по сравнению с другими органическими растворителями. Химические свойства ИЖ можно изменять в широких пределах, путем выбора и комбинации катионов и анионов. Важнейшим вопросом химии ИЖ является изучение их ион-молекулярного состояния в растворах. Уникальность ИЖ состоит в том, что они одновременно являются растворителями и электролитами, растворенными в этих растворителях [1]. Несмотря на то, что ИЖ и их растворы начинают находить практическое применение в различных процессах, физико-химические свойства ИЖ мало изучены. В особенности это касается состояния ИЖ в растворах. Выше изложенное объясняет актуальность работы, посвященной изучению электропроводности растворов ионных жидкостей.

В настоящей работе было изучено сопротивление водных растворов лецитина при различных концентрациях, по полученным данным были произведены расчеты удельной и молярной электропроводности. Исследуемые растворы готовились весовым методом. Исходный раствор лецитина содержал 25 г лецитина в 1 дм³ раствора, что соответствует молярной концентрации $3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³. Рабочие растворы готовили методом последовательного разбавления в 2, 4, 8, 16, 32, 64 раза. Для измерения сопротивления растворов R (Ом), использовали электролитическую ячейку для измерения электропроводности, в которой находились электроды площадью по 1 см² и на расстоянии между ними в 1 см. Измерения проводили с использованием тестора (авометра марки РЕ-САНТА серии DT9205A), в результате измерений фиксировали сопротивление растворов, которое позволило рассчитать удельную электропроводность χ [2].

Далее рассчитывали молярную электропроводность. Расчеты проводили по формуле:

$$\lambda = \frac{\chi}{C_m} \cdot 1000 \quad (1)$$

По полученным данным строили график зависимости молярной электропроводности от разбавления ($V=1/C$) при температуре 298 К (рис.1).

Исходя из полученных данных (рис.1) можно отметить, что с ростом разбавления раствора лецитина, удельная электропроводность растворов увеличивается достигнув максимальной величины – электропроводности при бесконечном разбавлении. Водные растворы лецитина можно отнести к ассоциированным (слабым) электролитам, следовательно, чем слабее межмолекулярное взаимодействие в растворе, тем свободнее движутся ионы, тем выше электропроводность.

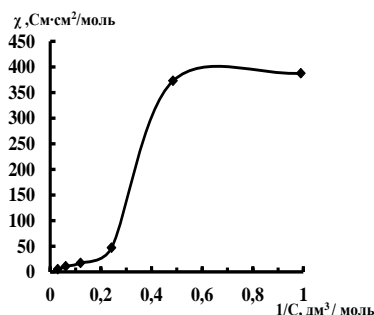


Рисунок 1 - Графическая зависимость удельной электропроводности водных растворов лецитина от разбавления при T=298 К

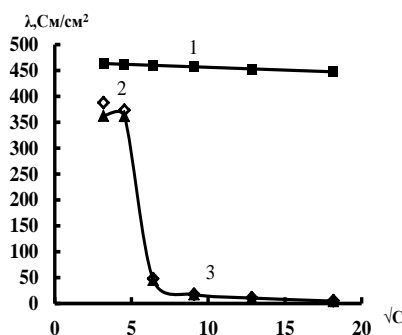


Рисунок 2 - Результаты проверки уравнения Онзагера: 1 – уравнение Онзагера, 2 – экспериментальная кривая, 3 - уравнение Онзагера с учетом α .

Для разбавленных растворов 1,1-валентных электролитов зависимость молярной электропроводности (ЭП) описывается уравнением Онзагера [3]:

$$\lambda = \alpha [\lambda_{\infty} - (A - B \cdot \lambda_{\infty}) \cdot \sqrt{\alpha \cdot C}] \quad (2)$$

где A и B – константы, зависящие от температуры, диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя, λ_{∞} – молярная ЭП при бесконечном разведении, α (f_e) – степень диссоциации электролита.

Проверка справедливости уравнения Онзагера расчетным методом с учетом неполной диссоциации в умеренно разбавленных растворах при условии подстановки концентрации свободных ионов равных αC по уравнению (2) дает хорошее совпадение с экспериментальными данными. На рис.2. приведены данные такой проверки (кривые 2,3). Экспериментальные точки достаточно хорошо сопоставимы с теоретическими расчетами. Отклонение от линейной зависимости возможно обусловлено тем, что при разбавлении раствора лецитина приводит к значительному увеличению коэффициента электропроводности:

$$f_e = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}} \quad (3)$$

Начальный участок, рассматриваемой кривой не подчиняется линейной зависимости, так как коэффициент электропроводности f_e в данных растворах имеют очень низкие значения, при дальнейшем разбавлении наблюдается линейная зависимость, имеющая хорошее совпадение с теоретической проверкой уравнения Онзагера. Так же была проведена проверка уравнение Онзагера для рассматриваемых водных растворов лецитина без учета коэффициента электропроводности f_e (кривая 1, рис.2), что подтверждает вывод о необходимости учета коэффициента электропроводности f_e для водных растворов органических электролитов. Полученные результаты позволяют отметить, что рассмотренные

водные растворы лецитина являются ионной жидкостью в интервале концентраций от $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выше.

Основой механизма функционирования лецитина, являющегося липидоподобной ИЖ, в живых организмах является передача нервных импульсов. В дальнейшем планируется провести квантово-химические расчеты зарядовых характеристик молекулы лецитина и моделирование процесса взаимодействия лецитина с токсикантом с целью выявления механизма.

Литература:

1. Короткова Е.Н. Электропроводность и термодинамические характеристики ассоциации двух ионных жидкостей в ацетонитриле и диметилсульфоксиде и закономерности нагрева растворов микроволновым излучением: дис. ... канд. хим. наук. Московский гос. университет, Москва 2016.
2. Алыков Н.М., Каргина К.В., Очередко Ю.А. Изучение электропроводности водных растворов лецитина // Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследование, инновации и технологии. Астрахань: Издатель: Сорокин Р.В., 2015.- С.5-8.
3. Скорчелетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л.: Государственное научно - техническое издательство химической литературы, 1963. 609 с.

УДК 544.723.212

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ РЕСУРСОВ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТИВОГОЛОЛЕДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Е.А. Сютова, ²Л.А. Джигола

¹ Астраханский государственный медицинский университет

²Астраханский государственный университет

E-mail: elizoveta_ast@mail.ru

Изучены сорбционные свойства природных минеральных ресурсов Астраханской области, для создания противогололедных материалов. Полученные результаты указывают на возможность создания и применения комбинаций веществ с солями кальция.

Ключевые слова: противогололедные материалы, сорбция, глина, опоки, отходы буровых работ.

The sorption properties of natural mineral resources of the Astrakhan region, to create a de-icing materials. These results suggest the possibility of development and application of combinations of substances with calcium salts.

Keywords: anti-icing materials, sorption, clay, flask, drilling waste.

Для решения ряда экологических проблем связанных с засолением почв придорожных территорий при массовом применении противогололедных мате-

риалов, изучены свойства природных минеральных ресурсов Астраханской области, для создания противогололедных материалов, обладающих рядом необходимых характеристик [1]. В качестве объектов изучения выбраны: песок и глина Волжского месторождения, минерал опока Каменоярского месторождения Черноярского района и грунт, укрепленный техногенный, изготавливаемый с использованием бурового раствора и буровой сточной воды морских скважин ООО «Лукойл-Нижевожскнефть» (ОБР).

По физико-химическим свойствам и технико-экономическим показателям наиболее пригодными для борьбы с зимней скользкостью являются соли натрия, калия, кальция и магния, относящиеся к классу хлоридов. При оптимизации противогололедных свойств природных материалов в качестве модифицирующего компонента выбран хлорид кальция [2]. Для этого изучены сорбционные свойства выбранных объектов и оценена возможность их применения в качестве комбинированных противогололедных материалов.

Изучение сорбционной емкости материалов по отношению к ионам кальция в статическом режиме проводили с применением метода ионометрии.

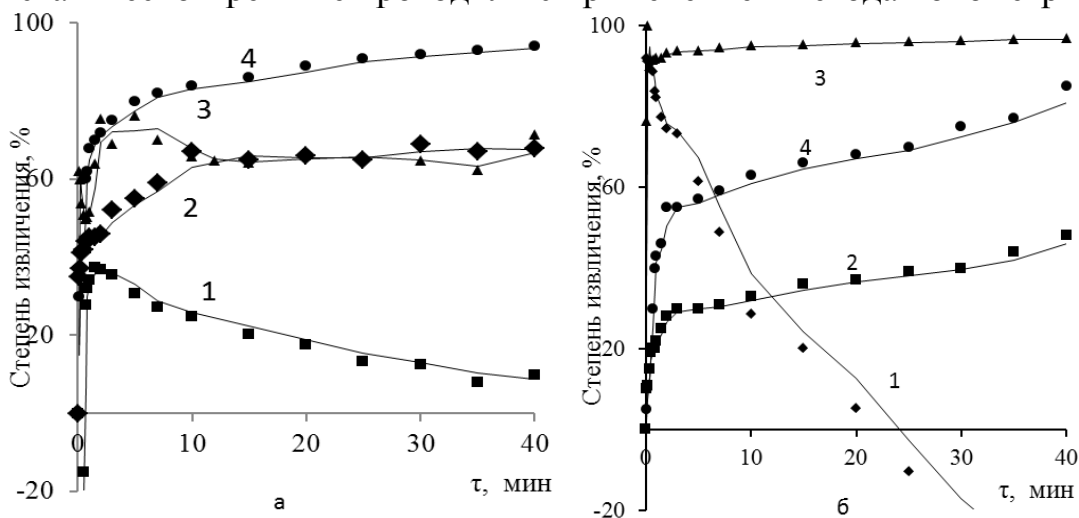


Рисунок 1 - Зависимость степени сорбции от времени при 297 К(а) и 275 К(б).
1 – песок, 2 – глина, 3 – опока, 4 – ОБР ($C_{Ca^{2+}}^0 = 10^{-3}$ моль/л, $V = 50\text{см}^3$, $m = 5\text{г}$)

Полученные зависимости степени сорбции песка, глины, опок и ОБР от времени при 297 и 275 К представлены на рисунке 1.

Из зависимости степени сорбции ионов кальция видно, что сорбция с высокой скоростью протекает в первую минуту. При высоких температурах достигает максимума быстрее. Как видно из экспериментальных данных наименьшей поглощающей способностью обладает песок. Поэтому создание противогололедных материалов, содержащих смесь песка и хлорида кальция, нецелесообразно. Наибольшая сорбционная способность в интервале температур 275 – 297К характерна для опок Астраханской области и отходов буровых работ.

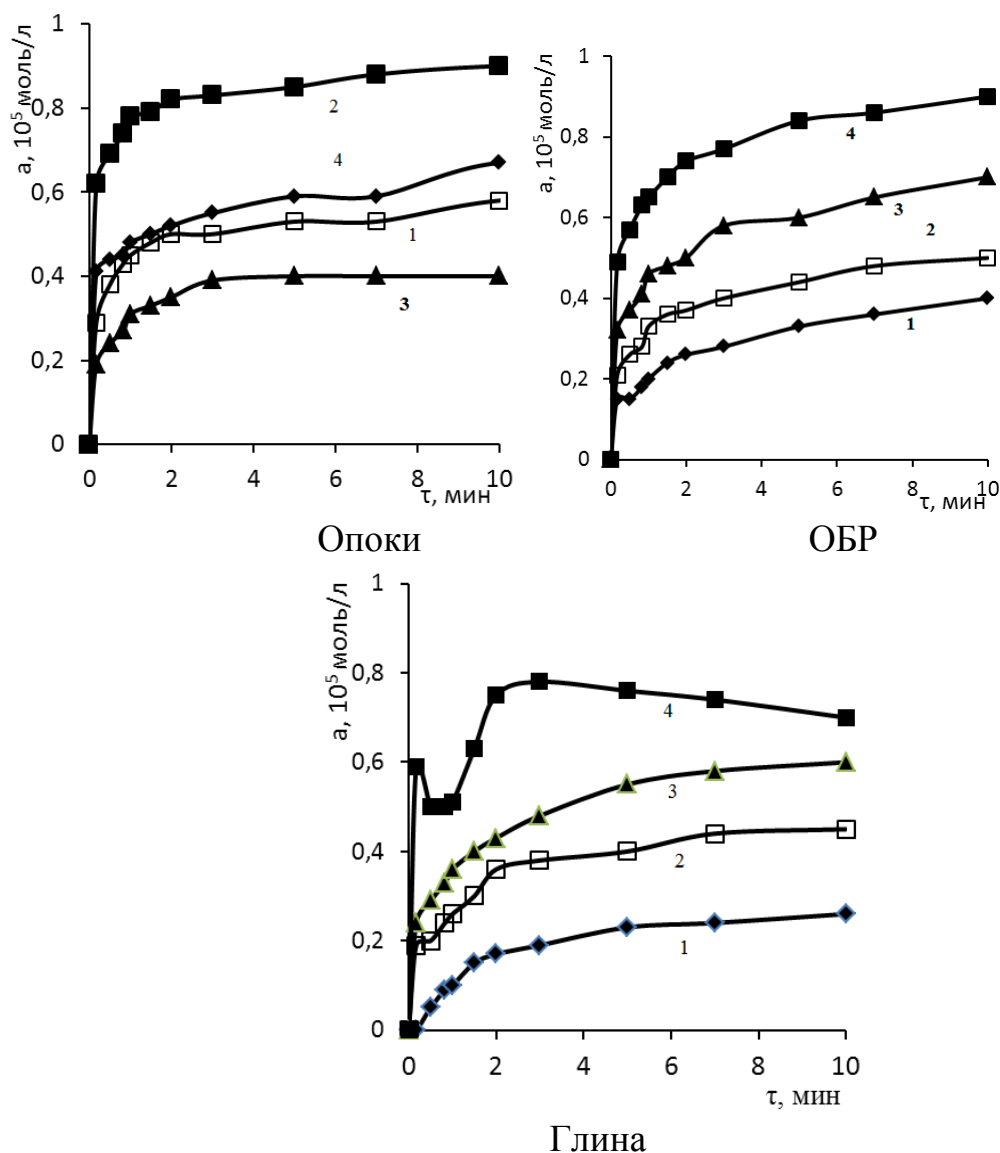


Рисунок 2 - Кинетические кривые сорбции ионов кальция ($C_{Ca^{2+}}^0 = 10^{-3}$ моль/л, $V = 50\text{см}^3$, $m = 5\text{г}$) на опоках, ОБР и глине при температурах: 1 – 275 К, 2 – 278 К, 3 – 283 К, 4 – 288 К.

Для определения оптимального времени контакта исследована кинетика сорбции ионов кальция из водных растворов. Анализ проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании, для чего в стакан с раствором исходной концентрации вносили навеску сорбента, термостатировали. На графиках (рис.2) представлены зависимости сорбции иона кальция на исследуемых сорбентах от времени в интервале температур 275 – 288 К.

Полученные зависимости позволяют сделать вывод о том, что достижение равновесия в системах «сорбент - ионы кальция (II)» осуществляется в течение 5-10 минут. Сорбция протекает активно даже при низких температурах, что позволяет рекомендовать применение природных источников Астраханской области: глину Волжского месторождения, минерал опока Каменноярского месторождения Черноярского района и грунт, укрепленный техногенный для создания комбинированных противогололедных материалов.

Существенным недостатком глины и грунта укрепленного техногенного является требования, предъявляемые к цвету противогололедных материалов [3]. Цветность должна колеблется от белого до светло-серого (допускается светло-коричневый, светло-розовый), окраска глины и ОБР значительно интенсивнее и изменяется в пределах от желтого до коричневого.

Литература:

1. Зимнее содержание автомобильных дорог: метод. указания/сост.: А.Г. Воронков, К.А. Андрианов. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 36с.
2. Алыков Н.М., Сютова Е.А. Сравнительное испытание новых противогололедных материалов различного состава. Экология и промышленность России. 2012. №1. С. 46-52.
3. ОДН 218.2.027-2003. «Требования к противогололедным материалам», разработанные Росавтодором Минтранса РФ, Москва 2003, стр.7

УДК 547.574

АЗОМЕТИНЫ НА ОСНОВЕ М-ТОЛУИДИНА И РАЗЛИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

¹А.Ф. Керемов, ²И.А. Исмаилов

¹Дагестанский государственный университет

²Дагестанский государственный медицинский университет

E-mail.ru:alirza.keremov@mail.ru

Взаимодействием м-толуидина с различными ароматическими карбонильными соединениями (п-нитро-, м-нитро-, п-диметиламино-, п-метил-, о-гидроксibenзальдегидами) получены ряд новых азометинов. Продукты реакций представляют собой твердые или маслообразные, окрашенные вещества. Строение полученных соединений установлено ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: азометины, альдегиды, синтез, спектры, хроматография.

Interaction of m-toluidine and different aromatic carbonyl compounds (p-nitro-, m-nitro, p-dimethylamino-, p-methyl-, o-hydroxybenzaldehyde) gave a series of new azomethines. The reaction products are solid or oily colored compounds. The structure of resulting azomethines was determined by IR-spectroscopy.

Keywords: azomethines, aldehydes, syntesis, spectrs, chromatography.

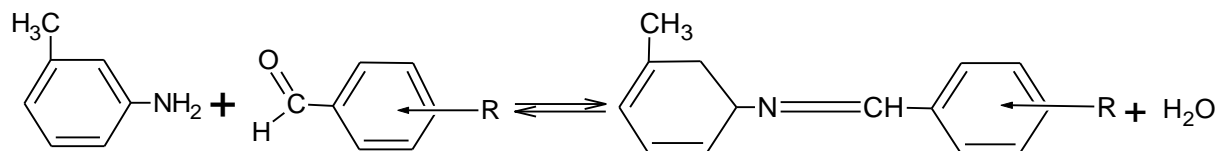
Азометины или Шиффовы основания - один из самых распространенных классов в органической химии. Азометины нашли широкое применение в различных областях химии: органической и аналитической. В органическом синтезе азометины применяются для получения вторичных аминов, гетероциклических соединений. Основания Шиффа служат исходным сырьем для производ-

ства ценных лекарственных препаратов: противоаллергических, противовоспалительных, противоопухолевых[1]. Некоторые азометины, полученные на основе 2-гидрокси-3,5-динитроанилина, стимулируют клеточное дыхание и влияют на окислительное фосфорилирование в митохондриях[2].

В работе[3] проведен синтез ряда азометинов, синтезированных на основе 2-аминотиазола и орто-дианизида и различных ароматических карбонильных соединений.

Азометины, синтезированные на основе бензидина и различных ароматических карбонильных соединений, проявляют противоопухолевую и антиоксидантную активность[4].

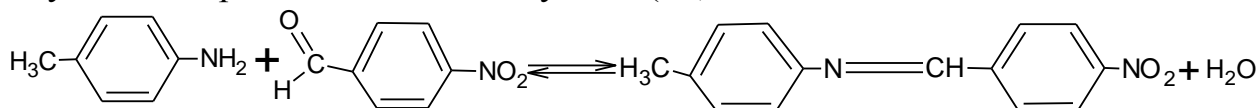
В продолжении работ по синтезу и исследованию строения, физико-химических и биологических свойств азометинов нами синтезированы и охарактеризованы азометины на основе м-толуидина и различных ароматических альдегидов.



R=n-NO₂(I); R=m-NO₂(II); R=n-N(CH₃)₂(III); R=o-OH(IV); R=n-CH₃(V).

Строение полученных азометинов (I-V) подтверждено данными ИК-спектроскопии (таблица I).

Взаимодействием м-толуидина с п-нитробензальдегидом с выходом 80% получен п-нитробензилиден-м-толуидин (VI).



(VI)

Строение его также подтверждено данными ИК спектроскопии (таблица I).

Таблица 1 - Характеристика синтезированных соединений

Соединение	Выход, %	Тплав, С°	Растворитель для кристаллизации	Брутто формула	ИК спектр ν , см ⁻¹
I	89	94	Этанол	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	1646(-N=CH-) 1526(NO ₂) 2886(CH ₃)
II	80	78	Этанол	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₂	1610(-N=CH-) 1550(NO ₂) 2880(CH ₃)
III	89	76	Этанол	C ₁₆ H ₁₈ N ₂	1626(-N=CH-) 2880(CH ₃)

IV	76	-	-	$C_{14}H_{13}NO$	1617(-N=CH-) 3615(OH) 2865(CH ₃)
V	72	-	-	$C_{15}H_{15}N$	1610(-N=CH-) 2865(CH ₃)
VI	80	123-125	Этанол	$C_{14}H_{12}N_2O_2$	1640(-N=CH-) 1570(NO ₂) 2886(CH ₃)

Экспериментальная часть

ИК-спектры сняты в таблетках с KBr сняты на приборе ИК-фурье спектрометре Nicolet-67-00. Температуру плавления веществ определяли в блоке с открытым капилляром. Контроль хода реакций осуществляли просмотром и сравнением кристаллов исходных веществ и продуктов реакций под микроскопом. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинках «Silufoe» фирмы «Mers».

п-нитробензилиден-м-толуидин (I)

1,0 г (0,0093моль) м-толуидина и 1,4 г (0,0093моль) п-нитробензальдегида в 50 мл этанола нагревали на водяной бане при температуре 75-80 °С в течение 1,5 часов. Реакционную смесь охладили, выпавший светло-желтый осадок отфильтровали и перекристаллизовали из спирта. Выход 2,0 г(89%), температура плавления 94°С. ИК спектр: 1646 cm^{-1} (-CH=N-); 1526 cm^{-1} (NO₂), 2886 cm^{-1} (CH₃).

м- нитробензилиден-м-толуидин (II)

1,0 г (0,0093моль) м-толуидина и 1,4 г(0,0093моль) м-нитробензальдегида в 50 мл этанола нагревали на водяной бане при температуре 75-80 °С в течение 2 часов. Реакционную массу оставили на сутки, выпавший белый осадок отфильтровали и перекристаллизовали из спирта. Выход 1,8 г(80%), температура плавления 78°С. ИК спектр: 1610 cm^{-1} (-CH=N-); 1550 cm^{-1} (NO₂), 2880 cm^{-1} (CH₃).

п-диметиламинобензилиден-м-толуидин (III)

1,0 г (0,0093моль) м-толуидина и 1,4 г (0,0093моль) п-диметиламинобензальдегида в 50 мл этанола нагревали на водяной бане при температуре 75-80 °С в течение 1,5 часов. Растворитель отгоняли частично, выпавшие кристаллы бежевого цвета отфильтровали и перекристаллизовали из спирта. Выход 2,0г(89%), температура плавления 76°С. ИК спектр: 1626 cm^{-1} (-CH=N-);2860,2880 cm^{-1} (CH₃).

салицилиден-м-толуидин (IV)

1,0 г (0,0093моль) м-толуидина и 1,14 г (0,0093 моль) салицилового альдегида в 40 мл этанола нагревали на водяной бане при температуре

75-80 С° в течение 2,5 часов. Растворитель отгоняли полностью, продукт реакции получили в виде желтого масла. Выход 1,5 г(76%). ИК спектр: 1617см⁻¹(-N=CH-);3615см⁻¹(ОН),2865см⁻¹(СН₃).

п-метилбензилиден-м-толуидин (V)

1,0 г (0,0093моль) м-толуидина и 1,12 г (0,0093 моль) п-толуилового альдегида в 40 мл этанола нагревали на водяной бане в течение 2,5 часов. Растворитель отгоняли, продукт реакции получили в виде желтого масла. Выход 1,4 г(72%). ИК спектр: 1610см⁻¹(-N=CH-);2865,2886см⁻¹(СН₃).

п-нитробензилиден-п-толуидин (VI)

1,0 г (0,0093моль) п-толуидина и 1,4 г (0,0093 моль) п-нитробензальдегида в 40 мл этанола нагревали на водяной бане в течение 2 часов. Выпавший желтый осадок отфильтровали и перекристаллизовали из спирта. Выход 1,8 г(80%), температура плавления 123-125С°. ИК спектр: 1640см⁻¹(-N=CH-);1570 см⁻¹(NO₂),2886см⁻¹(СН₃).

Литература:

1. Попов Ю.В., Корчагина Т.К., Чичерина Г.В. Синтез и реакции азометинов, содержащих м-феноксильную группу. N-арил-N-феноксифенилметанилины и арилгидразоны м-феноксibenзальдегида // Журнал органической химии.-2001-Т.-37.,-Вып.5.С.716-719
2. Керемов А.Ф., Мейланов И.С., Керемова М.А. Способ получения веществ, стимулирующих клеточное дыхание. Патент по изобретению №2472775,2013г.
3. Керемов А.Ф. Азометины на основе 2-аминотиазола, орто-дианизидина и ароматических карбонильных соединений.// Вестник Дагестанского государственного университета. Серия I. Естественные науки- 2016,Т-31,-Вып.1-с.97-103.
4. Магомедова Э.Ф., Пиняскин В.В., Керемов А.Ф., Аминова Ш.А. Синтез и антоокислительная активность некоторых азометинов.// Вестник Дагестанского государственного университета.- 2006-Вып.4-с.76-80.

УДК 538.953.955.956

НАНОКЕРАМИКА НА ОСНОВЕ BiFeO₃

¹Ж.Х. Мурлиева, ¹Н.М.-Р. Алиханов, ¹М.Р. Эмиров, ²З.М. Омаров

¹Дагестанский государственный университет

²Институт физики ДНЦ РАН

E-mail: zhariyat@mail.ru

Наноструктурированная керамика синтезирована методом искрового плазменного спекания из однофазного нанопорошка BiFeO₃, полученного по оптимизированной технологии. Исследованы: структура, морфология, электрические и тепловые свойства этой нанокерамики.

Ключевые слова: феррит висмута, нанопорошок, керамика.

Nanostructured ceramics was synthesized by spark plasma sintering method from a single-phase BiFeO_3 nanopowder, fabricated by the optimized technology. Structure, morphology, electrical and thermal properties presented.

Keywords: bismuth ferrite, nanopowder, ceramics.

Нами разработан [1,2] метод синтеза нанопорошка перспективного мультиферроика – феррита висмута путем сжигания нитратов железа и висмута с добавлением глицина и азотной кислоты. В полученном порошке нет кристаллов другой стехиометрии кроме BiFeO_3 , а присутствующие в нем примеси находятся в рентгеноаморфном состоянии [3,4].

Для проявления линейного магнитоэлектрического эффекта в BiFeO_3 размер частиц должен быть менее 62 нм (период спиновой циклоиды) [1, 2-4]. Нанопорошок [1] представлял собой агломераты нанокристаллов феррита висмута (размером до 50 нм), вкрапленных в аморфную фазу [3]. Термообработка порошка от 600°C приводит к зарождению в нем и рекристаллизации побочных фаз [3,4], что является негативным фактором при изготовлении наноструктурированной керамики.

Для получения наноструктурированной керамики на основе BiFeO_3 , нами был выбран метод искрового плазменного спекания (SPS). Спекание в разряде плазмы при быстром нагревании приводит к формированию керамики без существенного изменения размеров нанокристаллов консолидируемого порошка. Предварительно была решена проблема стабилизации основной фазы BiFeO_3 , количество которой не изменялось бы после термообработки. Оптимизация технологии [1] осуществлялась путем варьирования количеством глицина («топлива») и азотной кислоты в прекурсор. На рисунке 1 (a,b) приведены дифрактограммы «оптимизированного» нанопорошка сразу после синтеза и после прокалики на воздухе в течение 0,5 часа при 600°C .

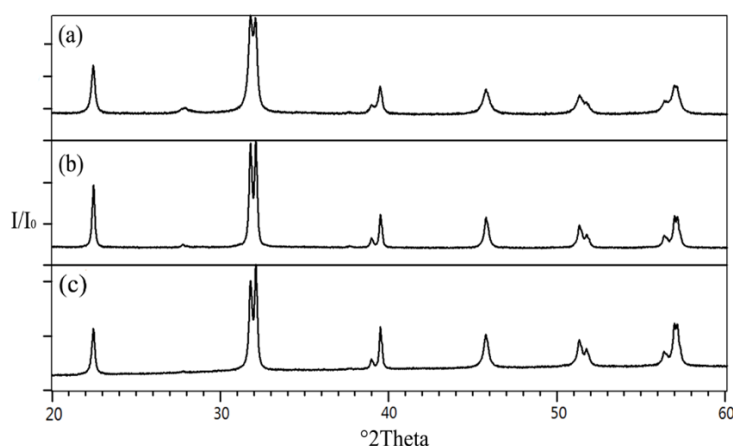


Рисунок 1 - Дифрактограммы BiFeO_3 : а) исходного порошка; б) порошка, термообработанного при 600°C ; в) нанокерамики

Размер кристаллитов, рассчитанный по формуле Вульфа-Шерера, в непрокаленном порошке составляет от 35 нм до 45 нм.

Фазовый анализ исходного порошка (рис. 1а) показал наличие в нем побочных фаз (~6%), представляющих, вероятно, смесь $\text{V}_{125}\text{FeO}_{39}$ и $\text{V}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Оказалось, что прокалка этого порошка при температуре 600°C приводит к уменьшению количества этих фаз (рис. 1б) до 4% и возрастанию размеров кристаллитов примерно на 10-15%.

На рисунке 1с приведена дифрактограмма керамического образца ($d=13$ мм, $h=2,5$), синтезированного за минимальное время синтеза при оптимальной температуре. Как показывает фазовый анализ, спеченный образец однородный, примесные фазы в нем, практически, отсутствуют. Плотность керамического образца, спеченного за меньшее время, составляет $7,67 \text{ г/см}^3$, увеличение времени в 1.5 раз приводит к уплотнению керамики до $7,8 \text{ г/см}^3$, что близко к теоретическому значению $\sim 8,2 \text{ г/см}^3$. Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к деградации свойств керамики. На дифрактограмме образца, синтезированного при температуре, превышающей оптимальную на 50°C , обнаруживаются пики, соответствующие побочным фазам. Превышение оптимальной температуры спекания на 150°C приводит к возрастанию доли побочных фаз в керамике уже до 27%.

На морфологии керамики, синтезированной при оптимальных температуре и времени (рис.2), наблюдаются дефекты в зернах в виде пор. Можно предположить, что крупные кристаллиты, имеющие ограниченную форму, представляют собой агломераты наночастиц. Об этом свидетельствует дифрактограмма керамики (см. рис.1с), откуда видно, что размеры кристаллитов составляют порядка $\sim 50 - 70$ нм, в то время как, размер крупных ограниченных фрагментов керамики – порядка микрона.

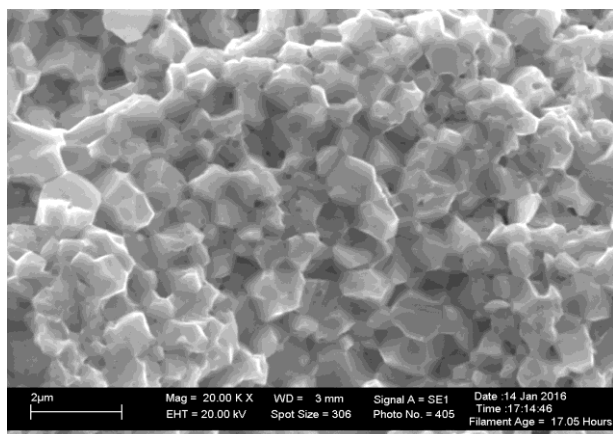


Рисунок 2 - Морфология керамики, полученной при оптимальных условиях

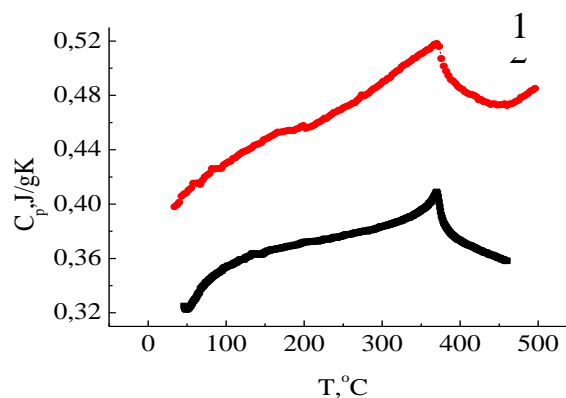


Рисунок 3 - Теплоемкость: 1– нанокерамика; 2 – отожженный при 600°C нанопорошок

Результаты исследования теплоемкости нанокерамики, синтезированной SPS-методом, и холоднпрессованного нанопорошка, предварительно прокаленного при 600°C (образец 2), показаны на рис. 3. У керамического образца

теплоемкость примерно в 1,3 раза ниже, что свидетельствует о том, что он более однородный по составу. Фазовый переход из антиферромагнитного состояния в парамагнитное, что характерно для BiFeO_3 , приходится на 370°C .

Проведены исследования температурных зависимостей проводимости керамики на разных частотах от 1 кГц до 1 МГц, свидетельствующие, о ее полупроводниковом характере. Оценки энергии активации проводимости на частоте 1МГц в низкотемпературной области приводят к значениям $\sim 0,066 \text{ eV}$, а в высокотемпературной области – $0,46 \text{ eV}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзаданий № 2560 и № 16.1103.2014/К.

Литература:

1. Рабаданов М.Х., Палчаев Д.К., Ахмедов Ш.В. и др. // Патент № 2556181 от 15.06.2015.
2. Палчаев Д.К., Фараджева М. П., Садыков С.А. и др. // ПЖТФ, 2014. Т.40. №21. 54-62.
3. Садыков С.А. , Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х. и др. // ФТТ, 2016. Т.58. №5.С.929-936.
4. Мурлиева Ж.Х., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х. и др. //Тр. XVIII м/н сим. ОДРО-18 (Ростов-на-Дону), 2015. Т.1. С. 228-231.

УДК 538.958

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ РУБИДИЯ НА ФОТО- И ТЕРМОАКТИВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\langle\text{Rb}\rangle$

¹М.М. Хамидов, ¹У.Г. Магомедбеков, ¹М.Х. Рабаданов, ¹Н.Г. Гасанов, ²Н.Н. Магомедов, ³Г.М. Гаджиев, ¹Н.Д. Насрулаев

¹Дагестанский государственный университет

²Дагестанский государственный технический университет

³Институт физики Дагестанского научного центра РАН

E-mail: hamidov06@mail.ru

Представлены результаты по анализу спектров примесной фото- и термостимулированной проводимости в кристаллах сульфоселенида кадмия, легированных примесями рубидия. Установлено, что наблюдаемые явления могут быть интерпретированы в рамках модели изменений в дефектно примесной системе вследствие фотохимических реакций.

Ключевые слова: сульфоселенид кадмия, легирование, рубидий, примесная фотопроводимость, термостимулированная проводимость

Presents the results of the analysis of the spectra of impurity photo - and thermo stimulated conductivity of the crystals of cadmium sulfoselenide, doped with impuri-

ties rubidium. It is established that the observed phenomena can be interpreted in the framework of the model of changes in defect impurity system due to photochemical reactions.

Keywords: cadmium sulfoselenide, alloying, rubidium, impurity photo conductivity, thermally induced conductivity

Полупроводниковые соединения типа $A^{II}B^{VI}$ обладают уникальными свойствами, необходимыми для конструирования на их основе различных электронных и оптоэлектронных приборов, работающих в широком спектральном и температурном диапазонах. Эти свойства в широкозонных полупроводниках обусловлены наличием в них центров прилипания и рекомбинации (ЦП и ЦР) с глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне, за которые ответственны дефекты как примесной и собственных природы, так и их комплексы. Однако, в процессе эксплуатации эти приборы деградируются, что естественно приводит к ухудшению рабочих параметров и продолжительности их эксплуатации при работе в режимах излучения или поглощения.

Некоторые преобразования такого типа в кристаллах $A^{II}B^{VI}$ нами интерпретированы на основе предположения о фото- и термоассоциации и диссоциации примесно-дефектных комплексов [1-6].

В данной работе приведены данные экспериментальных исследований роли условий эксперимента на различные фото- и термостимулированные изменения примесно-дефектной подсистемы, которые играют роль центров прилипания (ЦП) и рекомбинации (ЦР) и их анализ в кристаллах сульфоселенида кадмия (CdS_xSe_{1-x}), легированных рубидием.

Материалы и методы эксперимента

Особенности проведения эксперимента описаны нами в [7]. Кристаллы CdS_xSe_{1-x} , выращенные из паровой фазы, имели темновую проводимость порядка $G \cong 10^{-1} - 10^0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Легирование кристаллов примесью рубидия проводилось методом активирующего отжига в инертной среде ($T = 920 \text{ К}$, $t = 20 - 60$ мин) образцов, с поверхностным слоем металла, нанесенным электролизом из раствора этанола. Отжиг приводит к переходу кристаллов в высокоомное ($G_T \cong 10^{-9} - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и фоточувствительное ($G_\Phi / G_T \cong 10^5 - 10^6$) состояния.

Перед регистрацией кривых термостимулированной проводимости (ТСП) и индуцированной примесной фотопроводимости (ИПФ) кристалл при низкой температуре (80К), с целью заполнения до этого пустых ЦП, подвергался облучению светом из области краевого поглощения, с выдержкой в темноте до установления стационарного значения остаточного тока.

Анализа спектров примесной фотопроводимости (ПФ), ИПФ и кривых ТСП позволило определить не только параметров электронных ЦП, но и особенностей их изменения под воздействием температуры и предварительного фотовозбуждения в процессе охлаждения. Все исследования проводились в

при 80К после охлаждения кристалла в темноте (режим I) и облучения в процессе охлаждения (режим II).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектральная зависимость ПФ в исследованных кристаллах, как видно из рис.1, представляет собой одиночная полоса. Оптическая глубина фотоактивного электронного ЦП $E_0 \cong 0.9$ эВ, определена по красной границе спектральной полосы. Эти центры, как показывают результаты исследования кинетики ПФ, имеют сечения захвата электрона $S_{\Sigma} \cong 10^{-14}$ см². При низких температурах $T=90$ К полоса ПФ, по мере увеличения интенсивности собственной подсветки, смещается в сторону низких энергий (рис.2).

Легирование полупроводниковых соединений $A^{II}B^{IV}$ металлами I группы таблицы Менделеева приводит к образованию в них глубоких акцепторов [1-7], которые в свою очередь являются причиной целого комплекса фотоэлектрических и люминесцентных свойств в примесной области. Все это указывает на то, что и центры наблюдаемые в кристаллах $CdS_xSe_{1-x}<Rb>$ так же представляют собой дефекты ассоциативного характера с участием примесей Rb.

В легированных примесью Rb кристаллах наблюдается интенсивное оптическое гашение собственной фотопроводимости (ОГФ), как результат оптической ионизации акцепторных центров, энергетической глубиной $E_v + 0,60$ эВ), последующей рекомбинацией освобожденной дырок с электронами из зоны проводимости.

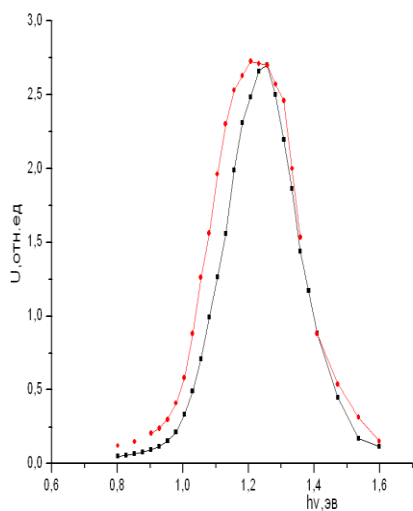


Рисунок 1 - Спектры ПФ для двух образцов кристалла ($T=300$ К)

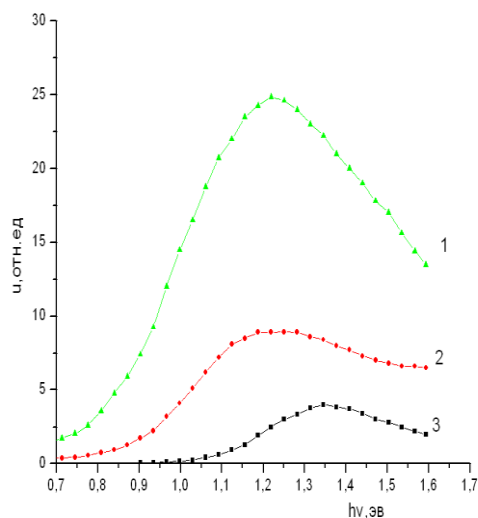


Рисунок 2 - Спектры ИПФ в зависимости от уровня фототока I_{ϕ} , (А): $1 \cdot 10^{-8}$, $2 \cdot 10^{-7}$, $3 \cdot 10^{-6}$ ($T = 90$ К)

Как видно их рис.3. спектр ТСП в кристаллах, охлажденных в темноте (режим-I) представляет собой кривую с двумя максимумами. Характер кривой позволяет сделать вывод о том, что она образована наложением системы элементарных полос, полученных последовательной термоионизацией нескольких близко расположенных электронных энергетических уровней. После охлажде-

ния образцов в режиме–II наблюдается значительные изменения, как характер, так и величина ТСП (рис. 3, кр. 2). Этот процесс носит обратимый характер так, как последующее охлаждение кристалла в темноте приводит к восстановлению начального их состояния, на что указывают изменения, наблюдаемые в спектрах ТСП.

Для анализа полученных интегральных кривых ТСП, с целью выделения начальных участков роста соответствующих элементарным полосам, применялся метод термоочистки. Используя результаты этих исследований и методов, предложенных в [8] определены параметры E_t , S_t и T_m , которые приведены в таблице.

Характер спектров ТСП значительным образом определяются энергетическими и кинетическими параметров центров, участвующих в этом процессе. В свою очередь, это дает нам возможность, используя различные методы анализа сложных кривых, решать обратную задачу, т.е. вычислить кинетические параметры (энергетическую глубину E_t , сечение захвата S_t ЦП) и температур соответствующая максимумам элементарных полос(T_m)[3].

Используя результаты анализа интегральных кривых ТСП методом термоочистки и методов, предложенных в [8] определены параметры E_t , S_t и T_m , которые приведены в таблице.

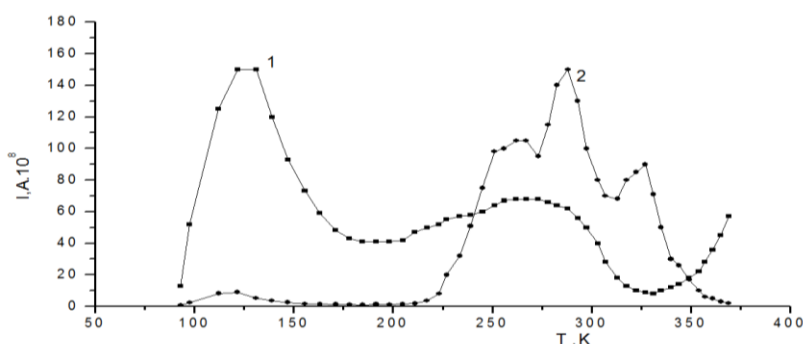


Рисунок 3 - Спектры ТСП полученные после охлаждения кристаллов:
1 – режим I; 2 – режим II

Из приведенных в таблицы результатов видно, что энергетические уровни ЦП ответственных за термостимулированные процессы, независимо от режимов эксперимента, имеют энергетические глубины под дном зоны проводимости в интервале значений $E_c = (0,13 \div 0,76)$ эВ, а сечения захвата в интервале $S_c = (10^{-19} \div 10^{-14}) \text{ см}^2$

Таблица - Параметры ЦП до и после протекания фотохимических реакций

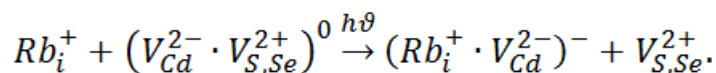
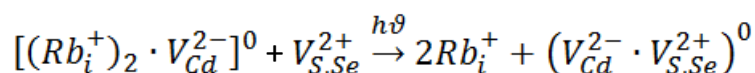
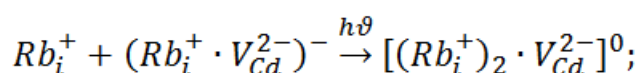
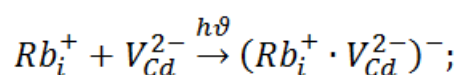
N п/п	До ФХР			После ФХР		
	$T_m, \text{ K}$	$E_t, \text{ эВ}$	$S_t, \text{ см}^2$	$T_m, \text{ K}$	$E_t, \text{ эВ}$	$S_t, \text{ см}^2$
1.	130	0,14	$8,0 \cdot 10^{-19}$	130	0.13	$1,3 \cdot 10^{-18}$
2.	151	0,19	$2,0 \cdot 10^{-18}$	141	0.20	$3,0 \cdot 10^{-19}$
3.	170	0,23	$8,0 \cdot 10^{-18}$	170	0.23	$1,5 \cdot 10^{-18}$

4.	181	0,27	$2,0 \cdot 10^{-18}$			
5.	212	0,33	$5,0 \cdot 10^{-18}$	200	0.25	$3,2 \cdot 10^{-19}$
6.	244	0.35	$1,0 \cdot 10^{-18}$	245	0.67	$7,5 \cdot 10^{-14}$
7.	263	0,37	$8,0 \cdot 10^{-17}$			
8.	294	0,43	$7,0 \cdot 10^{-18}$	288	0.67	$1,3 \cdot 10^{-14}$
9.	312	0,48	$1,1 \cdot 10^{-17}$	322	0.73	$3,4 \cdot 10^{-15}$
10.	323	0,54	$1,7 \cdot 10^{-18}$	333	0.78	$2,8 \cdot 10^{-14}$

Сравнения экспериментальных кривых ТСП полученных при различных режимах проведения эксперимента, анализ параметров приведенных в таблице и наблюдаемые изменения полосы ПФ от условия эксперимента, доказывают, что в этих кристаллах в неравновесных условиях (режим II), протекают фотохимические реакции (ФХР) также характерные и для других соединений типа $A^{II}B^{VI}$, легированных элементами первой группы [1-7].

Для непротиворечивой интерпретации природы наблюдаемых процессов в кристаллах $CdS_xSe_{1-x}\langle Rb \rangle$, нами на основе полученных результатов наших исследований и литературных источников [7,9,10] предложен возможный механизм протекания фотохимических реакций в исследуемых кристаллах. Согласно этим данным в сульфоселениде кадмия, легированного рубидием, могут находиться междоузельные ионы и атомы рубидия Rb_i^+ , Rb_i^0 , $k(Rb_i^+)_n$, и вакансии кадмия, серы и селена V_{Cd}^{2-} , V_{Cd}^- , V_{Cd}^0 , $V_{S,Se}^{2+}$, $V_{S,Se}^+$, $V_{S,Se}^0$.

В этих условиях при облучении кристаллов полупроводника полихроматическим светом, возможно протекание фотохимических реакций, некоторых из которых можно представить в виде:



Представленные схемы ФХР, протекающих в кристаллах $CdS_xSe_{1-x}\langle Rb \rangle$, можно рассмотреть как одни из возможных, но они нуждаются в дополнительных подтверждениях на основе других физико-химических методов исследования.

Как было отмечено выше, в кристаллах $CdS_xSe_{1-x}\langle Rb \rangle$: а) с ростом уровня собственного фототока, максимум и красная граница полосы ИПФ при низкой температуре испытывает низкоэнергетический сдвиг на величину (0,15-0,2)

эВ; б) в зависимости от условий эксперимента структура кривых и величина ТСП испытывают значительные изменения

Как было отмечено ранее в [9] причиной таких преобразований полос ИПФ и их спектральные сдвиги в зависимости от условий эксперимента является, связь центров с распределенными по межатомным расстояниям комплексами типа донорно-акцепторных пар (ДАП). Последовательное заполнение, по мере увеличения интенсивности дополнительной собственной подсветки, донорных подуровней, образованные этими комплексами, электронами из зоны проводимости, приводит к появлению наблюдаемых сдвигов в сторону меньших энергий с одновременным опережающим увеличением интенсивности полосы ИПФ в этой же области. На обусловленность полосы ИПФ и ее свойства ассоциатами и на статистический характер их распределения, указывает наблюдаемые при комнатной температуре и в режиме отсутствия дополнительной облучения слабые сдвиги полос ПФ в различных образцах, полученных от одного кристалла.

Изменения кривых ТСП и спектров ПФ, после ФХР, проявляются в одних и тех же образцах, не смотря на то, что они связаны с различными центрами имеющие не одинаковую структуру и природу. Все это находит свое доказательство в несоответствии числа полос на спектрах ИПФ и ТСП и их кинетических и энергетических параметров. Анализ результатов экспериментальных исследований показывают, что структурная сложность для спектров ТСП характерна, не зависимо от условий эксперимента. Наблюдаемые сложности структуры кривой ТСП не могут быть объяснены в предположении об их связи с одним сложным центром ассоциативного типа. Кроме того, спектр ИПФ (ПФ), имеет одну полосу, характер и свойства которой могут быть непротиворечиво объяснены в предположении об их связи с оптической ионизацией донорных подуровней комплекса типа ДАП.

ЦП ответственные за спектры ТСП имеют сечения захвата порядка 10^{-14} – 10^{-19} см², что почти на пять порядков меньше сечения S_t – центров, ответственных за спектры ИПФ. Это связано с тем, что нестабильные центры ответственные за ТСП, наблюдаемые в исследованных кристаллах подвергаются разрушению после их термической ионизации. В случае сложной структуры ЦП, их термическая ионизация происходит в условиях слабого повторного захвата электрона, несмотря на большие сечения S_t [11]. Для этого достаточно, чтобы за время повторного захвата свободного носителя заряда новые центры распались бы на столько, чтобы обеспечилось соответствующее уменьшение параметров E_t и S_t , что и имеет место в рассматриваемом случае.

Литература:

1. Ризаханов М.А., Хамидов М.М. Фотостимулированные явления не тепловой диффузии и ассоциации доноров в кристаллах ZnSe-Ag.// Письма в ЖТФ.- 1985.- т.11.- вып. 9.- С. 561-567.

2. Ризаханов М.А., Хамидов М.М., Эмиров Ю.Н. Фотостимулированная генерация донорных пар в монокристаллах ZnSe<Ag>. // Изв. РАН «Неорганические материалы».- 2000.- т. 36.- № 12.- С. 1428-1431.
3. Ризаханов М.А., Эмиров Ю.Н., Хамидов М.М. Фотостимулированная ассоциация междоузельных доноров в полупроводниках A_2B_6 . // Труды международной конференции «Оптика полупроводников».- Ульяновск. - 2000.- С. 170.
4. Зобов Е.М., Ризаханов М.А., Хамидов М.М., Магомедов Н.М. Эффект расширения в зону сечения захвата электрона ловушкой в порошках промышленных люминофоров К-83, К-96. // Тезисы международной конф. «Оптика полупроводников».- Ульяновск.- 2000.- С. 84.
5. Зобов Е.М., Абдулгамидов С.А., Магомедов Н.М., Зобов М.Е., Камалудинова Х.Э., Хамидов М.М., Шарапудинова А.Х. Фотостимулированное изменение фоточувствительности и люминесценции кристаллов ZnSe. // Труды международной конференции «Оптика, оптоэлектроника и технологии».- Ульяновск.- 2002.- С. 93.
6. Ризаханов М.А., Габибов Ф.С., Зобов Е.М., Труженикова С.Е., Хамидов М.М. Электронно-ловушечные квазичастицы в полупроводниках. Обратимые фототермостимулированные структурные преобразования электронных ловушек соединениях $A^{II}B^{VI}$. // Известия ВУЗов Северо-Кавказского региона. Серия физика. (Принято в печать 2006).
7. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М-д.М., Шахбанов Г.М. Динамика колебательных фото-активационных процессов в кристаллах CdS_xSe_{1-x} , активированных калием // Вестник Дагестанского государственного университета. Ест.науки, 2011. Вып. 6. С. 35-38.
8. Garlic G.F.T., Gibson A.F. The electron traps mechanism of luminescence in sulphide and selenide phosphors. // Proc. Phys. Soc.- 1948.- v.A60.- N342.- P. 574-590.
9. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Хасанов И.И., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М-д.М., Шахбанов Г.М. Особенности фото-, термостимулированных явлений в кристаллах $CdS<K>$ // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естеств. и точные науки, 2011. №3. С. 17-20
10. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Хасанов И.И., Арсанов М.М., Али Рафик М.К. Влияние примесей рубидия на свойства кристаллов сульфида кадмия // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки, 2013. №2. С. 13-16
11. Шейнкман М.К. Увеличение фоточувствительности и интенсивности люминесценции при фототермической диссоциации донорно-акцепторных пар в CdS // Письма ЖЭТФ.- 1972.- т.15.- № 11.- С. 673-676.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ЦЕНТРЫ ПРИЛИПАНИЯ С ОТТАЛКИВАЮЩИМ БАРЬЕРОМ В КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА И СУЛЬФОСЕЛЕНИДА КАДМИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ РУБИДИЕМ

М.М. Хамидов, У.Г. Магомедбеков, М.Х. Рабаданов, Н.Д. Насрулаев

Дагестанский государственный университет,

E-mail: hamidov06@mail.ru

Представлены результаты по анализу спектров термостимулированной проводимости в кристаллах селенида и сульфоселенида кадмия, легированных рубидием. Экспериментально наблюдаемые характеристики центров прилипания интерпретированы в рамках модели, допускающей их связь с центрами с отталкивающими барьерами.

Ключевые слова: селенид кадмия, сульфоселенид кадмия, рубидий, легирование, термостимулированная проводимость, отталкивающий барьер

The results of the analysis of the spectra of thermally stimulated conductivity in crystals of selenide and cadmium sulphoselenide doped with rubidium. The experimentally observed characteristics of the centers of adhesion is interpreted in the framework of the model, allowing their relationship to centers with repulsive barriers.

Keywords: cadmium selenide, cadmium sulfoselenide, rubidium, alloying, thermally stimulated conductivity, repulsive barrier.

Важные для практического применения оптоэлектронные свойства широкозонных полупроводников обусловлены наличием в них центров с глубокими энергетическими уровнями в запрещенной зоне. Они образованы как собственными и примесными дефектами, так и их комплексами [1,2]. Эти центры в халькогенидах кадмия и цинка, в зависимости от природы, могут находиться в различных зарядовых состояниях. Наряду с этим, структура и свойства их существенным образом зависят от условий и режимов воздействия внешних факторов (свет, температура), и в результате чего наблюдаются изменения, как спектров поглощения и излучения, так и характер температурной зависимости электрофизических свойств полупроводников и приборов на их основе [2].

В данной работе, приведены параметры некоторых центров прилипания электронов в кристаллах $\text{CdS}:\text{Rb}$ и $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$, полученных на основе анализа кривых термостимулированной проводимости (ТСП), зарегистрированных после двух режимов предварительного охлаждения кристаллов – в темноте и при наличии постоянной подсветки в процессе охлаждения, и интерпретации их особенностей на основе модели центра прилипания (ЦП) с отталкивающим барьером.

Методика эксперимента. Исходные образцы кристаллы CdS и CdS_xSe_{1-x} первоначально имели темновую проводимость $G \cong 10^{-1} - 10^0 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Легирование их примесями рубидия производилось в процессе активирующего отжига ($T=920 \text{ К}$, $t = 20 - 60 \text{ мин}$) в инертной среде, образцов с предварительно нанесенным слоем металла. Отжиг приводил к переходу кристаллов в высокоомное ($G_T \cong 10^{-9} - 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и фоточувствительное ($G_\phi/G_T \cong 10^5 - 10^7$) состояние.

Параметры ЦП электронов в этих кристаллах определялись методами [3], основанными на анализе спектров ТСП, полученных при двух режимах охлаждения до температур ($T=90\text{К}$): в темноте (режим – I), и на интегральном свете (режим - II), причем перед охлаждением они подвергались дезактивации – нагреву в темноте до 360 К.

Экспериментальные результаты. Результаты исследования параметров центров прилипания (ЦП) методом термостимулированной проводимости, представленные в таблице-1 показывают, что низкотемпературные полосы с максимумами при $T_M = 130$ и 180 К в кристаллах $CdS\langle Rb \rangle$, несмотря на их температурный сдвиг на 50К, имеют энергии активации $E_t = 0,24 \pm 0,01 \text{ эВ}$., а две высокотемпературные полосы ТСП с максимумами при $T_M = 300$ и 345 К и температурном сдвиге 47 К - $E_t = 0,67 \pm 0,01 \text{ эВ}$. Аналогичные полосы ТСП в кристаллах $CdS_xSe_{1-x}\langle Rb \rangle$, имеют максимумы при $T_M = 149$ и 200К и при $T_M = 245$ и 292 К . Причем эти полосы ТСП в низко- и высокотемпературной областях в кристаллах обоих типов сдвинуты, соответственно, на 47-50 и 47- 51К (табл.) Сдвиги между низко- и высокотемпературными полосами имеют значения 168 ± 4 и $94 \pm 2\text{К}$. Эти сдвиги, с учетом незначительных разбросов вследствие наложения других близко расположенных полос и применения процедуры термоочистки, как мы видим, имеют одинаковые значения для исследованных кристаллов. В кристаллах $CdS\langle Rb \rangle$ подвергнутых возбуждению после их предварительного охлаждения в темноте, наблюдается, слабая по интенсивности, низкотемпературная ТСП. После аналогичных условий возбуждения, ТСП в кристаллах $CdS_xSe_{1-x}\langle Rb \rangle$ не наблюдается. Однако величина ТСП в исследованных кристаллах обоих типов, после их возбуждения непрерывным освещением в течении всего процесса охлаждения, возрастает на несколько порядков. Этот эффект ранее интерпретировали как следствие фотохимических реакций (ФХР), которые действительно имеют место в исследованных кристаллах [4-8]. Однако, ФХР приводят как к простой концентрационной перекачке, так и разрушению одних центров с образованием за счет них новых, но с другими энергетическими, кинетическими и структурными характеристиками. Кроме того, для этих центров характерны следующие особенности; 1) термоопустошение центра представляет собой мономолекулярный процесс, без повторного захвата; 2) энергия активации центра (0,24 и 0,67 эВ) определены из кривых ТСП (энергия 0.24эВ рассчитана из низкотемпературных измерений, а 0,67 эВ - из высокотемпературных измерений); 3) данные центры не заполняются возбуждением образца при низких температурах; 4) сечение захвата этих центров меняется с ростом температуры, что наиболее четко выражено для кристаллов

$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\langle\text{Rb}\rangle$; 5) интенсивности указанных полос ТСП в зависимости от условий эксперимента, изменяются синхронно.

Таблица - Параметры ЦП вычисленных на основе анализа спектров ТСП

Состояние	E_t , эВ	S_t , см	T_m , К	ΔT_{m1} , К
$\text{CdS}\langle\text{Rb}\rangle$ после охлаждения в темноте	0,24	$8 \cdot 10^{-24}$	130	41
	0,23	$2 \cdot 10^{-26}$	181	
$\text{CdS}\langle\text{Rb}\rangle$ после охлаждения на свету	0,23	$1 \cdot 10^{-24}$	130	50
	0,24	$4 \cdot 10^{-27}$	180	
	0,68	$3 \cdot 10^{-21}$	300	47
	0,7	$5 \cdot 10^{-21}$	347	
$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\langle\text{Rb}\rangle$ после охлаждения в темноте	0	0	0	0
$\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}\langle\text{Rb}\rangle$ после охлаждения на свету	0,25	$3 \cdot 10^{-19}$	149	51
	0,25	$3,2 \cdot 10^{-16}$	200	
	0,67	$7,5 \cdot 10^{-14}$	245	47
	0,67	$1,3 \cdot 10^{-14}$	292	

Все эти особенности центра, как мы предполагаем, могут быть интерпретированы, как и в работе [1], в рамках модели, допускающей их связь с центром с отталкивающим барьером, полная глубина залегания которой составляет 0,67 эВ. Тогда высота барьера определяется как разность $\Delta E = E_n - E_t = 0,43$ эВ, где E_n - полная энергетическая глубина центра с учетом высоты барьера, E_t - глубина центра относительно дна зоны проводимости.

Одинаковые значения температурных сдвигов полос ТСП, независимо от условий эксперимента, является еще одним подтверждением того, что эти полосы и соответствующие им энергетические значения являются следствием термоопустощения одного и того же центра.

Неоднородность легирования и наличие макроскопических дефектов кристаллов является причиной образования в них областей с различными потенциалами, а следовательно, возникновения эффекта расширения в зону сечения захвата электрона ловушкой [6]. Как видно из таблицы, по этой причине, центры прилипания одной и той же природы, а, следовательно, и одинаковой энергетической глубины, но локализованные в областях с различными потенциалами, термически опустошаются в различных температурных областях, приводя при этом к появлению полос ТСП со сдвинутыми на одинаковую величину, значениями температур максимумов.

Для анализа полученных интегральных кривых ТСП, с целью выделения начальных участков роста соответствующих элементарным полосам, применялся метод термоочистки. Используя результаты этих исследований и методов, предложенных в [8] определены параметры E_t , S_t и T_m , которые приведены в таблице.

Литература:

1. Физика и химия соединений A^2B^6 . Перевод под ред. С.А. Медведева М.: Мир. 1970.
2. Физика соединений A^2B^6 // (Под ред. Георгобиани А.Н., Шейнкмана М.К.).- М.: Наука.- 1986. - 320 с.
3. Garlic G.F.T., Gibson A.F. The electron traps mechanism of luminescence in sulphide and selenide phosphors.// Proc. Phys. Soc. 1948. v.A60. № 342. P. 574-590.
4. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М-д.М. Фотостимулированные преобразования в кристаллах селенида цинка, легированных серебром // Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Ест. науки. 2010. № 5 (159). С. 52-54
5. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Хасанов И.И., Солтамурадов Г.Д., Хамидов М-д.М., Шахбанов Г.М. Особенности фото-, термостимулированных явлений в кристаллах $CdS\langle K \rangle$ // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естеств. и точные науки, 2011. №3. С. 17-20
6. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Али Рафик М.К. Особенности примесной фото- и термостимулированной проводимости в кристаллах сульфо-селенида кадмия, легированных рубидием // Вестник Дагестанского государственного университета. Естеств. науки. 2013. Вып. 6. С. 68-72
7. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Хасанов И.И., Арсанов М.М., Али Рафик М.К. Влияние примесей рубидия на свойства кристаллов сульфида кадмия // Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки, 2013. №2. С. 13-16
8. Хамидов М.М., Магомедбеков У.Г., Рабаданов М.Х., Гаджиев Г.М., Хасанов И.И., Арсанов М.М., Солтамурадов Г.Д., Цомакаева М.Х. Фотохимические реакции в кристаллах сульфоселенида кадмия, легированных рубидием // Вестник Чеченского государственного университета. 2014. Вып. 1. С. 144-148
9. Шейнкман М.К. Увеличение фоточувствительности и интенсивности люминесценции при фототермической диссоциации донорно-акцепторных пар в CdS // Письма ЖЭТФ. 1972. Т.15. № 11. С. 673-676.
10. Зобов Е.М., Ризаханов М.А., Хамидов М.М., Магомедов Н.М. Эффект расширения в зону сечения захвата электрона ловушкой в порошках промышленных люминофоров К-83, К-96. // Тезисы международной конф. «Оптика полупроводников».- Ульяновск. 2000. С. 84

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗЛИЧНОЙ ПЛОТНОСТИ

^{1,2}Д.К. Палчаев, ¹С.Х. Гаджимагомедов, ¹М.Х. Рабаданов,
¹Ж.Х. Мурлиева, ³Р.Н. Ризаханов, ³Н.А. Соколова

¹Дагестанский государственный университет, 367000, Махачкала, Россия

²Южный федеральный университет (филиал) г. Махачкала, Россия

³ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва, Россия

E-mail: dairpalchaev@mail.ru

Приведены результаты исследования структуры и свойств наноструктурированных сверхпроводящих материалов $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ различной плотности, оптимально насыщенных кислородом, из нанопорошков, полученных методом сжигания нитрат – органических прекурсоров.

Ключевые слова: Сверхпроводимость, наноструктурированные керамические материалы, структура, свойства.

The results of the study of structure and properties of nanostructured superconducting materials $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ varying density, optimally saturated with oxygen, from nanopowders obtained by combustion of nitrate - organic precursors are present.

Keywjrds: superconductivity, nanostructured ceramic materials, structure, properties.

Разработанная нами [1,2] технология изготовления нанопорошков на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ обеспечивает получение оптимально насыщенной кислородом сверхпроводящей керамики с различной плотностью от $\sim 2,5 \text{ г/см}^3$ до $\sim 6,0 \text{ г/см}^3$ в один этап спекания. Нитраты иттрия, бария и меди смешиваются и растворяются в воде в соотношении 0,03:1, в раствор добавляется концентрированная азотная кислота (до полного растворения солей) и глицерин в количестве 0,5-1,5% от общего объема водного раствора нитратов. Смесь выпаривается при непрерывном помешивании до образования густой жидкости. После ее вспыхивания образуется прекурсор, который нагревают до температур в интервале $350^\circ\text{C} - 915^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 1-20 часов для удаления недогоревшей органики и формирования соответствующего распределения размеров частиц. Полученный порошок прессуется при 50 – 200 МПа и спекается при 920°C в течение 0,5 - 5 часов.

На рисунке 1 приведены результаты исследования морфологии двух образцов ВТСП-керамики на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ с разной плотностью. Они были получены после предварительной термообработки порошков при 350°C в течение 1 часа (рис. 1 а) и 910°C в течение 20 часов (рис. 1 б) с последующим спеканием при 920°C в течение 1 часа. Такая технология обеспечивала высокую

долю сверхпроводящей фазы в керамических материалах с индексом при кислороде – 6,9.

Известно, что введение наночастиц других элементов в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, как увеличивает, так и снижает температуру начала перехода T_C [3-5], которая, в среднем, составляет 92К. В нашем случае наличие наноструктурированных фаз материнских элементов приводит к возрастанию T_C (см. рис.2). Переход в сверхпроводящее состояние у образца плотностью $5,72 \text{ г/см}^3$ (см. рис.2b) наблюдается в интервале 96,0 – 88,5К. Температура начала перехода образца с меньшей плотностью ($\sim 3 \text{ г/см}^3$) (см. рис. 2a), оказалось еще выше - 96,6 К, но сверхпроводящий переход растянут до 85К.

Измерения электросопротивления керамических образцов проводились стандартным 4-х зондовым методом на автоматизированной установке с использованием цифрового мультиметра Keithley 2002.

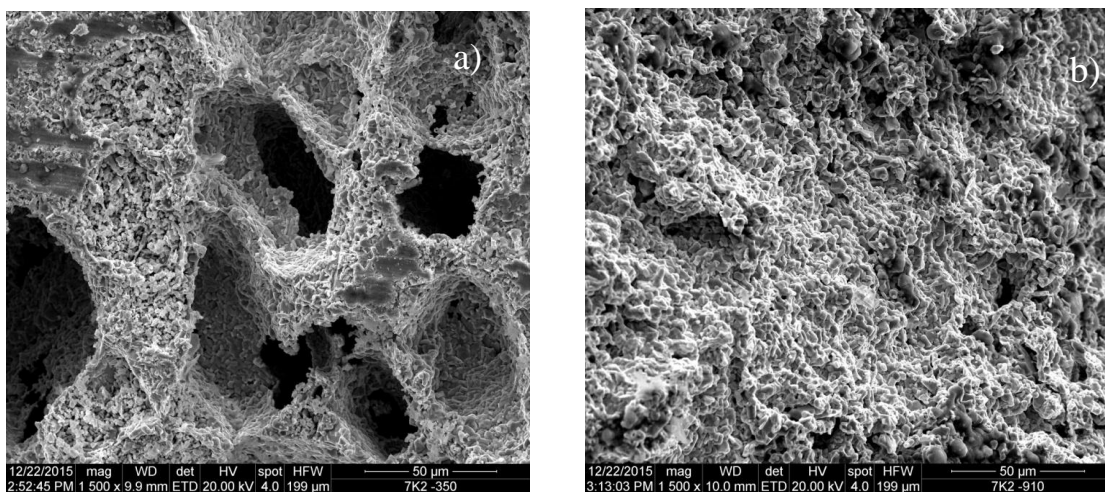


Рисунок 1 - Морфология ВТСП – керамик на основе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: а) и б) - пористая и плотная керамики соответственно, спеченные при 920°C в течение одного часа

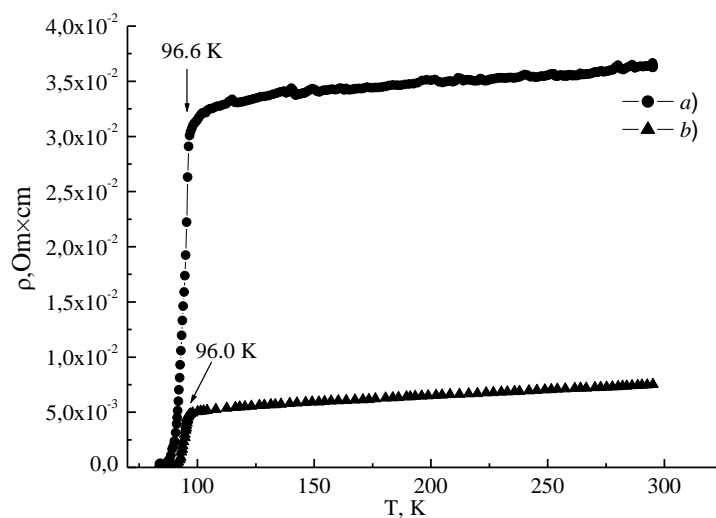


Рисунок 2 - Температурные зависимости электросопротивлений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ керамик: а) – пористой, б) – плотной

Абсолютные значения электросопротивления для последнего образца оказались почти на порядок выше, что указывает не только на высокую пористость этого материала, но и на меньшую степень рекристаллизации исходного порошка в результате такой термообработки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственных заданий № 2560 и № 16.1103.2014/К.

Литература:

1. Gadzhimagomedov S.Kh., Palchaev D.K., Rabadanov M. Kh. et al. // Technical Physics Letters, 2016, Vol. 42, No. 1, pp. 4—7.
2. Rabadanov M. Kh., Palchaev D.K., Khidirov Sh.Sh. et al. // R.U. Patent №2486161, 27.06.2013.
3. Hamrita A., Ben Azzouz F., Dachraoui W. et al. // J.Supercond. Nov.Magn. 2013.V.26. P.879–884.
4. Missak Swarup Raju P., Devendra Kumar N., Pavan Kumar Naik S. et al. // J.Supercond. Nov. Magn. 2014.V.27. P.2277–2282.
5. Turkoz M. B., Nezir S., Terzioglu C. et al. // J. Mater Sci.: Mater Electron. 2013. V. 24. P. 896–905.

УДК 537.9. 54.05

СВЕРХПРОВОДЯЩИЕ ПЛЕНКИ $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ПОЛУЧЕННЫЕ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ ГОРЯЧИХ МИШЕНЕЙ

**М.Х. Рабаданов, Д.К. Палчаев, А.Д.Х. Хашафа,
С.Л. Гамматаев, С.Х. Гаджимагомедов**

Дагестанский государственный университет, 367000, Махачкала, Россия
E-mail: dairpalchaev@mail.ru

Приведены результаты исследования структуры и свойств сверхпроводящих пленок, полученных методом магнетронного распыления горячих мишеней, в том числе наноструктурированных.

Ключевые слова: пленки ВТСП, структура, свойства, магнетронное распыление, горячие мишени

The results of the study of the structure and properties of superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films, obtained by magnetron sputtering of hot targets, including nanostructured are present.

Keywjrds: HTS films, structure, properties, magnetron sputtering, hot target

При получении сверхпроводящих пленок путем магнетронного распыления, обычно, используются мишени, приобретаемые в «Гиредмет», «ИФМ РАН» и за рубежом [1,2]. Нами получены пленки при распылении собственных

керамических мишеней, в том числе наноструктурированных [3]. Распыление осуществлялось с горячих мишеней, в тоже время, в литературе отсутствуют сведения об использовании «горячих» мишеней при получении сверхпроводящих слоев. Наши исследования показали, что применение «горячих» мишеней, в том числе наноструктурированных, позволяет получать сверхпроводящие пленки с высокими скоростями роста.

На рисунке 1 приведена морфология с атомным разрешением и электронограммы пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, полученной распылением микрокристаллической мишени. Поверхность пленки представляет собой различным образом ориентированные монокристаллические блоки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. На вставке приведено изображение монокристаллической пленки $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ на подложке титаната стронция из работы [4] в направлении оси c . На нашей пленке просматриваются разориентированные фрагменты такого роста. При распылении наноструктурированной мишени, пленки росли с характеристиками (по морфологии и электрическим свойствам), не уступающими (см. рис. 2) пленкам, полученным при распылении мишени, изготовленной по обычной керамической технологии.

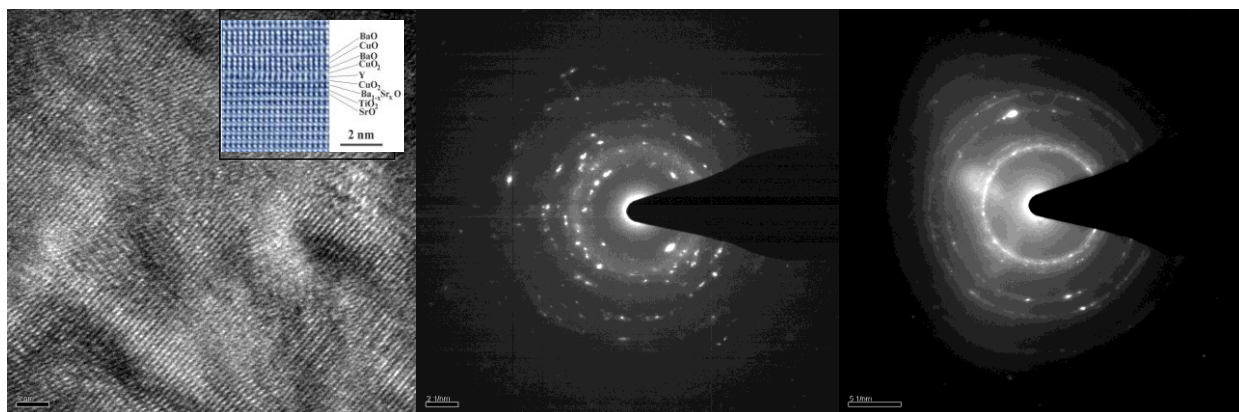


Рисунок 1 - Морфология пленки полученной распылением микрокристаллической мишени $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и электронограммы этой пленки: при большом – слева и меньшем – справа разрешениях

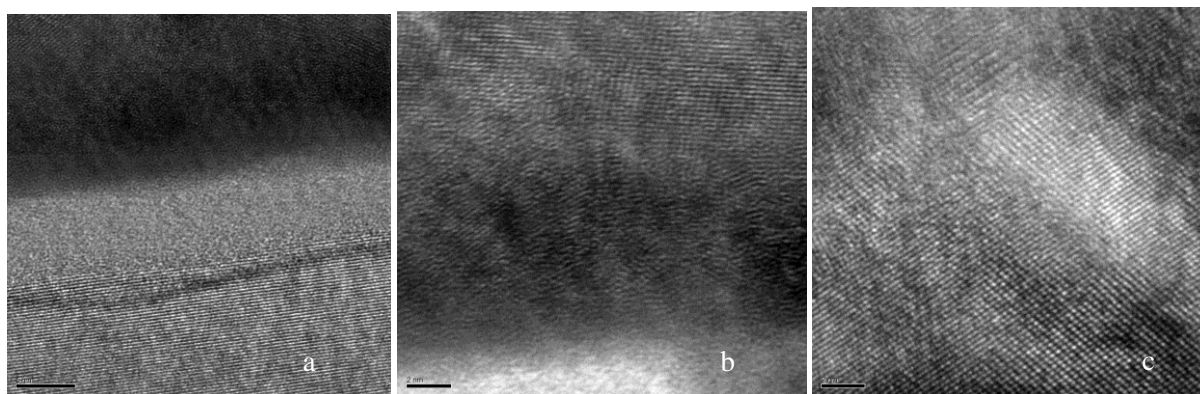


Рисунок 2 - Морфология пленки полученной распылением наноструктурированной мишени: а) снизу вверх – кремниевая подложка, окисная пленка на ней и пленка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$; б) пленка выше оксидного слоя в разных точках; в) пленка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

На рисунке 3 приведены результаты исследований удельного электросопротивления пленок, полученных распылением микро- и наноструктурированных мишеней.

Температурные зависимости удельного электросопротивления микро- и наноструктурированной мишеней приведены там же на вставке. Как видно, пленки, полученные распылением мишеней, изготовленных по обычной технологии, и наноструктурированной керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, близки не только по морфологии, но по электрическим свойствам. Абсолютные значения электросопротивлений для микро- и наноструктурированной мишеней отличаются почти на порядок, тогда как это различие для пленок значительно ниже.

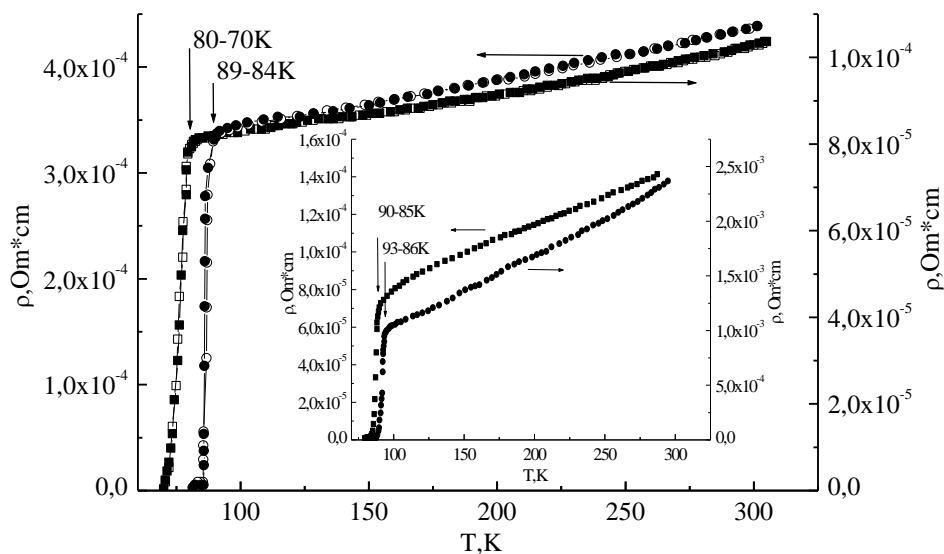


Рисунок 3 - Температурные зависимости удельного электросопротивления пленок, полученных распылением микро- (■ - нагрев, □ - охлаждение) и наноструктурированной мишеней (● - нагрев, ○ - охлаждение). На вставке температурные зависимости удельного электросопротивления микро- (■) и наноструктурированной (●) мишеней

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственных заданий № 2560 и № 16.1103.2014/К.

Литература:

1. Востоков, Н.В., Грибков С.В., Дроздов Ю.Н. и др. //ФТТ, 2003. Т. 45. №. 11. С.1928-1933.
2. Мастеров Д. В. // Дисс. канд. физ.-мат. наук, Нижний Новгород, 2009.
3. Гаджимагомедов С.Х., Палчаев Д.К., Рабаданов М.Х. и др.// Письма в ЖТФ, 2016. Т. 42. №. 1. С. 9-16
4. Фалей М. И. Приготовление, свойства и применения ВТСП пленок, переходов и ПТ СКВИДов.
5. http://www.cplire.ru/html/lab234/Lectures/04_Talk%20Faley-Moscow2012-%20multilayer%20HTc%20SQUIDS.pdf

ОГРАНЯЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИСТЕМЫ Li, Na, K, Ca, Ba // F**¹П.М. Исаева, ¹У.Г. Магомедбеков, ²Н.Н. Вердиев, ²П.А. Арбуханова, ¹С.К. Саидова**¹Дагестанский государственный университет²Филиал объединенного института высоких температур РАН

E-mail: is.patimat2017@yandex.ru

Проведен обзор по состоянию изученности ограняющих элементов пента-топа сформированного из фторидов лития, натрия, калия, кальция и бария и сделан их критический анализ. В результате проведенных исследований, установлено, что в системе реализуются два невариантных состава, эвтектика и перитектика. С использованием общих правил проекционно-термографического метода распланирован эксперимент. Дифференциально-термическим методом физико-химического анализа установлено, что пятерная эвтектика кристаллизуется при 433 °С.

Ключевые слова: Пента топ, элементы огранения, эвтектика, перитектика, температура кристаллизации, невариантный состав.

The review on a condition of study of the facetting elements of a pentatop of the lithium created from fluorides, sodium, potassium, calcium and barium is carried out and their critical analysis is made. As a result of the conducted researches, it is established that in system are implemented two the nonvariantnykh of structure, an eutectic and a peritektika. With use of the general rules of a projective and thermographic method the experiment is planned. By a differential and thermal method of the physical and chemical analysis it is established that the quintuple eutectic crystallizes at 433 °С.

Keywords: Pentatop, ograneniye elements, eutectic, peritektika, crystallization temperature, nonvariantny structure.

Фториды щелочных и щелочноземельных металлов обладают относительно высокими значениями энтальпия фазовых переходов (табл.). Величина энтальпии фазового перехода является одним из определяющих факторов при разработке теплонакопителей, теплоносителей, флюсов для сварки цветных металлов [1-3]. В этой связи нами в качестве объекта исследований выбрана пятикомпонентная система, сформированная из фторидов лития, натрия, калия, кальция и бария.

В элементы огранения исследуемого объекта входят по 10 двухкомпонентных и трехкомпонентных систем имеющие различные типы морфологического строения.

Двухкомпонентные системы**(LiF)₂ – (NaF)₂ [4]. Эвтектика при 652°С и 39 экв.% фторида натрия.**

(LiF)₂ – (KF)₂ [4]. Метод: визуально-политермический, термографический. Эвтектика: при 492 °С и 50 экв. % KF; твердые фазы: LiF, KF.

(LiF)₂ – CaF₂ [5]. Эвтектика при 766 °С и 34 экв.% CaF₂.

(LiF)₂ – BaF₂ [4]. Эвтектика при 765 °С и 18,3 экв.% фторида бария. Соединение состава LiBaF₃ инконгруэнтно плавится при 850 °С и 45 экв.% фторида бария. Изломы на ветвях LiBaF₃ при 826 °С, LiF при 797 и 740 °С

(NaF)₂ – BaF₂ [4]. Эвтектика при 820 °С и 63 экв.% фторида натрия

(KF)₂ – BaF₂ [4]. Эвтектика при 729 °С и 73,4 экв.% фторида калия.

CaF₂ – BaF₂ [4]. Непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 1022 °С и 50 экв.% фторида кальция.

(KF)₂ – CaF₂ [4]. В системе образуется соединение KCaF₃ конгруэнтного плавления при 1068 °С и 50 экв.% фторида калия. Эвтектики при 782°, 1054 °С и 15,4% и 62 % фторида кальция, соответственно.

Трехкомпонентные системы

NaF – KF – CaF₂ [6]. Изучена ВПА. Наличие соединения KCaF₃ конгруэнтного плавления дифференцирует систему на две подсистемы: NaF – KF – KCaF₃; NaF – CaF₂ – KCaF₃ с нонвариантными точками эвтектического типа. E₁ при 676 °С и 34,25% NaF, 55,25% KF, 10,5% CaF₂, E₂ при 759 °С и 54,9% NaF, 14,38% KF, 30,72% CaF₂. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов (NaF, KF, CaF₂) и двойного соединения KCaF₃.

NaF – KF – BaF₂ [6]. Исследована ВПА. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизации исходных компонентов (NaF, KF, BaF₂). Эвтектика при 658 °С и 27,38% NaF, 53,57% KF, 19,05% BaF₂.

NaF – CaF₂ – BaF₂ [6]. Исследована ВПА. Эвтектика при 738 °С и 49,6% NaF, 25,6% CaF₂, 24,8% BaF₂. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов.

KF – CaF₂ – BaF₂ [6]. Исследована ВПА. В системе две нонвариантные точки. Эвтектика при 680 °С и 66,7% KF, 9,3% CaF₂, 24% BaF₂, перитектика при 867 °С и 21,4 % KF, 39,3% CaF₂, 39,3% BaF₂. Поверхность ликвидуса системы из полей кристаллизаций исходных компонентов (KF–CaF₂–BaF₂) и двойного соединения KCaF₃.

LiF – NaF – CaF₂ [6]. Эвтектика при 607 °С и 51,7% LiF, 37,2% NaF, 11,1% фторида кальция.

LiF – NaF – BaF₂ [6]. Эвтектика при 621 °С и 54,5% LiF, 38,5% NaF, 7% BaF₂. Перитектика при 694 °С и 37,6% LiF, 41,2% NaF, 21,2% BaF₂. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов и соединения LiBaF₃.

LiF – CaF₂ – BaF₂ [6]. Эвтектика при 710 °С и 67% LiF, 17% CaF₂, 16% BaF₂, перитектика при 758 °С и 46,2% LiF, 25,2% CaF₂, 28,6% BaF₂. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов и соединения LiBaF₃.

LiF – NaF – KF [7]. Поверхность ликвидуса состоит из полей LiF, KF, NaF. Эвтектика (E): 454°С, твердые фазы: LiF, KF, NaF.

Таблица - Термодинамические константы исходных ингредиентов системы Li, Na, K, Ca, Ba // F [8-10]

вещества	$t_{пл}$ °C	ΔH_{298} кДж/моль	ΔG_{298} кДж/моль	ΔmH кДж/моль
LiF	848,9	-614,671	-586,400	27,07
NaF	996	-572,831	-542,572	33,472
KF	858	-566,095	-536,426	29,371
CaF ₂	1418	-1220,891	-1168,461	29,706
BaF ₂	1368	1192	-	17,8

Диаграмма составов и развертка граневых элементов системы Li, Na, K, Ca, Ba // F представлены на рис 1 и 2, соответственно. Из проведенного нами анализа следует, что в системе две неинвариантные точки, перитектика и эвтектика. Наиболее рациональным разрезом является разрез выбранные в объеме кристаллизации фторида натрия, это объясняется тем, что такое политермическое сечение позволит фиксировать обе неинвариантные точки с полюса кристаллизации фторида натрия, и к тому же фторид натрия обладает наибольшими полями кристаллизаций, следовательно, и объемом.

С целью определения температуры плавления эвтектического состава, в пентатопе ДТА изучены ряд составов. Диаграммы этих составов свидетельствуют, что эвтектический состав кристаллизуется при 433 °C.

Учитывая, что в состав пятерной эвтектики входят фториды, обладающие большими значениями энтальпий фазовых переходов, можно предположить, что и сама эвтектика будет обладать достаточным значением ΔmH и данный состав можно использовать в тепловых аккумуляторах в качестве теплонакопителя и теплоносителя

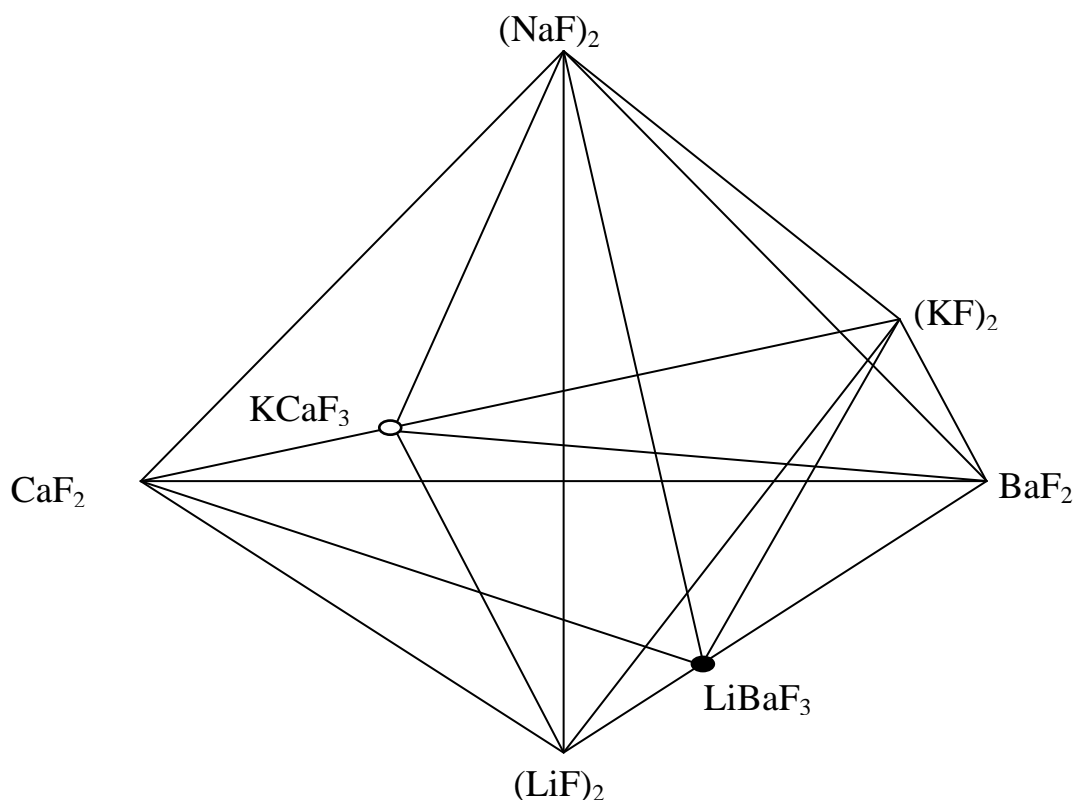


Рисунок 1 - Диаграмма составов системы Li, Na, K, Ca, Ba//F

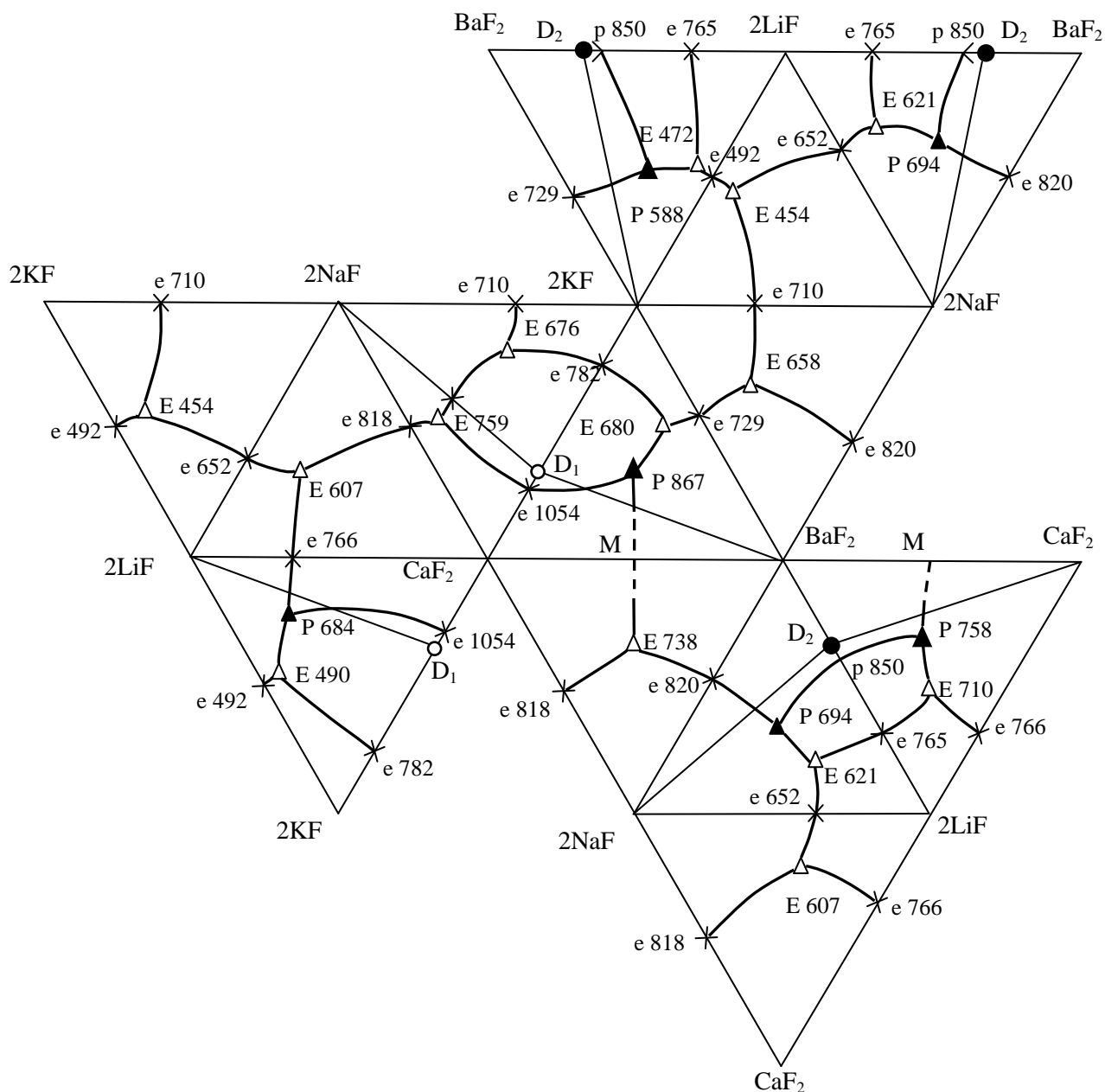


Рисунок 2 - Развертка граневых элементов системы Li, Na, K, Ca, Ba/F

Литература:

1. Гаркушин И.К., Соркина Е.И., Губанова Т.В., Бамбуров В.Г. Фазовые взаимодействия и химическое равновесие в многокомпонентных системах из солей лития и калия: монография / Екатеринбург: УрО РАН. 2012. – 164.
2. Бабанлы Н.Б., Максимов Э.А., Рагимова В.М., Алиев И.И. Фазовые диаграммы систем CuTlSe-Se(TlSe) // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2014. – № 12 – С. 121-124.
3. Зейналов М.Ш. Дибиров Я.А., Вердиев Н.Н. Теплоаккумулирующие фазопереходно-теплоемкостные композиты на основе стабильного треугольника LiF – Li₂SO₄ – CaMoO₄ // Материалы межд. конф. «Инноватика-2011» Ульяновск. 2011. С. 7 – 8.

4. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник // Под ред. В. И. Посыпайко и Е. А. Алексеевой. М.: Металлургия, 1977 Ч. II. Двойные системы с общим анионом. 303 с.
5. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей// Под ред. Н. К. Воскресенской. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.1. Двойные системы. 845 с.
6. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные системы) // В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 324 с.
7. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах: Справочник. М.: Металлургия, 1979. 181 с.
8. Глушко В.П. Термические константы веществ // Вып. X Ч. I. Таблицы принятых значений: Li, Na. – М.: АН СССР, ВИНТИ, Институт высоких температур. 1981. – 300 с.
9. Глушко В.П. Термические константы веществ // Вып. X Ч. I. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Sr, Ba, Ra. – М.: АН СССР, ВИНТИ. Институт высоких температур, 1979. – 574 с.
10. Глушко В.П. Термические константы веществ // Вып. IX. Ч. II. Таблицы принятых значений: K, Rb, Cs, Fr. – М.: АН СССР, ВИНТИ, Институт высоких температур. – 1981. – 442 с.

УДК 541.123.3:543.246

ИЗОТЕРМЫ И ПОЛИТЕРМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СИСТЕМЫ $\text{KNO}_3 - \text{MoO}_3$

¹Э.А. Гасаналиев, ¹Б.Ю. Гаматаева, ¹А.М. Гасаналиев, ²Д.З. Маглаев

¹Дагестанский государственный педагогический университет

²Грозненский государственный технический университет

E-mail: gamataeva.bariyat@mail.ru

Изучены политермы (500-927⁰С) и изотермы (480⁰С; 790⁰С) удельной электропроводности системы $\text{KNO}_3 - \text{MoO}_3$ и выявлены особенности их диаграмм.

Ключевые слова: изотерма, политерма, электропроводность, диаграмма, нитрат калия, оксид молибдена (VI)

Studied politermy (500-927⁰С) and isotherms (480⁰С; 790⁰С) conductivity system $\text{KNO}_3 - \text{MoO}_3$ and peculiarities of their charts.

Keywords: isotherm, politerma, conductivity, chart, potassium nitrate, oxide, molybdenum (VI)

Изучены политермы (927-50⁰С) и изотермы (480⁰С; 790⁰С) удельной электропроводности системы $\text{KNO}_3 - \text{MoO}_3$ через каждые 10 мол.% MoO_3 .

Экспериментальные данные, полученные при этом приведены в виде диаграмм температурных зависимостей удельной электропроводности расплавов на рисунке 1. Измерения проводились при охлаждении расплавов через каждые 10°C .

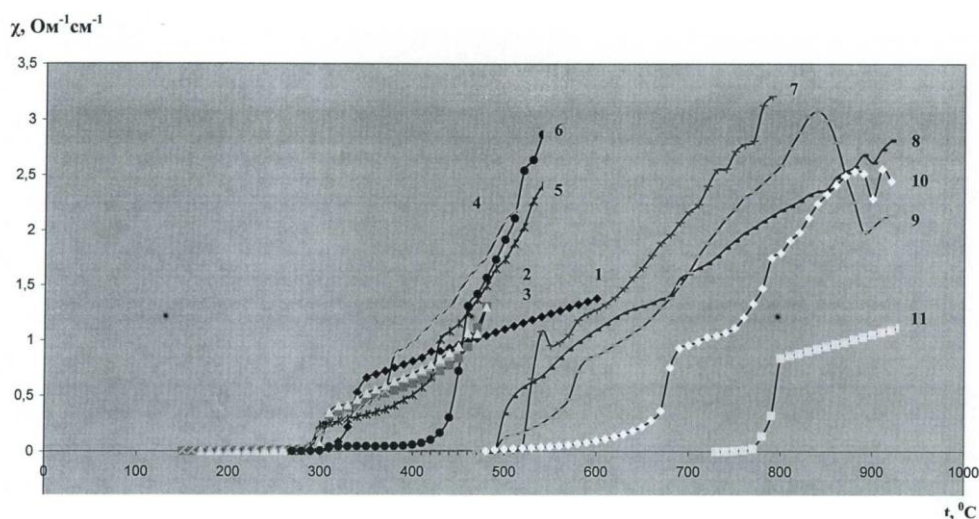


Рисунок 1 - Политермы удельной электропроводности системы $\text{KNO}_3 - \text{MoO}_3$
 Состав, мол. %: 1- 0 MoO_3 ; 2- 10 MoO_3 ; 3- 20 MoO_3 ; 4- 30 MoO_3 ; 5- 40 MoO_3 ; 6- 50 MoO_3 ;
 7- 60 MoO_3 ; 8- 70 MoO_3 ; 9- 80 MoO_3 ; 10- 90 MoO_3 ; 11- 100 MoO_3

Анализ экспериментальных данных (рис.1) свидетельствует о том, что самая высокая электропроводность наблюдается при соответствии компонентов в расплаве 1:1. Однако, в области 50 – 100 мол. % MoO_3 электропроводность меняется не плавно, а скачкообразно то повышаясь, то понижаясь. Вероятно, это повышение связано с распадом комплексов в этих температурных пределах, а понижение - с образованием комплексных ионов, которые уменьшают общее число ионов участвующих в переносе тока. С ростом концентрации MoO_3 , соответственно, содержание KNO_3 в расплаве уменьшается вследствие образования новых комплексов. Анионы этих комплексов имеют больший ионный радиус и поэтому менее подвижны в расплаве, что впоследствии приводит к повышению вязкости расплава и уменьшению его электропроводности.

Литература:

2. Гасаналиев А.М. Термо- и электрохимические взаимодействия в системах $n\text{MNO}_3-\text{Э}_2\text{O}_5(\text{ЭO}_3)$ ($n=1,2$; М-К, Rb, Cs; Э- V, Ta, Mo). Дисс... к.х.н. Махачкала: ДГПУ, 2010. 133с.

ДРЕВО КРИСТАЛЛИЗАЦИЙ СИСТЕМЫ Li, Na // F, Cl, SO₄

¹С.М. Омарова, ²Н.Н. Вердиев, ³У.Г. Магомедбеков, ²П.А. Арбуханова

¹Московский политехнический университет

²Филиал объединенного института высоких температур РАН

³Дагестанский государственный университет

E-mail: verdiev55@mail.ru

Дифференциально-термическим (ДТА), рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа изучена четырехкомпонентная взаимная система Li, Na // F, Cl, SO₄. В результате проведенных исследований произведена триангуляция системы на четыре тетраэдра и три стабильных секущих треугольника, сформированы древа фаз и кристаллизаций, позволяющие значительно сократить время проведения экспериментальных исследований.

Ключевые слова: древо фаз, древо кристаллизаций, триангуляция, сингулярные необратимо-взаимные системы, эвтектический состав.

Differential thermal (DTA), powder x-ray diffraction (XRD) methods physico-chemical analysis of the studied four-component mutual system Li, Na // F, Cl, SO₄. As a result of the research was the triangulation of the system of four tetrahedron and three stable cross-sections of the triangle formed by the tree phases and kristallizatsii to significantly reduce the time for experimental studies.

Keywords: tree phase tree kristallizatsii, triangulation, singular irreversible-reciprocal system, the eutectic composition.

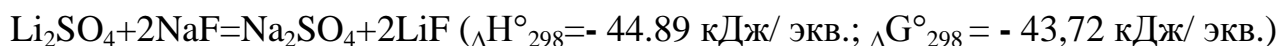
Древо кристаллизаций является температурно-фазовой картой многокомпонентной солевой системы, позволяющей выбрать симплекс с необходимой температурой фазового перехода [1].

Исследования предприняты с целью выявления симплексов системы Li, Na // F, Cl, SO₄ с легкоплавкими, энергоемкими эвтектическими составами.

Выбор объекта исследований обоснован тем, что в исследуемую систему входят галогениды и сульфаты лития и натрия. Литиевые соли обладают наибольшими значениями энтальпий фазовых переходов и полиморфными переходами [2], а галогениды щелочных металлов являются традиционными неорганическими растворителями. Наличие полиморфных переходов с большими значениями энтальпий фазовых переходов, позволит ступенчато запасать и высвобождать тепловую энергию, аккумулируемую эвтектическими составами (табл.1).

Частичный обзор по граневым элементам низшей размерности системы Li, Na // F, Cl, SO₄ и разбиение её на симплексы приведены в работе [3]. Однако в этой работе, за стабильную диагональ принята система Na₂SO₄ – LiF. Термохи-

мические расчеты показывают, что система Li, Na // F, SO₄, по квалификации А.Г. Бергмана [4] относится к необратимо взаимным системам.



Поверхность ликвидуса системы Li, Na // F, SO₄ исследована ранее [5], проведенный нами анализ системы, показывает, что данная система диагонального типа разбиения, это связано, с тем, что в данной системе в разбиении принимает участие соединение конгруэнтного плавления Na₃FSO₄. Это обстоятельство и вносит соответствующие изменения в триангуляцию системы Li, Na // F, Cl, SO₄.

Таблица 1 - Термодинамические характеристики солей системы Li, Na // F, Cl, SO₄

№	Ф-ла	М.м.	t _{пл} , °С	t _{пл} , °К	ΔH ⁰ _{f298.15}	Δ _m H	ΔG ⁰ _{f298.15}	ΔC ⁰ _{p298.15}	ΔS ⁰ _{298.15}	α→β
1	LiF	25,94	849	1122	-614,67	27,07	-586,40	41,80	35,66	-
2	LiCl	42,39	610	883	-408,36	19,75	-384,11	48,03	59,29	-
3	Li ₂ SO ₄	109,94	858	1131	-1437,20	9,33	-1322,04	117,57	113,97	-
4	NaF	41,99	996	1269	-572,83	33,47	-542,57	46,82	51,17	25,14
5	NaCl	58,44	801	1074	-411,41	28,20	-384,38	50,50	72,13	-
6	Na ₂ SO ₄	142,04	884	1157	-1389,51	23,43	-1271,74	128,03	149,58	736
7	Na ₃ FSO ₄	184,03	784	1057	-	-	-	-	-	-

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились дифференциально-термическим (ДТА) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа. ДТА проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 в атмосфере инертного газа (аргон), РФА - на дифрактометре «Empyrean», монохроматизация осуществлялась с использованием никелевого β - фильтра (I=30 мА, U = 40 кВ), время шага 0,013 град/сек, для расшифровки использовалась картотека «PANalytical» ICSD Data base. Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевой термодпары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур ±0,3 °С, масса навесок 0,2 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al₂O₃ квалификации «ч.д.а.». Квалификация исходных солей: LiF, Li₂SO₄, NaCl – «ч.д.а» LiCl, NaF, Na₂SO₄, - «х.ч.»

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Начальным этапом при физико-химическом анализе многокомпонентной солевой системы является её триангуляция на симплексы, так, чтобы между ин-

гредидентами, стоящими на вершинах симплекса не было химического взаимодействия. Входными данными для проведения этой процедуры являются данные о разбиении тройных и тройных взаимных систем и информация о наличии или отсутствии одномерных внутренних секущих не отражающиеся на развертке граневых элементов четверной взаимной системы (рис. 1).

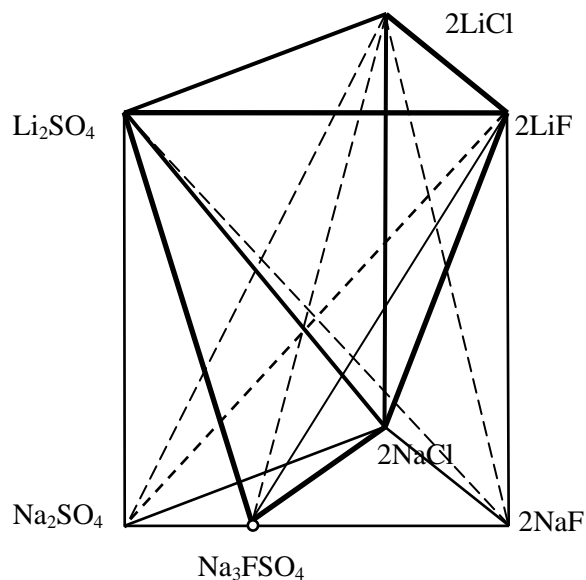


Рисунок 1 - Диаграмма составов системы Li, Na // F, Cl, SO₄ со стабильным и метастабильным секущим комплексами

Проведенный теоретический анализ свидетельствует, об отсутствии одномерных внутренних секущих отображающих полный ионный состав в исследуемой системе.

Для разбиения системы Li, Na // F, Cl, SO₄ на симплексы построена матрица смежности вершин, в соответствии с методикой, предложенной в [6].

Таблица 2 - Матрица смежности вершин системы Li, Na // F, Cl, SO₄

Ингредиенты	индексы	LiF	LiCl	Li ₂ SO ₄	NaF	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ FSO ₄
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
LiF	X ₁	1	1	1	1	1	0	1
LiCl	X ₂		1	1	0	1	0	0
Li ₂ SO ₄	X ₃			1	0	1	1	1
NaF	X ₄				1	1	0	1
NaCl	X ₅					1	1	1
Na ₂ SO ₄	X ₆						1	1
Na ₃ FSO ₄	X ₇							1

На основании данных, приведенных в табл. 2 составлено логическое уравнение, представляющее собой произведения сумм индексов несмежных пар вершин: $(X_1+X_6)(X_2+X_4X_6X_7)(X_3+X_4)(X_4+X_6)$.

Решением логического уравнения с использованием закона поглощения получен набор графов метастабильного комплекса системы Li, Na // F, Cl, SO₄:

1. $X_1X_2X_4$; 2. $X_2X_4X_6$; 3. $X_2X_3X_6$; 4. $X_4X_6X_7$.

Выписывая из каждого графа недостающие вершины, получен следующий набор тетраэдров:

- 1) $X_3X_5X_6X_7$ Li₂SO₄ - NaCl - Na₂SO₄ - Na₃FSO₄
- 2) $X_1X_3X_5X_7$ LiF - Li₂SO₄ - NaCl - Na₃FSO₄
- 3) $X_1X_4X_5X_7$ LiF - NaF - NaCl - Na₃FSO₄
- 4) $X_1X_2X_3X_5$ LiF - LiCl - Li₂SO₄ - NaCl

Смежные между собой тетраэдры разделены секущими треугольниками:

- 1) $X_3X_5X_7$ Li₂SO₄ - NaCl - Na₃FSO₄
- 2) $X_1X_5X_7$ LiF - NaCl - Na₃FSO₄
- 3) $X_1X_3X_5$ LiF - Li₂SO₄ - NaCl

Триангуляция системы Li, Na // F, Cl, SO₄ произведена и методом, предложенным в [7]. Выявленные замкнутые маршруты состоят из трех и четырех компонентов, где сочетания по три являются секущими треугольниками, а сочетания по четыре – стабильными тетраэдрами. Следует отметить, что триангуляция проведена без учета соединений инконгруэнтного плавления. Результаты обоих методов идентичны.

Из полученного набора тетраэдров и секущих треугольников сформировано фазовое дерево системы Li, Na // F, Cl, SO₄.

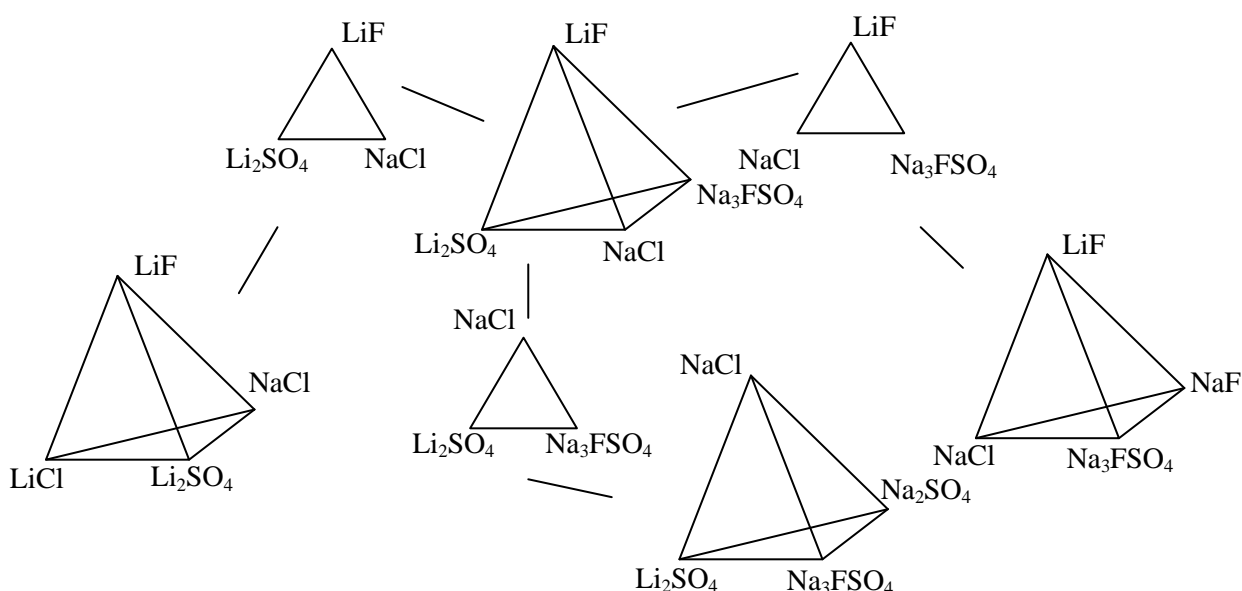


Рисунок 2 - Фазовое дерево системы Li, Na // F, Cl, SO₄

Фазовое древо системы $\text{Li, Na // F, Cl, SO}_4$ имеет разветвленную форму, это объясняется тем, что в элементы ограничения исследуемого объекта входит трехкомпонентная взаимная система с диагональным типом разбиения.

Правомерность древа фаз подтверждена термодинамическими расчетами рентгенофазовым анализом (рис. 3).

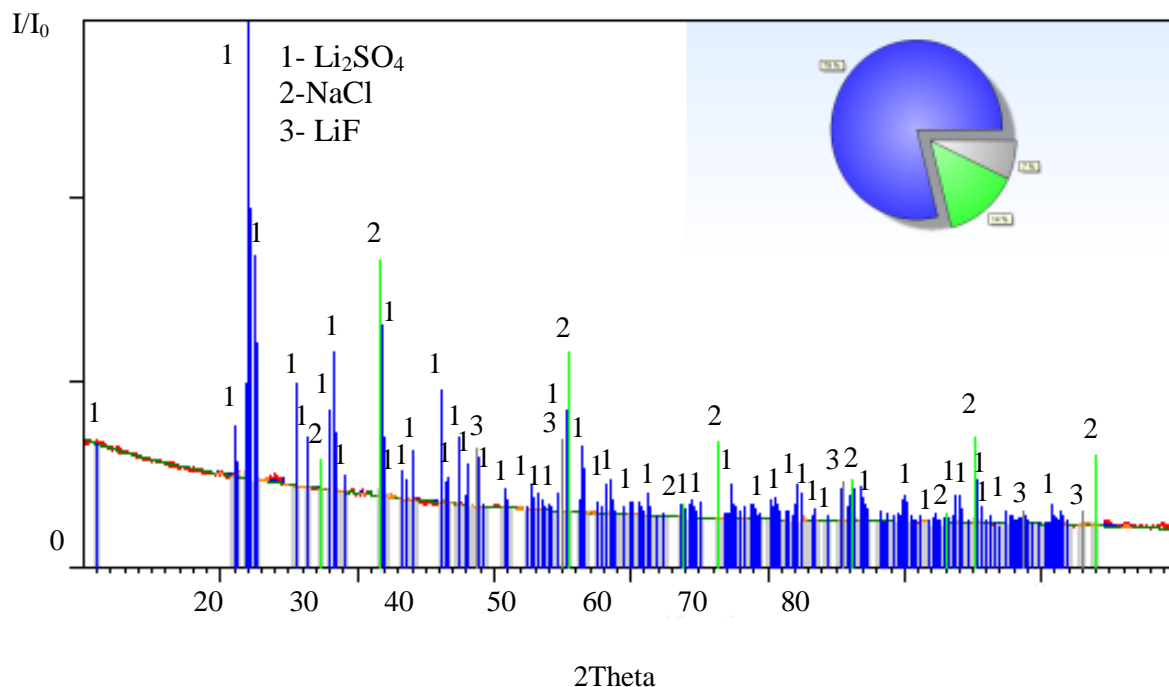


Рисунок 3 - Результаты РФА образца эвтектического состава содержащего: Li_2SO_4 , NaCl , LiF : 1 – Li_2SO_4 ; 2 – NaCl ; 3 – LiF

Для формирования древа кристаллизаций системы $\text{Li, Na // F, Cl, SO}_4$ в каждом тетраэдре и секущем треугольнике ДТА исследовано по одному составу, в результате установлены температуры кристаллизаций невариантных составов в каждом симплексе древа кристаллизаций (рис. 4)

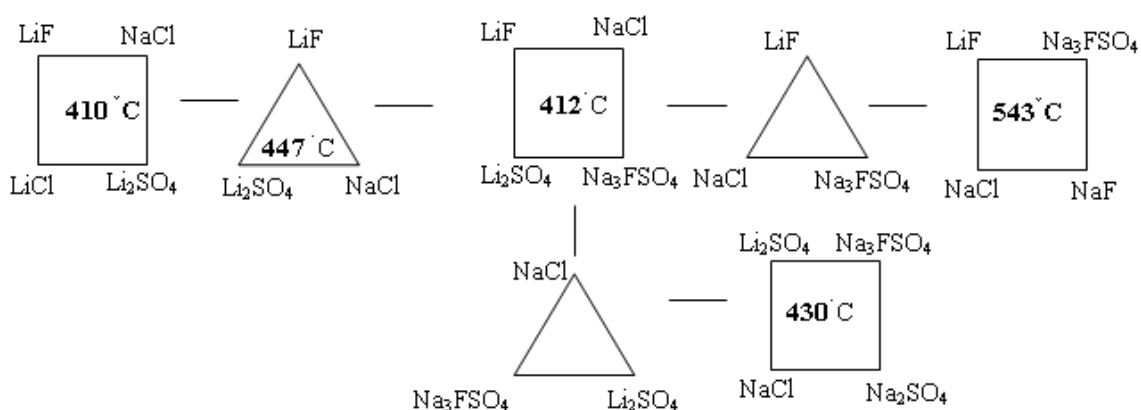


Рисунок 4 - Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na // F, Cl, SO}_4$

Заключение

Наличие топологических диаграмм (древа фаз и кристаллизаций) четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, Cl, SO₄, позволят значительно упростить экспериментальные исследования, т.е. выбрать симплекс с необходимой температурой кристаллизации. Следует отметить, что для выявления температур кристаллизаций невариантных составов расположенных в каждом симплексе древа фаз составы берутся произвольно, в связи с этим температуры кристаллизаций могут дать малую погрешность, в случае, если исследуемый состав находится на значительном расстоянии от невариантной точки. На древе кристаллизации указаны только температуры кристаллизаций эвтектических составов исследованных нами систем.

Литература:

1. Вердиев Н.Н. Оптимизация выявления фазового комплекса и химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах // Изв. ВУЗов. «Сев.–Кав. регион». Естеств. науки. 2006. №5. –С. 36 – 42.
2. Глушко В.П. Термические константы веществ // Вып. X Ч. I. Таблицы принятых значений: Li, Na. – М.: АН СССР, ВИНТИ, Институт высоких температур. 1981. – 300 с.
3. Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Вердиева З.Н., Омарова С.М., Магомедбеков У.Г. Галогенидно-сульфатные смеси щелочных металлов как теплоаккумуляторы // III Межд. конф. Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Махачкала. 2015. С. 167 – 172.
4. Бергман А.Г., Домбровская Н.С. Об обменном разложении в отсутствие растворителя. Классификация взаимных систем // Журн. Рус. физ.-хим. общества. 1929. Т. 61. – С. 1451 – 1453.
5. Сперанская Е.И. Фазовые равновесия в системах из галогенидов и сульфатов щелочных металлов: Авт. дисс. ... канд. хим. наук. ИОНХ РАН 1946 г. 17 с.
6. Краева А.Г., Давыдова Л.С., Первикова В.И., Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Метод разбиения (триангуляции) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением графов и ЭВМ // Докл. АН СССР. – 1972. Т. 202. – С. 850 – 853.
7. Вердиев Н.Н., Искендеров Э.Г., Арбуханова П.А. Метод разбиения диаграмм составов многокомпонентных систем с соединениями // Тез. докл. на Всерос. научно-практической конф. «Современные проблемы химии и нефтехимии: наука, образование, производство, экология». Махачкала, 2008 г. С. 56.

ИЗУЧЕНИЕ СИСТЕМ NaBr - NaI - Na₂CrO₄ И NaI-NaBr-Na₂WO₄

А.В. Темейчук, И.М. Кондратюк

Самарский государственный технический университет

E-mail: kondratuk2@mail.ru

Системы изучены методом ДТА. Выявлены характеристики эвтектической точки в системе NaI-NaBr-Na₂WO₄ и минимума твердых растворах в системе NaBr - NaI - Na₂CrO₄.

Ключевые слова: эвтектика, твердые растворы, фазовые равновесия.

Systems were studied by differential thermal analysis. The system NaI-NaBr-Na₂WO₄ is eutectic type. A continuous series of solid solutions of NaBr_xI_{1-x} and Na₂CrO₄ crystallizes in the system NaBr - NaI - Na₂CrO₄.

Keywords: eutectic, solid solutions, phase equilibria.

Расплавы солей, содержащих галогениды, хроматы, вольфраматы щелочных металлов имеют высокую термическую стойкость, хорошую электро- и теплопроводность, низкую летучесть, малую вязкость. Это позволяет использовать их в качестве теплоносителей, для проведения различного рода химических реакций и в качестве электролитов, применяемых в ХИТ. Однако для разработки перспективных составов, отвечающих точкам невариантных равновесий, необходимо изучение не только трёхкомпонентных систем, но и систем большей мерности. Поэтому исследование данных систем необходимо для выявления фазового комплекса и описания химического взаимодействия в МКС [1]. Экспериментальные исследования проводились методом ДТА.

Трёхкомпонентная система NaBr - NaI - Na₂CrO₄

Система NaI-NaBr-Na₂CrO₄ изучена методом ДТА. Элементы ограничения системы: двухкомпонентные системы NaBr-Na₂CrO₄ [2] и NaI-Na₂CrO₄ [3] эвтектического типа и NaBr-NaI [4], характеризующаяся образованием НРТР с минимумом при 636 °С. Для исследований системы NaI-NaBr-Na₂CrO₄, фазовый комплекс которой представлен на рис.1 (экв. %), выбран политермический разрез А – В. В разрезе А-В первичная кристаллизация сопровождается выделением β-Na₂CrO₄. Затем из жидкости кристаллизуется твердые растворы на основе бромидов и иодидов натрия и β-Na₂CrO₄. Твердая фаза содержит твердые растворы NaBr_xI_{1-x} и β-Na₂CrO₄. Исследования проводили до 300°С и поэтому также зафиксировали полиморфное превращение β-Na₂CrO₄ в α-Na₂CrO₄ при температуре 420°С. Найдены характеристики точки минимума М 524°С:60% Na₂CrO₄, 11%NaBr, 29% NaI.

Трехкомпонентная система NaI-NaBr-Na₂WO₄

Треугольник составов системы представлен на рисунке 2. Элементами ограничения являются: двухкомпонентная система эвтектического типа NaBr-Na₂WO₄ [5], двухкомпонентная система эвтектического типа NaI-Na₂WO₄ [4] и система NaI-NaBr с НРТР и минимумом при 636 °С [6].

Для исследования был выбран политермический разрез А – В с содержанием Na₂WO₄-50%, т.к. предположили, что в этой системе твердые растворы будут устойчивыми. Диаграмма состояния приведена на рис. 2.

Однако при изучении разреза обнаружили, что твердые растворы распадаются и система кристаллизуется по эвтектическому типу, о чем свидетельствует наличие эвтектической линии кристаллизации. Выбранный разрез как раз прошел через эвтектическую точку, поэтому не пришлось исследовать нонвариантный политермический разрез.

Пересечением ветвей вторичной и третичной кристаллизации определено содержание иодида натрия – 30% и бромида натрия – 20% в эвтектической точке с температурой плавления 536 °С, содержание Na₂WO₄ составляет 50%.

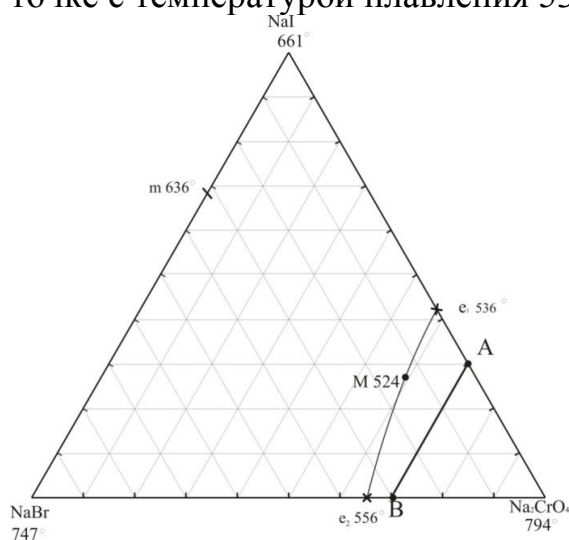


Рисунок 1 - Фазовый комплекс системы NaI-NaBr-Na₂CrO₄

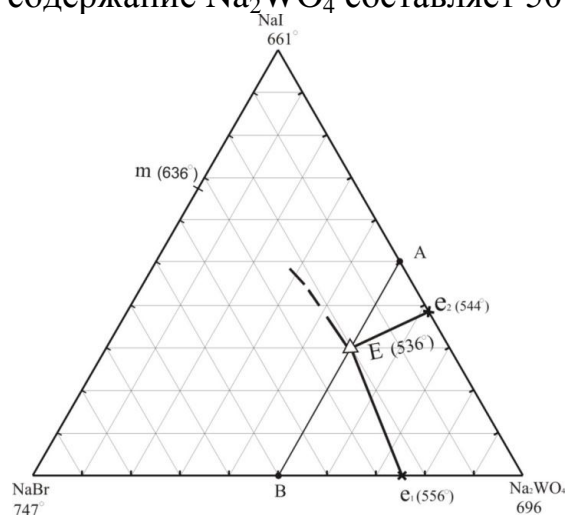


Рисунок 2 - Фазовый комплекс системы NaI-NaBr-Na₂WO₄

Экспериментально исследованные трехкомпонентные системы NaBr-NaI-Na₂CrO₄ и NaBr-NaI-Na₂WO₄ имеют одинаковую систему ограничения NaBr - NaI, характеризующуюся образованием НРТР. В системе NaBr-NaI-Na₂CrO₄ твердые растворы устойчивы (рис.1). Однако в системе NaBr-NaI-Na₂WO₄ (рис.2.) происходит распад твердых растворов, т.е. введение хромата натрия не влияет на устойчивость твердых растворов, а введение вольфрамата натрия приводит к образованию эвтектики. Из этого следует, что последовательная замена компонентов из ряда хромат натрия, молибдат натрия и вольфраMAT натрия по разному сказывается на структуре ликвидуса систем. Системы из молибдата натрия нами не исследована, однако на основании анализа поведения ликвидуса в рядах сходных систем, можно предположить как образование эвтектики, так и сохранение устойчивости твердых растворов. С учетом близости температуры плавления вольфрамата и молибдата натрия, авторы склонны предположить, что система NaBr-NaI-Na₂MoO₄ будет эвтектического типа.

Таким образом, в ходе исследования изучены фазовые равновесия в системах NaI-NaBr-Na₂CrO₄ и NaI-NaBr-Na₂WO₄ и найдены характеристики точек неинвариантных равновесий (экв.%) - минимума НРТР М 524 при следующем содержании компонентов: NaBr-11%, NaI-29%, Na₂CrO₄-60% и эвтектики Е 536 - NaBr-28%, Na₂CrO₄-16%, Na₂WO₄-56%.

Выявлены характеристики одной эвтектической точки и минимума НРТР. Они представляют интерес в качестве справочного материала, а составы могут быть рекомендованы к использованию в качестве расплавляемых электролитов ХИТ и теплоаккумулирующих материалов.

Литература:

1. Вердиев Н.Н. Оптимизация выявления фазового комплекса и описание химического взаимодействия в многокомпонентных солевых систем // Изв. ВУ-Зов. Сев.-Кав. регион. Естественные науки.-2007. №5.-С. 27-29.
2. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем Ч.Ш. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204с.
3. Игнатъева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Na,K||CrO₄,I // Проблемы теорет. и эксперим. химии: тез. докл. XX Рос. молодеж. науч. конф., посвящ. 90-летию Урал. гос. ун-та им. А.М. Горького. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та,
4. Omer C. Onar, AlirezaKhaligh // *Alternative Energy in Power Electronics*. – 2015. P. 81-154.
5. Волков Н.Н., Дубинская Л.А. Тройная взаимная система из фторидов и бромидов лития и калия// Изв. Физ-хим. н.-инст. при Иркутск. гос. унив, 1953. Т.2, вып. 1. С. 45-47.
6. Afanasiev P., Kerridge D.H. Reactivity of oxides in molten nitrate, studied by mass spectrometry // *J. of Alloys and Compounds*, 2001. V. 322. P. 97.

УДК 533.29.25

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ИМПУЛЬСНОГО РАЗРЯДА В АРГОНЕ В УСЛОВИЯХ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИОНИЗАЦИИ ГАЗА

**В.С. Курбанисмаилов, О.А. Омаров, Г.Б. Рагимханов, Х.М. Абакарова,
А.А. Али Рафид**

Дагестанский государственный университет

E-mail: Vali_60@mail.ru

Выполнено двумерное моделирование формирования разряда. Получены количественные данные о динамике изменения напряжения и тока разряда, концентрации электронов и ионов, распределения потенциала, ион-электронной составляющих тока вторичной эмиссии с катода и энергии вводимой в промежуток. Установлено, что формированию разряда предшествует катодонаправленная волна ионизации. Показано, что неконтролируемые микронеоднородности на катоде могут служить причиной перехода разряда в сильноточный диффузный режим.

Ключевые слова: импульсный разряд, плазма, моделирование.

Two-dimensional simulation of the discharge formation is incarnated. Quantitative data on the dynamics of the changes of the voltage and the discharge current, the concentration of electrons and ions, the potential distribution, ion-electron current components of secondary emission from the cathode and the energy injected into the gap. It is established that the cathode-directed ionization wave precedes the discharge formation. It is shown that uncontrolled microinhomogeneities at the cathode can serve the cause of the discharge transition in the high-current diffuse mode.

Keywords: Features of formation of the initial stage of a pulsed discharge in argon in gas pre-ionization conditions.

Введение. Широкое применение импульсного газового разряда в мощных лазерах, в плазменных панелях и экранах, в плазмохимических реакторах обусловлено уникальностью процессов, происходящих на стадии формирования разряда. Физика этих процессов сложна и к настоящему времени исследована недостаточно. Кардинальное улучшение рабочих характеристик плазменных приборов требует достоверных количественных данных о процессе формирования разряда. К ним, прежде всего, относятся данные о динамике электрического поля и распределения концентраций заряженных частиц в разрядном промежутке, о частотах элементарных процессов (упругих соударений, ионизации и возбуждения) и их относительном энерговкладе, о токе разряда и напряжении на промежутке.

Объектом настоящего исследования является объемный высоковольтный самостоятельный разряд в аргоне атмосферного давления, возбуждаемый в условиях предварительной ионизации газа [1,2].

В ранее выполненных исследованиях [3-5] приведены результаты экспериментальных исследований начальных стадий формирования объемного разряда в аргоне атмосферного давления, а также на качественном уровне проведен анализ физического механизма ее формирования.

Целью данной работы является детальный анализ физического механизма формирования начальных стадий объемного разряда в аргоне атмосферного давления на основе расчетной двумерной модели, при условиях близких к эксперименту.

Моделирование формирования разряда. Из результатов электронно-оптических исследований [3-5] следует, что формированию объемного разряда происходит следующим образом: первое регистрируемое ЭОПом свечение возникает у анода, которое распространяется к катоду со скоростью 10^7 см/с. Перекрытие этим свечением промежутка приводит к формированию однородного плазменного столба (объемный разряд). Увеличение прикладываемого поля приводит к развитию неустойчивостей в прикатодной зоне, где возникают тонкие диффузные каналы, привязанные к катодным пятнам. При высоких перенапряжениях объемный разряд переходит в сильноточный диффузный режим, ко-

гда разряд состоит из большого количества перекрывающихся друг с другом диффузных каналов.

Для понимания физического механизма формирования разряда, необходимо исследование проблемы на основе численного моделирования.

В настоящее время существуют три подхода для численного моделирования плазмы: кинетический, при котором численно решаются уравнение Больцмана либо напрямую, либо с использованием метода макрочастиц с учетом столкновений по методу Монте-Карло [6,7], гидродинамический, при котором численно решаются уравнения для нескольких первых моментов уравнения Больцмана [7, 8], и гибридные методы [9]. Выбор модели определяется длиной свободного пробега для каждого сорта частиц. Гидродинамическое описание требует, чтобы характерные масштабы неоднородностей разряда значительно превосходили соответствующие длины свободных пробегов частиц. Иначе следует использовать кинетический подход. Для численного моделирования разрядов, при давлениях порядка атмосферного, обычно используются гидродинамические и гибридные модели.

В работе выполнено численное моделирование формирования развития разряда на основе двумерной модели разряда. Процессы, протекающие в газоразрядном промежутке, описывались системой двумерных гидродинамических уравнений в частных производных [10]. Наряду с дрейфовым движением электронов и ионов рассматривались процессы ударной ионизации, объемной рекомбинации, диффузии заряженных частиц и вторичные эмиссионные процессы на электродах. Полученные уравнения совместно с уравнением непрерывности решались численными методами, а электрическое поле рассчитывалось из аналитического решения уравнения Пуассона. Модель позволяет описать все стадии эволюции низкотемпературной плазмы, включая формирование структуры катодного и анодного слоев.

Данная постановка задачи позволяет проследить общие закономерности формирования стационарного состояния газового разряда.

Рассмотрим результаты численного моделирования процесса формирования объемного разряда для следующих предположений: а) катод считается идеально гладким; б) на катоде задается одна микронеоднородность; в) на катоде имеются три микронеоднородности.

В первом случае мы сможем понять общую динамику формирования и развития начальной стадии разряда. А второй и третий случаи позволят изучить роль микронеоднородностей, а также их количество на катоде при формировании и развитии импульсного объемного разряда.

Рассмотрим процесс формирования импульсного объемного разряда в случае идеально гладкого катода.

На рис.1 приведены характерные значения распределения концентрации электронов в разрядном промежутке для различных моментов времени. Из рис.1 следует, что при приложении к промежутку высоковольтного импульса напряжения электроны уходят из прикатодной области и в ней образуется зона, где концентрация ионов выше, чем электронов, т.е. происходит поляризация

плазмы и усиление поля в прикатодной области (см. рис.2). В усиленном поле происходит интенсивная ионизация, которая формирует катодонаправленную волну ионизации. Перекрытие волной ионизации промежутка приводит к спаду напряжения на разрядном промежутке и формированию однородного плазменного столба.

Характерное значение концентрации электронов на стадии объемного горения определяется приведенной напряженностью поля E/p . В частности, при $E/p=10$ В/(см·атм) концентрация электронов составляет $\sim 10^{14}$ см⁻³ и удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными.

Из рис. 2 следует, что в процессе движения волны ионизации к катоду, напряженность поля в прикатодной области увеличивается и достигает значения 10^4 - 10^5 В/см. При этом напряженность поля на микронеоднородностях будут иметь значения на порядок выше.

Следовательно, коэффициент вторичной эмиссии неодинаков для всей поверхности катода и имеются участки с повышенной и пониженной фото- и ион-электронной эмиссией, поэтому концентрация электронов в прикатодной области будет неодинакова для различных участков поверхности катода. Неоднородность распределения концентрации (и соответственно напряженности поля) может стать причиной развития неустойчивости.

Поэтому необходимо изучение роли таких микронеоднородностей на формирование и развитие импульсного разряда как на стадии формирования, так и на более поздних стадиях.

С этой целью была разработана также модель, которая учитывает в том числе наличие микронеоднородностей на поверхности катода.

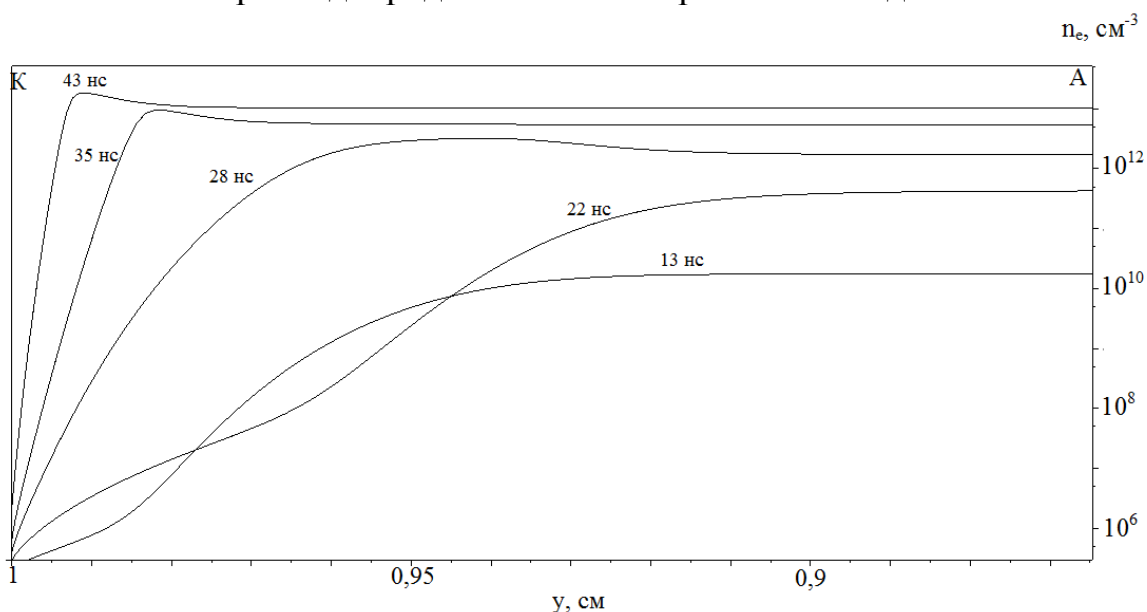


Рисунок 1 - Характерные значения распределения концентрации электронов в разрядном промежутке для различных моментов времени: $U_0=10$ кВ, $p=760$ Торр, $d=1$ см

На рисунках 3-4 приведены характерные значения распределения концентрации электронов и напряженности электрического поля на промежутке для различных моментов времени в случае, когда на катоде имеются три микроне-

однородности. Из этих рисунков видно, что микронеоднородности существенно не искажают фронт волны ионизации, но с приходом волны ионизации на катод формируются совокупность диффузных каналов, привязанных к микронеоднородностям. Следовательно, можно предположить, что с увеличением амплитуды прикладываемого поля роль микронеоднородностей увеличивается и разряд должен состоять из большого числа диффузных каналов, характерное значение тока и энерговклад в которых недостаточны для развития искрового канала, что и наблюдается на эксперименте.

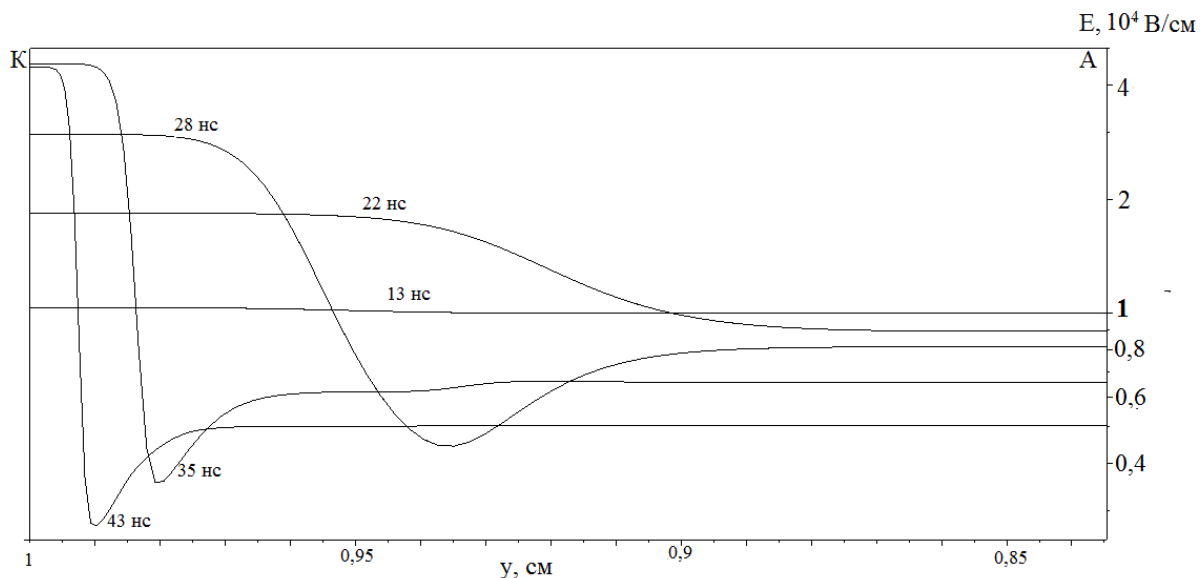


Рисунок 2 - Характерные значения распределения напряженности поля в разрядном промежутке для различных моментов времени:
 $U_0=10$ кВ, $p=760$ Торр, $d=1$ см

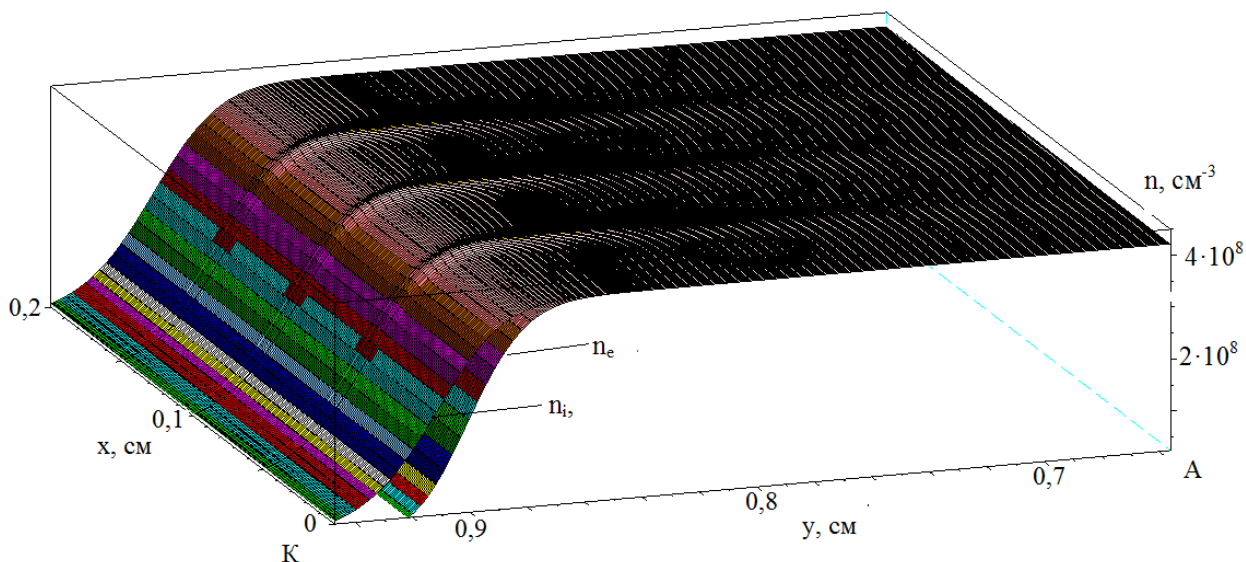


Рисунок 3 - Характерные значения распределения концентрации электронов и ионов в разрядном промежутке: $U_0=10$ кВ, $p=760$ Торр, $d=1$ см, $t=10$ нс

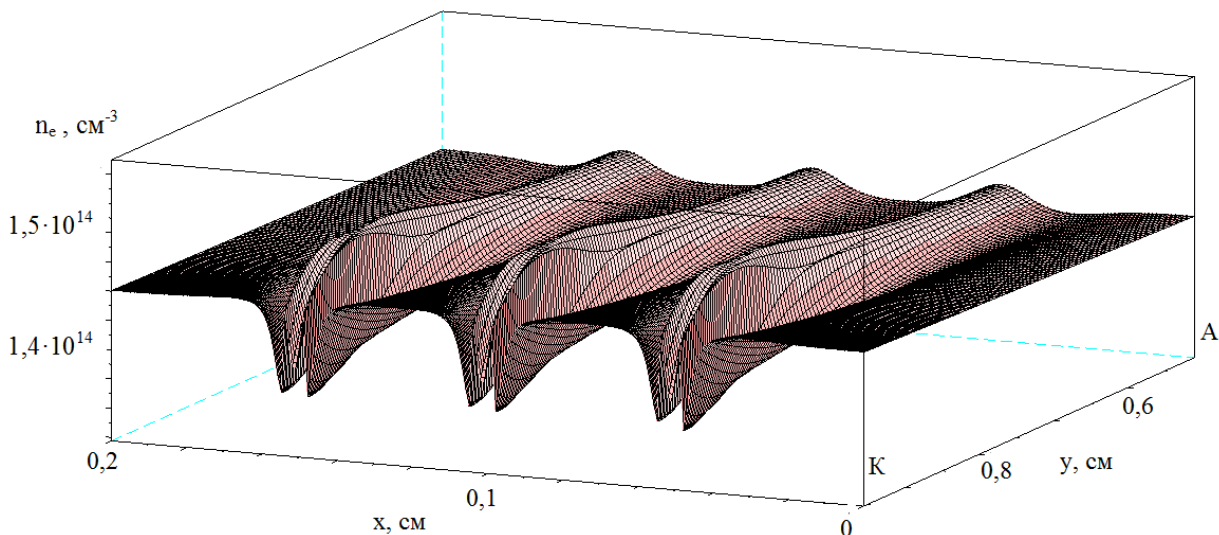


Рисунок 4 - Характерные значения распределения концентрации электронов в разрядном промежутке: $U_0=10$ кВ, $p=760$ Торр, $t=42$ нс

Здесь, на рис. 3-4, x – координата, меняющаяся поперек электродов, y – координата, меняющаяся вдоль поля (от анода к катоду).

Заключение. Представленные результаты экспериментального и теоретического исследования высоковольтного сильноточного импульсного разряда в плотном газе - аргон позволяют сделать следующие выводы:

1. Установлено, что формирование плазменного столба происходит в процессе распространения к катоду волны ионизации со скоростью $\approx 10^7$ - 10^8 см/с. По мере продвижения фронта свечения к катоду электронная концентрация в промежутке возрастает и при перекрытии промежутка достигает значений $\approx 10^{13}$ - 10^{14} см⁻³. Показано, что от поверхности микронеоднородности начинает развиваться диффузный канал.

2. При высоких напряженностях электрического поля за счет развития диффузных каналов от множества микронеоднородностей возможно формирование в промежутке сильноточного диффузного разряда, в котором контракция практически отсутствует.

Литература:

1. Осипов В.В. Самостоятельный объемный разряд // УФН. 2000. Т. 170. №3. С. 225-245.
2. Месяц Г.А., Осипов В.В., Тарасенко В.Ф. Импульсные газовые лазеры. М.: Наука, 1991. 272 с.
3. Курбанисмаилов В.С., Омаров О.А., Рагимханов Г.Б., Абакарова Х.М., Али А.Р.А. Особенности формирования ударных волн в разрядной плазме при наличии магнитного поля //Физика плазмы. 2016. Т. 42. № 7. С. 680-692.
4. Курбанисмаилов В.С., Омаров О.А., Рагимханов Г.Б. Излучательные и спектральные характеристики искрового канала в аргоне //Прикладная физика. 2014. № 3. С. 35-38.
5. Kurbanismailov V.S., Omarov O.A., Ragimkhanov G.B., Gadzhiev M.K., Bairkhanova M.G., Kattaa A.J. Peculiarities of formation and development of initial stag-

es of an impulse breakdown in argon //Plasma Physics Reports. 2011. Т. 37. № 13. С. 1166-1172.

6. Birdsall C K Particle-in-Cell Charge-Particle simulations, Plus Monte-Carlo Collisions With Neutral Atoms, PIC-MCC. IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.19, No.2 p.65-85, 1991.

7. Kim H.C., Yang S.S., et al. Particle and fluid simulations of low-temperature plasma discharges: benchmarks and kinetic effects //J. Phys. D: Appl. Phys. 2005.V.38.P. R283–R301.

8. Georghiou G.E., Papadakis A.P., Morrow R., and Metaxas A.C. Two-dimensional axisymmetric simulations and the heating effects associated with DC atmospheric pressure discharges during the post-streamer stage //J. Phys. D: Appl. Phys. 2005.V.38.P. R303–R328.

9. M.J. Kushner. Modelling of microdischarge devices: plasma and gas dynamics //J. Phys. D: Appl. Phys. 2005, v.38, p.1633-1643.

10. Курбанисмаилов В.С., Омаров О.А., Рагимханов Г.Б., Терешонок Д.В., Рамазанов И.Г. Формирование и развитие ионизационных фронтов в предварительно ионизированной газовой среде. //Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. 2016. № 1. С.28-37.

УДК 538.95; 539.21

ЛЕГИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.С. Басаев, С.В. Булярский

Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН

E-mail: bylyar2954@mail.ru

В докладе рассматривается взаимодействие углеродных нанотрубок с газообразными веществами, которые изменяют их электронную структуру. Сделан термодинамический анализ процессов легирования нанотрубок азотом и сопоставление теоретических моделей с результатами экспериментов.

Ключевые слова: нанотрубки, легирование, азот, модель, графеновая плоскость

The report examines the interaction of carbon nanotubes with gaseous substances which alter their electronic structure. It is a thermodynamic analysis of nanotubes doped with nitrogen processes and comparison of theoretical models with experimental results.

Keywords: Nanotubes, alloying, nitrogen, model, graphene plane

Для углеродных нанотрубок (УНТ) достаточно трудно разделить процессы легирования и адсорбции. Нанотрубка, как и графеновая плоскость, представляет собой сплошную поверхность. Понятие легирования как внедрения примеси вглубь вещества здесь неприменимо. Введем понятие «легирование УНТ»

как процесс, при котором атом примеси заменяет основной атом в узле углеродной сети. Такое определение ближе к общепринятому понятию легирования, однако, оно близко и к понятию хемосорбции, при которой атом примеси устанавливает химические связи с атомами основного вещества, расположенными на поверхности. Для создания управляемой кремний углеродной технологии необходимо глубоко понимать процессы, приводящие к изменению свойств нанотрубок.

В докладе рассматривается взаимодействие углеродных нанотрубок с газообразными веществами, которые изменяют их электронную структуру.

С точки зрения нанoeлектроники важна хемосорбция водорода нанотрубками, которая приводит к изменению их электронной структуры, а следовательно и свойств. В докладе исследуется важная задача, а именно: определение оптимальной конформации чистых и легированных методами хемосорбции однослойных углеродных нанотрубок; выявление влияния длины и диаметра нанотрубок на энергетические характеристики нанотрубок с водородом. Методами квантовой механики изучались наиболее вероятные модели покрытия нанотрубок водородом в процессе хемосорбции и изменение их свойств при этом. Показано, что, когда на 12 атомов углерода приходится 4 атома водорода, сечение трубки имеет форму эллипса, при адсорбции 6 атомов водорода оно близко к треугольному, при 8 атомах — к прямоугольному, а при полном покрытии вновь возвращается к почти круглой форме, но с большим средним диаметром. Подобные данные согласуются с работами других авторов. Деформация при легировании, приводящая к изменению кривизны нанотрубки сильно влияет на ее энергетический спектр. Результаты вычислений показали, что с помощью водородной хемосорбции энергетическая щель может быть значительно изменена, что является чрезвычайно полезным фактом для практических приложений, например, в нанoeлектронике. Изменение ширины энергетической щели при хемосорбции водорода объясняется тем фактом, что, связываясь с водородом, атомы С в углеродной сетке меняют гибридизацию с sp^2 - на sp^3 -тип. Это приводит к удалению π -состояний вблизи уровня Ферми и «открытию» энергетической щели. При этом изменяя степень покрытия нанотрубок водородом можно увеличить ширину электронной щели практически в два раза. Этот результат важен для практического использования в нанoeлектронике. Присутствие дефектов Стоуна-Уэйлса на ширину энергетической щели по сравнению с бездефектной ОУНТ, но тенденции остаются неизменными: ширина энергетической щели растет, а проводимость и энергия адсорбции (с учетом знака) убывают при увеличении внешнего водородного покрытия.

Кислород неизбежно присутствует при проведении технологических процессов с нанотрубками. Кислород не встраивается в кристаллическую решетку ОУНТ, но его адсорбция приводит к усилению акцепторной проводимости. Причем это происходит при лабораторных условиях, заставляя технологов быть очень внимательными к переходам между технологическими операциями. Расчеты, выполненные с привлечением спин-поляризованной модели, показали, что энергия связи кислорода с нанотрубкой описывается потенциалом, имею-

щим минимум 0.05 эВ на расстоянии 0.35 нм от поверхности трубки. Такой потенциал взаимодействия характерен для связей Ван-дер-Ваальса. Этот результат очень хорошо согласуется термодинамическими расчетами, опирающимися на экспериментальные изотермы адсорбции, что подтверждает их высокую точность. Показано, что кислород может захватываться на различные, не эквивалентные в физическом отношении места. Таких нюансов расчеты других авторов не учитывают. Расчеты показали, что при адсорбции уровень Ферми полупроводниковой нанотрубки с шириной запрещенной зоны 0.69 эВ смещается к валентной зоне и располагается на расстоянии 0.20—0.24 эВ от неё. Тем самым создаются условия для дырочной проводимости.

Атом азота может располагаться в решетке графена и углеродных нанотрубок различным способом, создавая дефекты, способные изменять энергетические и электрические свойства указанных углеродных структур. Изменение электрических свойств связано с возможностью как донорного, так и акцепторного поведения дефекта, вносимого азотом, а также изменения структуры и плотности энергетических состояний.

Термодинамический анализ процессов легирования нанотрубок азотом позволил найти термодинамические параметры образования важнейших дефектов, определяющих электрические свойства при легировании, которые приведены в таблице. Расчеты позволили объяснить, почему в целом наблюдаются тенденции увеличения концентрации азота, интегрированного по графеновому типу, и уменьшение концентрации азота, интегрированного по пиридиновому типу, с ростом температуры синтеза углеродных нанотрубок при одновременном легировании.

Кинетические коэффициенты процессов легирования углеродных нанотрубок азотом

Процесс легирования	Кинетический коэффициент
Легирование по пиридиновому типу	$(3 \pm 1)10^{10} \exp\left(-\frac{1.7}{kT}\right)$
Легирование по графеновому типу	$(3 \pm 1)10^{12} \exp\left(-\frac{2.1}{kT}\right)$
Хемосорбция азота	$(6 \pm 1)10^{12} \exp\left(-\frac{2.4}{kT}\right)$

Таким образом, расчеты позволили выявить особенности углеродной нанотрубки как объекта управления её свойствами. Проведен квантово-механический анализ взаимодействия примесей с графеновой плоскостью нанотрубки и её дефектами. Были созданы математические модели взаимодействия атомов газовой фазы с растущими в реакторе УНТ, тем самым построена термодинамика управления свойствами углеродных нанотрубок.

Сопоставление теоретических моделей с результатами экспериментов показало полную пригодность построенной теории и возможность проведения на ее основе численных экспериментов.

Анализ экспериментальных результатов и теоретических данных показывал, что определяющую роль в легировании и адсорбции играет свободная

энергия системы, состоящей из газовой смеси в реакторе, ее температура, а также поверхностная энергия углеродной нанотрубки. Разработаны методы вычисления состава примесей, основанные на минимизации данной энергии.

Стали понятными условия и приемы легирования нанотрубок, определены парциальные потенциалы Гиббса размещения в графеновой решетке водорода, кислорода и азота, что в перспективе поможет разработать управляемые технологии создания элементов нанотэлектроники.

Управление свойствами углеродных нанотрубок при кажущейся простоте имеет значительные технологические трудности, связанные с организацией финишных технологических операций. Эти операции должны исключить взаимодействие УНТ с кислородом и некоторыми другими примесями. Преодоление данных трудностей потребует создания нового технологического оборудования.

УДК 541.128.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛАНТАНОИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Г.Д. Солтамурадов, М.Х. Мутузова
Чеченский государственный университет
E-mail: gelani.soltamuradov@yandex.ru

В химии комплексных соединений с органическими лигандами важное значение имеет изучение их физико-химических свойств комплексов с целью их практического использования в оптической электронике и других областях. Важным является и установление взаимосвязи между структурой лигандов и физико-химическими свойствами комплексных соединений.

Ключевые слова: комплексное соединение, органический лиганд, карбоновая кислота, лиганд, люминесценция, лантаноиды.

The chemical complexes with organic ligands is important to study their physico-chemical properties of complexes with the purpose of their practical use in optoelectronics and other fields.

It is also important to establish the relationship between the structure of the ligand and the physicochemical properties of complex compounds.

Keywords: complex compound, organic ligand, a carboxylic acid ligand, luminescence, lanthanides.

В координационной химии важное значение имеет изучение физико-химических свойств органических лигандов с целью их практического использования в оптической электронике и других областях. Важно для этого установить взаимосвязь между структурой лигандов и физико-химическими свойствами комплексных соединений.

На молекулярном уровне комплексное соединение должно обладать эффективной люминесценцией. Механизм люминесценции комплексных соединений лантаноидов состоит в поглощении света лигандом и передаче энергии через триплетный уровень иону лиганда, который излучает ее в виде электромагнитной волны. Молекулярный дизайн люминофоров на основе этих соединений сводится к поиску лиганд-лантаноид [1].

В ходе эксперимента было обнаружено, что координационные соединения европия(III) и тербия(III) с рядом органических карбоновых кислот обладают люминесценцией. В случае комплексных соединений с 2,4-диметоксибензойной и 3,4-диметоксибензойной кислотами обладают термической стабильностью и эффективной люминесценцией, что дает возможность их практического применения [2].

Необходимо дополнительно исследовать электронную и дырочную проводимость, а также разработать технологию получения тонких однородных аморфных пленок.

Литература:

1. Гарновский А.Д. Современные аспекты синтеза металлокомплексов. Основные лиганды и методы / А.Д. Гарновский, И.С. Васильченко, Д.А. Гарновский. – Ростов-на-Дону: ЛаПо, 2000. – 335 с.
2. Шевченко Л.Л. Инфракрасные спектры солей и комплексных соединений карбоновых кислот и некоторых их производных//Успехи химии. - 1963. -Т. 32. - №4. - С.456-469.

УДК 539.234; 54-165.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ ШИРОКОЗОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ SiC – AlN

¹Н.В. Офицерова, ²В.И. Савина, ¹К.М. Джабраилова

¹Дагестанский государственный университет

²Дагестанский государственный аграрный университет

E-mail: kalinof2002@mail.ru

В работе приведены результаты моделирования состава и, следовательно, свойств эпитаксиальных слоев твердых растворов в системе SiC – AlN. Определены технологические условия, при которых возможно получение эпитаксиальных слоев твердых растворов оптимального состава.

Ключевые слова: технологические условия, карбид кремния, твердые растворы, регрессионный анализ.

The paper presents the results of the modeling the composition and, hence, the properties of epitaxial layers of solid solutions in SiC – AlN system. The technological conditions were determined when it is possible to obtain epitaxial layers of solid solutions having the optimal composition.

Key words: technological conditions, silicon carbide, solid solutions, regression analysis.

Развитию полупроводниковой SiC - электроники препятствует низкое качество выращиваемых монокристаллов карбида кремния. Структурные дефекты подложки, проникающие при последующем росте в эпитаксиальный слой (ЭС), способны значительно ухудшить характеристики приборов. Получение качественных малодефектных кристаллов SiC определенного политипа сопряжено с рядом трудностей, и одна из них – эффективная система управления процессом роста кристалла. Попытка моделировать структуру и свойства тонких пленок карбида кремния предпринята авторами [1]. В данной работе сделана попытка смоделировать состав, а, следовательно, спрогнозировать свойства эпитаксиальных слоев (ЭС) твердых растворов в системе SiC – AlN на основе экспериментальных данных.

Твердые растворы SiC - AlN исследуемые в данной работе, получены методом сублимации, описанным в [2]. Для оптимизации условий роста, технологического режима и возможности предсказания состава и свойств конечного продукта, экспериментальные данные подвергались обработке методом регрессионного анализа. При обработке учитывались такие параметры как состав исходного поликристаллического спека, температура и время роста, состав газовой фазы. Все вычисления осуществлялись в среде Mathcad. При обработке использовались данные по составу пленки, полученные при помощи электронного микроскопа ЭММА-2.

В результате математической обработки экспериментальных данных была получена зависимость между технологическими параметрами роста, такими как скорость роста ЭС, составом выращенных слоев и составом источника.

Для этого предполагалось, что состав пленки связан с параметрами роста посредством соотношения:

$$c = a_0 + a_1 C_{ucx} + a_2 P_{Ar} + a_3 P_{N_2} + a_4 T + a_5 t \quad (1)$$

где a_n - постоянные; t - время роста эпитаксиальных слоев твердых растворов; T – температура роста; C_{ucx} – процентное содержание AlN в исходной засыпке или поликристаллическом спеке; P_{Ar} и P_{N_2} – давление рабочих газов аргона и азота, соответственно.

После обработки экспериментальных данных получены следующие результаты для коэффициентов в уравнении (1):

$$a_0 = 117,4857$$

$$a_1 = - 2, 8680$$

$$a_2 = - 520,5536$$

$$a_3 = - 215,84$$

$$a_4 = 0,1065$$

$$a_5 = 0,8316$$

Анализ полученных данных позволяет заключить, что наименьшее влияние на состав пленки оказывает время роста (a_5), а максимальное - атмосфера, в которой растет эпитаксиальный слой. Причем наибольший вклад вносит давле-

ние паров аргона, т.е. чем больше давление паров аргона, тем меньше AlN в слое.

Путем варьирования параметров роста твердого раствора (температура и время роста, состав атмосферы) стало возможным рассчитать предполагаемый состав пленки. Кроме того, на основе полученной зависимости сделана попытка определить оптимальные технологические условия, при которых состав ЭС твердого раствора SiC – AlN коррелировал с составом источника.

Показано, что задавая состав источника компонентов и, варьируя технологические условия, возможно, управлять составом выращиваемых ЭС.

Исходя из полученных данных, можно сделать следующие выводы:

1. Состав ЭС твердого раствора SiC – AlN линейно зависит от температуры роста (рис.1). Из рисунка видно, что содержание AlN в пленке твердого раствора прямо пропорционально температуре подложки.

2. При равных прочих условиях ЭС имеет минимальный состав, если роста ЭС твердого раствора SiC – AlN происходит в атмосфере чистого азота. Максимальное значение мольной доли AlN в ЭС можно получить при выращивании в смеси азота с аргоном, причем количество аргона должно быть минимальным (~ 0,1) (рис.2). По мере увеличения количества аргона в смеси рабочего газа содержание AlN в ЭС твердого раствора будет уменьшаться

3. С увеличением времени роста содержание AlN в ЭС также растет, но незначительно.

4. При увеличении состава источника компонентов содержание AlN в ЭС твердого раствора будет уменьшаться.

5. Определены технологические условия, при которых возможно получение ЭС твердых растворов *оптимального* состава. Оптимальными можно считать такие условия роста, когда составы ЭС и источника близки или совпадают. Спрогнозированные технологические условия получения таких пленок приведены в таблице 1.

№ пп	Состав источника, %	Рабочая атмосфера	Время роста, мин	Состав ЭС, %
1	40	1 атм. N ₂	10	40,5
2	60	0,1 Ar + 0,4 N ₂	10	60,7
3	80	0,4 Ar + 0,1 N ₂	10	87,8

Дальнейшие исследования показали достаточно хорошее соответствие между проведенными расчетами и экспериментом. Основные результаты приведены на рис. 1 – 2.

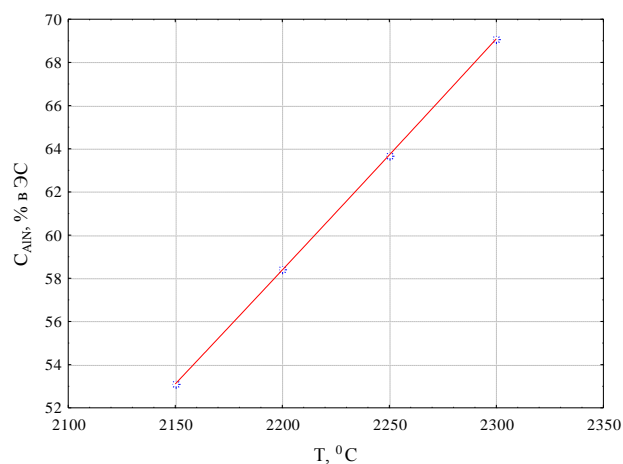


Рисунок 1 - Расчетная зависимость состава ЭС твердого раствора SiC – AlN от температуры роста (состав источника 60% AlN, время роста 20 мин, состав рабочей атмосферы 0,1 Ar + 0,4 N₂)

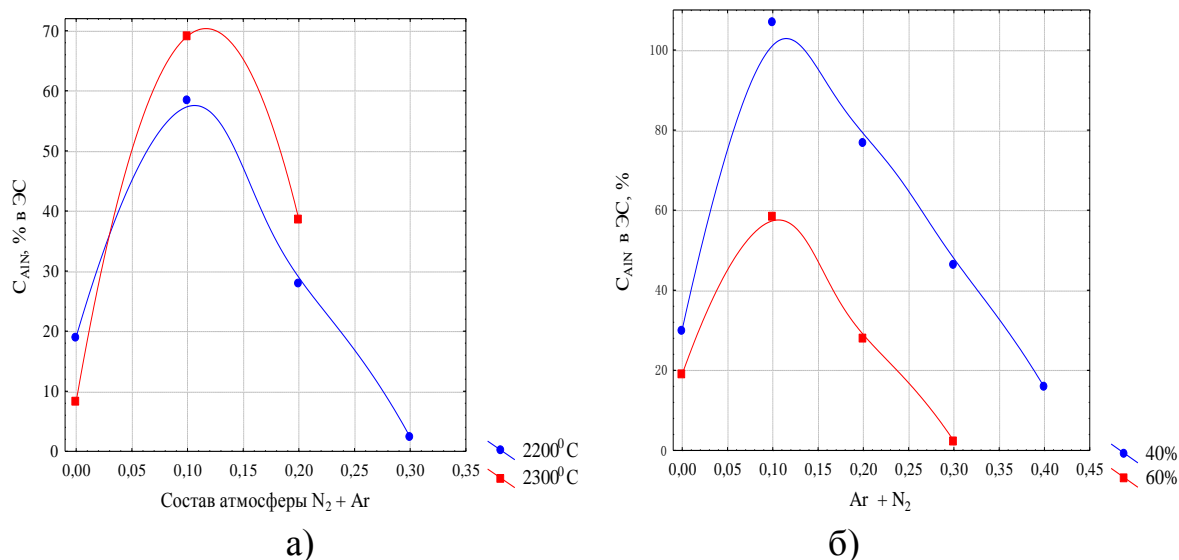


Рисунок 2 - Расчетная зависимость состава ЭС твердого раствора SiC – AlN от состава рабочей атмосферы, время роста 20 мин.: а) при разных температурах роста; б) при разных составах источника

Литература:

1. Елисеева Н.С., Кузубов А.А./Моделирование структуры и свойств тонких пленок карбида кремния.//Geum.ru Электронное хранилище знаний, 2015.
2. Сафаралиев Г.К. Твердые растворы на основе карбида кремния (монография) - Физматлит, 2011, С. 96.

ЭЛЕМЕНТЫ ОГРАНИЧЕНИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, Ba || NO₃, Cl, WO₄¹Б.Ю. Гаматаева, ¹А.М. Гасаналиев, ²А.А. Байсангурова, ²Я.Н. Сириева¹Дагестанский государственный педагогический университет²Чеченский государственный университет

E-mail: bajsangurova95.95@mail.ru, ysirieva@mail.ru

Определения фазовых равновесий в многокомпонентных системах является важной задачей. Решение теоретических и практических задач в этой области знаний призвано стать для материаловедения металлов, полупроводников и других веществ инструментом расчета их свойств. Широкая применимость ионных расплавов обусловлена также и тем, что они обладают высокой теплопроводностью.

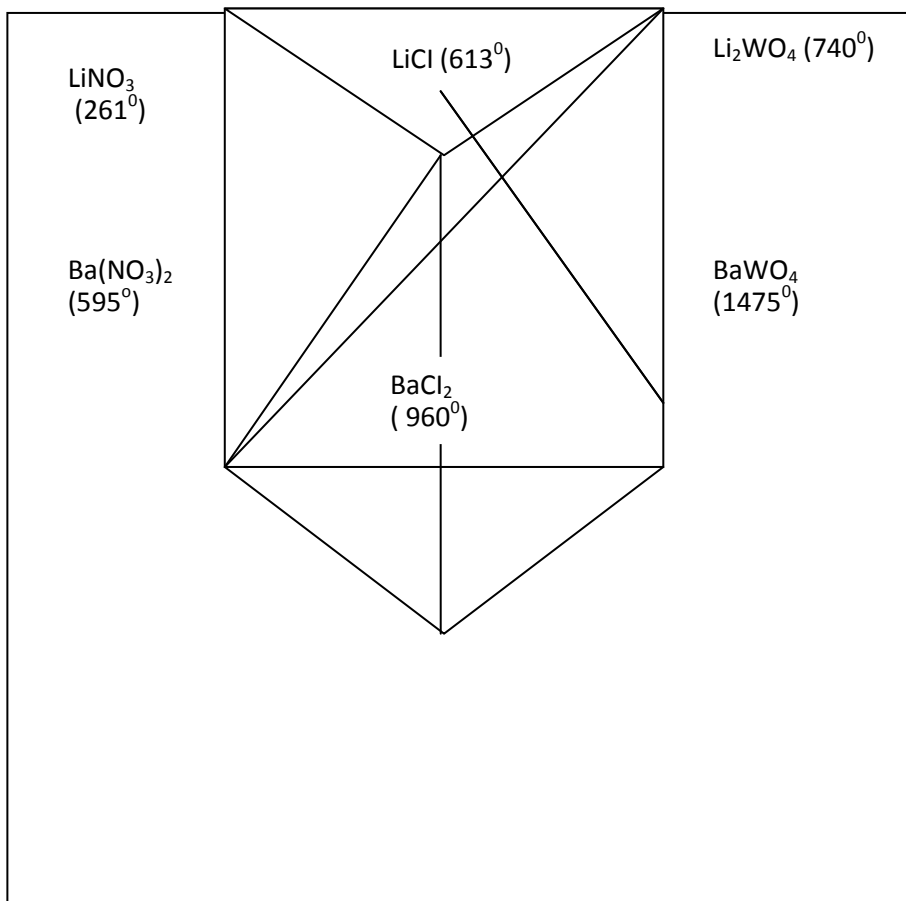
Ключевые слова: триангуляция, симплекс, солевые системы, тетраэдр

Determinations of phase equilibria in the multicomponent systems is an important task. The decision of theoretical and practical tasks in this area of knowledge is called to become for materials science of metals, semiconductors and other substances by the instrument of calculation of their properties. Wide applicability of ionic fusions is conditioned also and that they possess high heat conductivity.

Keywords: triangulation, simplex, salt systems, tetrahedron

Всеобъемлющее исследование фазовых равновесий в многокомпонентных солевых системах представляет весьма сложную и трудоемкую задачу. Главными трудностями являются большие затраты времени на установление равновесия, проведение эксперимента по определению составов насыщенных расплавов и идентификации равновесных твердых фаз. Сложность отображения фазовых равновесий многокомпонентных систем на плоскости, трудность выбора оптимальной проекции и тогда далее, также вызывают значительные затруднения. По этой причине многокомпонентные системы с участием солей способных разлагаться, сравнительно сложно исследовать, а описание фазовых равновесий в ограничивающих системах в доступной нам литературе не обнаружено. Однако информация о фазовых равновесиях в многокомпонентных солевых системах уже последнее двадцатилетие представляет значительный интерес, как в теоретическом, так и в прикладном плане.

Диаграммы состава взаимной системы может быть представлена фигурой, которая в свою очередь подвергают триангуляции (разбиению на стабильные элементы-симплексы). Симплексы представляют собой сочетания компонентов, не вступающие друг с другом в реакции взаимного обмена. Триангуляция геометрической фигуры представляет собой первый этап изучения МКС.



Элементы ограничения, образующие четырехкомпонентную взаимную систему Li, Ba || NO₃, Cl, WO₄

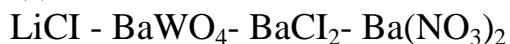
двухкомпонентные	трехкомпонентные	четырёхкомпонентные
LiNO ₃ - Ba(NO ₃) ₂	LiNO ₃ - LiCl -Li ₂ WO ₄	LiNO ₃ . Li ₂ WO ₄ -Ba(NO ₃) ₂ - BaWO ₄
LiNO ₃ – LiCl	LiNO ₃ – LiCl- Ba(NO ₃) ₂	LiNO ₃ – LiCl- Ba(NO ₃) ₂ - BaCl ₂
LiCl -Li ₂ WO ₄	Ba(NO ₃) ₂ - LiCl - BaCl ₂	LiNO ₃ - Li ₂ WO ₄ - BaCl ₂ -BaWO ₄
LiNO ₃ -Li ₂ WO ₄	BaCl ₂ -LiCl- BaWO ₄	
Li ₂ WO ₄ - BaWO ₄	BaWO ₄ –LiCl- Li ₂ WO ₄	
BaCl ₂ - BaWO ₄	Ba(NO ₃) ₂ - Li ₂ WO ₄ - BaWO ₄	
Ba(NO ₃) ₂ - BaCl ₂		
Ba(NO ₃) ₂ - BaWO ₄		
LiCl - BaCl ₂		

Характеристики ограняющих элементов данной системы приведены в работах [1-10]

Исходя из геометрического метода системы Li,Ba||NO₃, Cl, WO₄ дифференцируется на следующие тетраэдры:

1. LiCl- BaWO₄- BaCl₂- Ba(NO₃)₂
2. LiNO₃- Li₂WO₄- Ba(NO₃)₂- LiCl
3. Li₂WO₄- LiCl- Ba(NO₃)₂- BaWO₄

и один сфеноид



Стабильные пары солей:

1. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - Li_2WO_4
2. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ - LiCl
3. BaWO_4 - LiCl

Литература:

1. Гаматаева Б.Ю., Умарова Ю.А., Гасаналиев Э.А., Гасаналиев А.М.// Расплавы №2, 2007, с.73-80.
2. Диаграмма плавкости солевых систем. Двойные системы с общим анионом. Справочник // Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А., Васиной Н.А. 1979 г
3. Беляев И.Н., Дорошенко А.К.-В кн. «Физико-химический анализ солевых систем» Ростов н/Д, изд. РГУ, 1962.
4. Диаграмма плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. Справочник // Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А.. М. 1977, с.39.
5. Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиев А.М.// ЖНХ, 2009 т.54 № 5, с. 838-850.
6. Даудова А.Л., Гаматаева Б.Ю., Маглаев Д.З., Мачигова Ф.И., Гасаналиев А.М. //Журнал Химия и химическая технология, 2009 т.52, в 3.с.34-37.
7. Лесных Д.С., Бергман А.Г. ЖОХ, 1956, т. 26, с.1560.
8. Крюкова А.И., Коршунов И.А., Герасимов А.Ф. Труды по химии и химической технологии. 1965 вып.2 (13). с.100.
9. Диаграмма плавкости солевых систем. Двойные системы с общим катионом. Ч.3. Справочник // Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А., Васиной Н.А. 1979, с.119.
10. Гаматаева Б.Ю., Байсангурова А.А., Сириева Я.Н. // IX МНПК «Перспективы развития научных исследований в 21 веке» Махачкала, 2015, с. 22-26.

УДК 543.572.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА
 $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНОЙ
ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na,Rb||F,I,CrO_4**

А.В. Бабенко, Е.М. Дворянова, Т.М. Пугачева
Самарский государственный технический университет
E-mail: anastasya.babenko2010@yandex.ru

Экспериментально исследован стабильный тетраэдр $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ четырёхкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO_4 . Термоэффекты, соответствующие эвтектической кристаллизации, отсутствуют, в тетраэдре кристаллизуются непрерывные ряды твердых растворов.

Ключевые слова: тетраэдр, взаимная система, твердые растворы.

The $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ stable tetrahedron of Na,Rb||F,I,CrO_4 quaternary mutual system was studied by differential thermal analysis. The experiment

showed that a continuous series of solid solutions crystallizes in the tetrahedron, there are no eutectic thermal effects on thermographs.

Keywords: tetrahedron, mutual system, solid solutions.

Проведено исследование четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na,Rb}||\text{F,I,CrO}_4$ [1]. Экспериментально исследован стабильный тетраэдр $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$, развертка граневых элементов которого представлена на рис. 1. Исследования проведены методом дифференциального термического анализа [2]. В поле компонента фторида натрия было выбрано политермическое сечение $x[40\%-\text{NaF}, 60\%-\text{Na}_2\text{CrO}_4]-y[40\%-\text{NaF}, 60\%-\text{Rb}_2\text{CrO}_4]-z[40\%-\text{NaF}, 60\%-\text{RbI}]$, расположение которого указано на рис. 1.

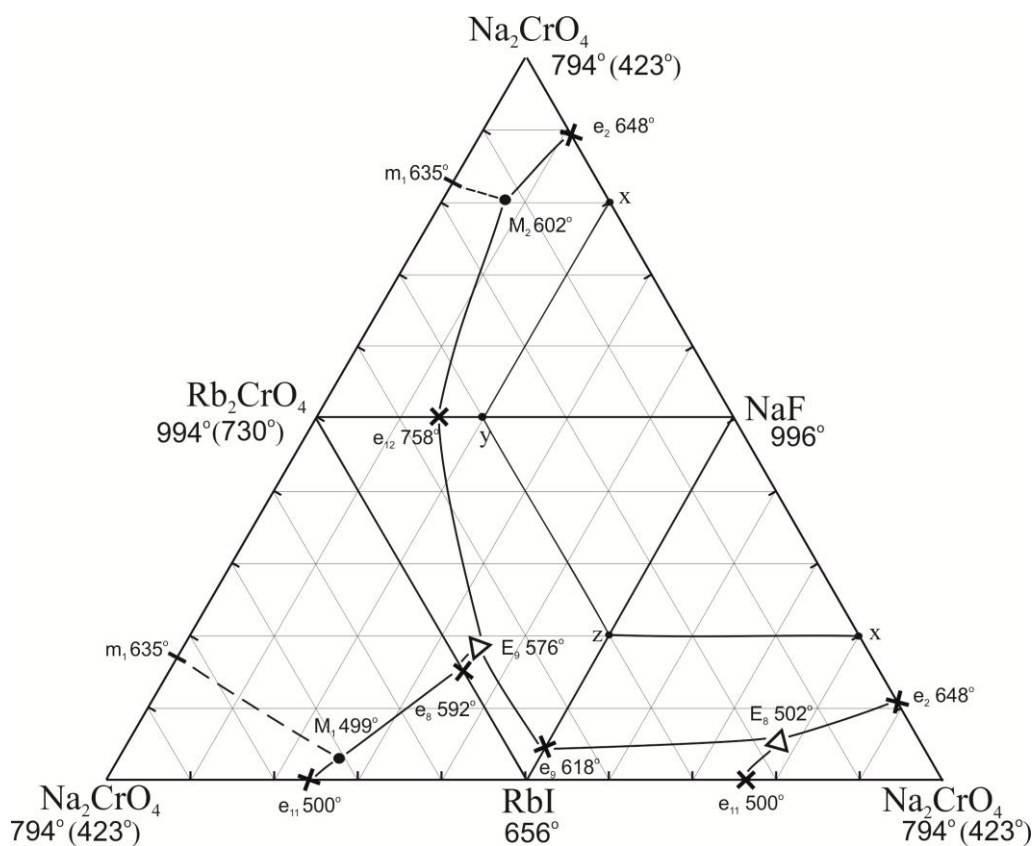


Рисунок 1 - Стабильный тетраэдр $\text{NaF-Na}_2\text{CrO}_4\text{-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$

Треугольник составов сечения xuz представлен на рис.2. Для исследования был выбран политермический разрез $Q[40\%-\text{NaF}, 18\%-\text{Na}_2\text{CrO}_4, 42\%-\text{RbI}]-J[40\%-\text{NaF}, 18\%-\text{Rb}_2\text{CrO}_4, 42\%-\text{RbI}]$.

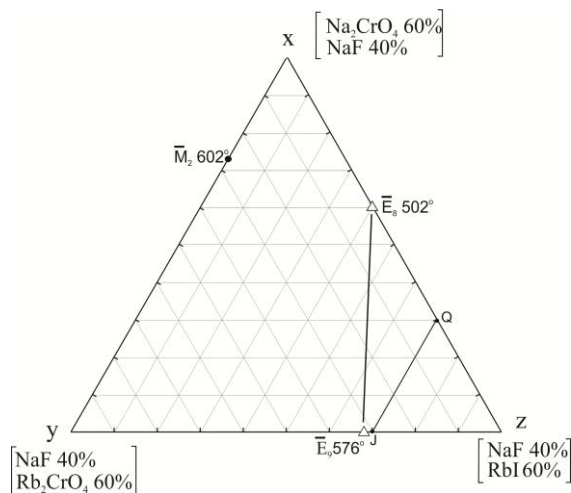


Рисунок 2 - Треугольник составов сечения хуз

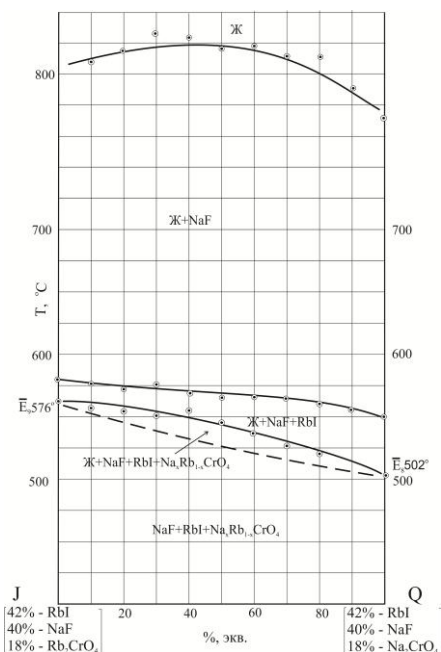


Рисунок 3 - Т-х диаграмма разреза QJ

Т-х диаграмма разреза QJ (рис. 3) подтверждает наличие в тетраэдре непрерывных рядов твердых растворов, т.е. термоэффекты, соответствующие эвтектической кристаллизации отсутствуют. Результаты эксперимента подтверждают стабильный характер тетраэдра, в нем кристаллизуются следующие фазы: фторида натрия, иодида рубидия и твердых растворов на основе хроматов натрия и рубидия.

Литература:

1. Саламаткина А.А., Бехтерева Е.М., Гаркушин И.К. «Исследование четырехкомпонентной взаимной системы $Na,Rb||F,I,CrO_4$ » сборник трудов X Международного Курнаковского совещания по физико-химическому анализу, 2013, т.2. с. 63-66.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.

УДК 563.2

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ СКОРОСТИ ЗВУКА ДЛЯ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

¹В.Г. Гасанов, ¹А.Н. Шахвердиев, ²Дж.Я. Назиев, ³В.И. Дворянчиков

¹Азербайджанский Технический Университет,

²Азербайджанская Государственная Нефтяная Академия

³Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

E-mail: vgasanov2002@yahoo.com

Предложено уравнение состояния с тремя коэффициентами для описания объемного поведения жидких углеводородов и спиртов. Это уравнение применено к углеводородам и спиртам различной молекулярной структуры (бензол, н.октан, изооктан, метанол) и показано, что оно передает экспериментальные данные в широкой диапозоне параметров состояния, с точностью не хуже опытных.

Ключевые слова: жидкие углеводороды, молекулярная структура, температура, плотность, давление.

The proposed equation of state with three coefficients to describe the volumetric behavior of liquid hydrocarbons and alcohols. This equation is applied to the hydrocarbons and alcohols of different molecular structures (benzene, n octane, isooctane, methanol) and shows that it captures experimental data in a wide range of state parameters, with accuracy not worse than experienced.

Keywords: liquid hydrocarbons, molecular structure, temperature, density, pressure.

Для интенсификации промышленности и выполнения широкой программы социально-экономического развития Республики требуются глубокие коренные сдвиги, и прежде всего, в экономике и в научно-техническом прогрессе. В этом плане для всего народного хозяйства страны особого внимания заслуживает наиболее экономичное и рациональное использование всех видов сырья и материальных ресурсов.

Отсутствие строгой теории жидкого состояния вещества затрудняет теоретическое определение переносных свойств жидкостей в широком интервале давлений и температур. Жидкости, являясь промежуточными между твердым и газообразными фазами при температурах, близких к точке кристаллизации, в них больше проявляется характер твердых тел, а при температурах и давлениях, близких к критическим-характер газа.

Современная теория скорости звука (кинетические методы, модельные теории, аддитивные методы расчета с учетом молекулярного строения и т.д.) пока не позволяет установить теоретическую зависимость для расчета W в практически важной области параметров состояния с требуемой точностью. Некоторые из методов могут использоваться лишь для оценочных расчетов, и то в ограниченной области. Большинство существующих методов расчета в своей основе являются эмпирическими или полуэмпирическими.

В большинстве расчетных методов используют теоретические по форме уравнения с эмпирическими корреляциями постоянных. Добавка эмпиризма во второстепенные части теоретического уравнения является важным средством разработки превосходных корреляций.

Большинство уравнений, предложенных различными учеными, определяют скорость звука через плотность и теплоемкость жидкости.

В диссертационной работе М.Р. Мустафаева для практического применения использована формула в виде:

$$W = 100 \sum_{i=1}^L \sum_{j=1}^m a_{ij} (T/100)^{j-1} p^{i-1}, \quad (1)$$

где W - скорость звука, м/с, T - температура, К, p - давление, МПа, a - коэффициенты регрессии.

С появлением большого количества надежных экспериментальных данных в дальнейшем формула (1) совершенствовалась и принята нами в виде:

$$W = \sum_{i=0}^2 a_i \mu^i + \sum_{i=0}^2 b_i \mu^i T + \sum_{i=0}^2 c_i \mu^i T^2, \quad (2)$$

где μ - коэффициент Пуассона для кварца.

В работе [1] приведено уравнение в следующем виде:

$$W = \sum_{i=0}^4 a_i p^i \quad (3)$$

Это уравнение описывает экспериментальные данные в пределах погрешности эксперимента.

Таким образом, перед нами ставилась задача составления новых уравнений состояния жидкостей для описания полученных экспериментальных данных.

Исходя из анализа применимости рассмотренных выше уравнений состояния к исследованным в работе объектам [2-4], можно прийти к следующему. Наиболее полно с удовлетворительной погрешностью описывают настоящие экспериментальные данные несколько видоизмененное уравнение. Предлагаемое уравнение состояния имеет следующий вид:

$$W = A + B \cdot T + C \cdot T^2, \quad (3)$$

где W - скорость звука в исследуемом веществе, м/с; T - температура, К; A , B , C - коэффициенты, зависящие от давления.

Здесь следует отметить, что уравнение (3) описывает весь массив экспериментальных данных со средней погрешностью 0,05-0,1%. При этом, лишь в некоторых точках, близко лежащих к линии насыщения, погрешность описания доходит до 0,15-0,18%. Таким образом, для аналитического описания экспериментальных данных, полученных в настоящей работе во всем исследованном интервале температур и давлений предпочтение отдается уравнению (3).

Для всех исследованных смесей и их чистых компонентов коэффициенты уравнения (3) A , B и C вычислены для каждой изотермы методом наименьших квадратов и описаны аналитически в виде:

$$A(P) = \sum_{i=0}^3 a_i p^i; \quad B(P) = \sum_{i=0}^3 b_i p^i; \quad C(P) = \sum_{i=0}^3 c_i p^i. \quad (4)$$

Коэффициенты полиномов a_i , b_i и c_i , полученные по специальной программе на компьютере.

Выполненные расчеты и сопоставления показывают, что уравнение состояния (4) с учетом коэффициентов a_i , b_i и c_i , аппроксимируют опытные данные с отклонениями, близкими к оцененной погрешности измерений.

Следует отметить, что уравнение (3) имеет еще одно неоспоримое преимущество по сравнению с уравнением (2), которое заключается в том, что оно выражено в явном виде по отношению к W , что имеет немаловажное значение, так как в практических расчетах искомой величиной обычно является скорость звука и уравнение (3) позволяет проводить немашинное вычисление W .

Литература:

1. Алиев А.А. Комплексное исследование p, ν, T -зависимости, скорости ультразвука и вязкости в бинарных системах метанол-вода и *n*-пропапол-вода: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Баку, 1988, 18 с.
2. Гасанов В.Г. Исследование скорости ультразвука в метаноле и этилбензоле при различных температурах и давлениях // АзТУ, ученые записки – фундаментальные науки, 2005, № 4, т. 4 (16), с. 18-20.
3. Hasanov V.H., Kabelac S. Speed of sound in (methanol+benzene) at temperatures between $T=290$ K and $T=530$ K and pressures up to $p=60$ MPa // AzTU, Scientists of a note - Fundamental sciences, 2007, №1, vol. VI (21), p. 3-6.
4. Hasanov V.H. The Speed of Sound of *n*-Heptane, *n*-Octane and their Binary Mixtures at Temperatures $T=293.15$ to 523.15 K and Pressures up to 60 MPa // High Temperature, vol. 50, No. 1, pp.44-51, 2012, USA.

УДК 532. 781-785-548.1

ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ И КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

¹П.А. Арбуханова, ²А.Б. Алхасов, ³Н.Н. Вердиев, ¹Э.Г. Искендеров

¹Филиал объединенного института высоких температур РАН

²Институт проблем геотермии ДНЦ РАН

³Дагестанский государственный университет

E-mail: verdiev55@mail.ru

Визуально-политермическим и дифференциально-термическим методами физико-химическими анализа исследованы фазовые равновесия в системах $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{LiF}$. Выявлены особенности фазовых превращений.

Ключевые слова: двойные системы, энтальпия фазового перехода, эвтектика, теплоносители, теплоаккумуляторы, твердые растворы.

Visual-polythermal and differential thermal methods of physico-chemical analysis of the investigated phase equilibrium in the systems of $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{LiF}$. Peculiarities of phase transformations.

Keywords: dual system, enthalpy of the phase transition, eutectic, heat transfer fluids, heat concentrators, and solid solutions.

К фазопереходным материалам пригодным для аккумуляции низкопотенциального тепла относятся кристаллогидраты неорганических соединений [1,2]. Они наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к материалам, аккумулирующим низкопотенциальное тепло. Это объясняется тем, что у

кристаллогидратов относительно высокие значения удельной теплоты плавления, превышающие температуру фазовых переходов в несколько раз, они широко распространены в природе, доступны, дешевы и обладают малой коррозионной активностью по отношению к конструкционным материалам. Вместе с тем кристаллогидраты склонны к переохлаждению и нестабильности свойств при многократных циклах «плавление - кристаллизация». Эти свойства кристаллогидратов являются значительным препятствием применению их в качестве теплоаккумулирующих материалов.

Чтобы стабилизировать недостатки кристаллогидратов, в данной работе мы предлагаем применить их в смеси с безводными неорганическими солями.

Для экспериментальной работы в качестве основной соли был выбран кристаллогидрат $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - бесцветные кристаллы с кубической решеткой, М.в. 453, $t_{\text{пл.}}$ - 95°C , C_p - 681,155 Дж/(моль·К) или 1,5 кДж/(кг·К), ΔmH - 283 кДж/кг, ρ - 1,64 г/см³ [3,4]. Вторыми компонентами исследуемых систем являются соли с высокой ΔmH - LiF - 1044 кДж/кг, LiNO_3 - 362 кДж/кг и K_2SO_4 - используемый как инициатор кристаллизации.

Исследование проводили визуально-политермическим методом, плавление и кристаллизацию состава производили в водяной бане. Температуру плавления и кристаллизации измеряли цифровым мультиметром DT - 838. Эвтектический состав и минимумы твердых растворов исследовались дифференциально-термическим методом на установке STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch, предназначенный для работы в интервале температур от комнатной до 1500 °C в атмосфере инертных газов (аргон).

Система $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4$

K_2SO_4 - М.в. = 174,2. Бесцветные кристаллы, ромбической сингонии, выше 584°C переходят в гексагональную модификацию, ρ - 2,66 г/см³, $t_{\text{пл.}}$ - 1069°C , C_p - 131,4 Дж/моль·К, ΔmH - 211 кДж/кг [3,4].

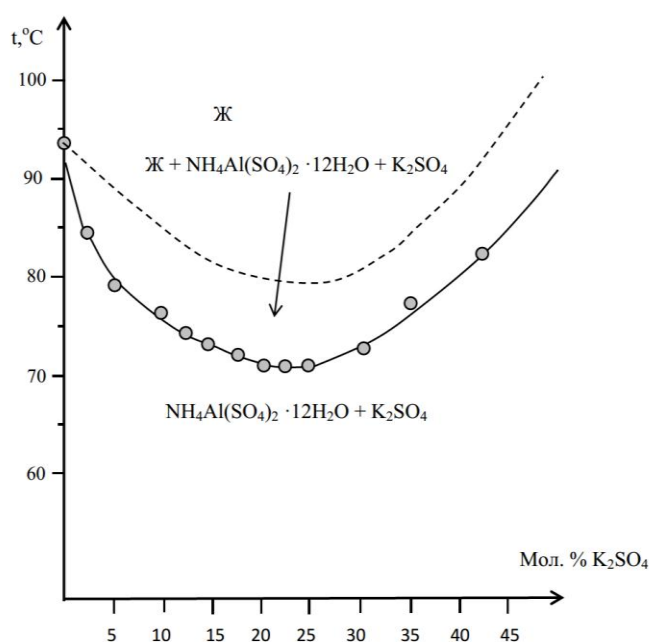


Рисунок 1 - Диаграмма состояния системы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4$

Исследовались составы через 2,5% до 45% K_2SO_4 . Выше 5% K_2SO_4 , при повторных плавлениях, расплавы переходят в гелеобразное состояние и дальнейшие исследования возможны при добавлении воды (5% от общей массы).

Диаграмма состояния системы с твердыми растворами. Минимуму соответствует 25% K_2SO_4 + 75% $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ с температурой плавления 70 °С, что в весовом соотношении 1:8 K_2SO_4 и $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Двойная система $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O - LiNO_3$

$LiNO_3$ – бесцветные гексагональные кристаллы, $t_{пл} - 261$ °С, при 600 °С разлагается, высокая гигроскопичность, $\Delta mH - 362$ кДж/кг, $\rho - 2,37$ г/см³, $C_p - 89$ Дж/ (моль·К) и 1289,8 Дж/ (кг·К) [3,4].

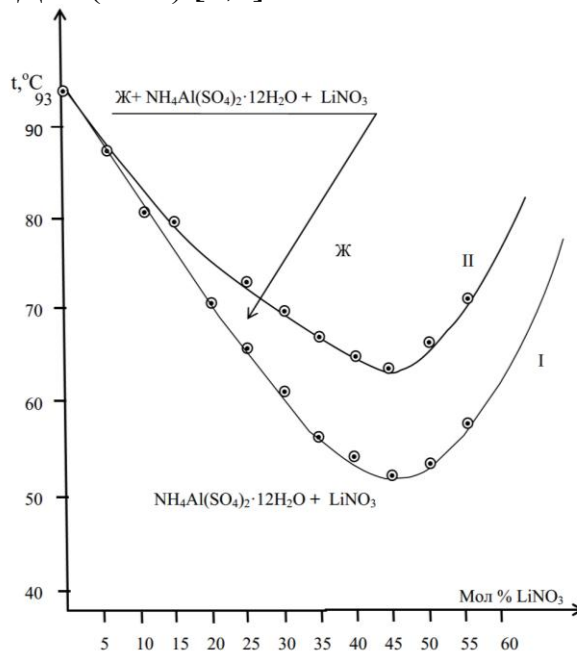


Рисунок 2 - Диаграмма состояния двойной системы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O - LiNO_3$

Исследование проводили через 5% до 65% $LiNO_3$. При содержании 5 и 10% $LiNO_3$ расплав прозрачный, а кристаллизация начинается при 88 и 81 °С, соответственно. Расплав, содержащий 15 и более % $LiNO_3$ гелеобразный, дальнейшие исследования проводили с добавлением воды, 5% от массы образца.

Диаграмма состояния системы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O - LiNO_3$ показывает, что система с твердыми растворами, с минимальной температурой плавления (65-66 °С) и кристаллизации (51 °С) соответствует состав 45% $LiNO_3$ + 55% $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (в мол %).

10-кратный процесс «плавление ↔ кристаллизация» показывает температуру кристаллизации 51-53 °С, плавления 66 °С, кривые (I) и (II), (рис. 2).

Двойная система $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O - LiF$

LiF – Бесцветные кристаллы с кубической кристаллической решеткой, М. в. – 25,94г/моль, $\rho - 2,640$ г/см³, $t_{пл} - 848,2$ °С, $\Delta mH - 1044$ кДж/кг, $C_p - 1562$ Дж/кг·К, теплопроводность – 4,01Вт/(м·К) [3,4].

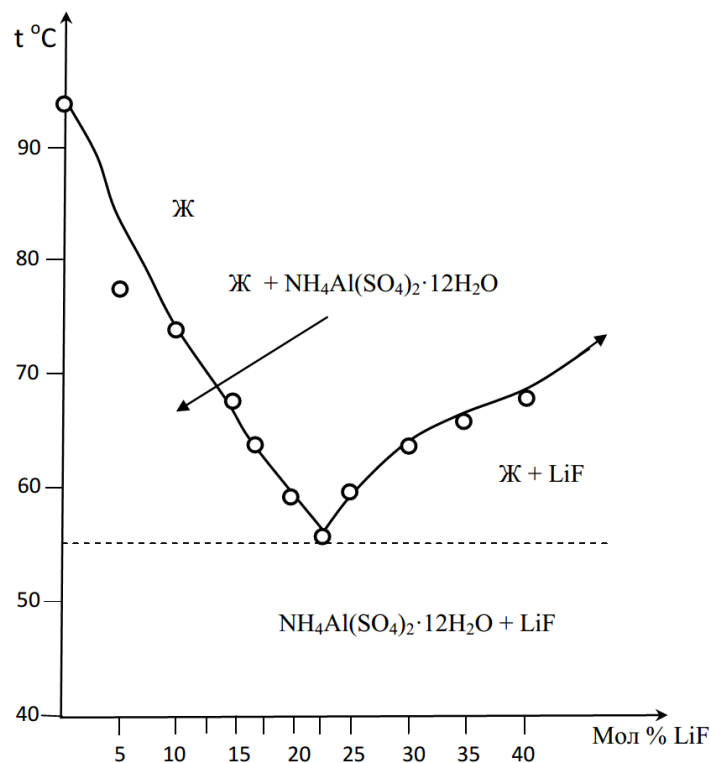


Рисунок 3 - Диаграмма состояния двойной системы $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{LiF}$

Система $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{LiF}$ исследована до 40% фторида лития. До 35 мол. % LiF хорошо растворяется в алюмоаммонийных квасцах. Диаграмма состояния эвтектического типа. Эвтектике соответствует образец с составом 77,5 мол. % $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 22,5$ мол. % LiF с температурой кристаллизации 56°C , затем температура поднимается до 71°C .

Заключение

1. Исследована двойная система $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{K}_2\text{SO}_4$ до 42,5 мол. % K_2SO_4 . Выше 40% K_2SO_4 не растворяется в $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, при этом образуется гель, который застывает в виде стекла, не кристаллизуясь. Минимальная температура кристаллизации (70°C) у образца с составом 25% $\text{K}_2\text{SO}_4 + 75\%$ $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, в весовом соотношении: 1:8 K_2SO_4 и $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.
2. Система $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3$ исследована до 60 мол. % LiNO_3 . Расплав гелеобразный, а начиная с 50% LiNO_3 , при повышении температуры до 100°C гелеобразная структура сохраняется, при охлаждении застывает в виде стекла. Диаграмма состояния системы показывает, что система с твердыми растворами.
3. Система $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} - \text{LiF}$ исследована до 40 мол. % LiF . При содержании фторида лития более 40 мол. %, расплав становится гелеобразным, LiF не растворяется в квасцах. Эвтектике соответствует состав $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + 22,5$ мол. % LiF .
4. Все разработанные составы могут быть использованы в качестве теплонакопителей и теплоносителей при создании энергетических устройств на базе возобновляемых источников энергии.

Литература:

1. Данилин В.Н., Боровская Л.В., Долесов А.Г., Горохов Г.И., Сагоян С.С. Тепло и холодоаккумулирующие материалы. КПИ, Краснодар. КПИ, 1993. 80с.
2. Арбуханова П.А., Вердиев Н.Н. Теплоаккумулирующие составы на основе кристаллогидратов. Материалы III Межд. конф. Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Махачкала. 2014 . 328-330 с.
3. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. 2 – е изд., исп. и доп. – Л.: Химия. – 1978. – 392 с.
4. Глушко В.П. Термические константы веществ // В. Х Ч. I. Таблицы принятых значений: Li, Na. – М.: АН СССР, ВИНТИ, Институт высоких температур. 1981. – 300 с.

УДК 538.9

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА МЕЖФАЗНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Р.Ш. Ахмедова, А.М. Нажмудинов

Дагестанский государственный педагогический университет

E-mail: raziyat.akhmedova@mail.ru

Проведены расчеты влияния примесей на межфазные явления при контактном плавлении. Полученные результаты показывают, что поверхностно-активные добавки будут уменьшать число неравновесных зародышей, что и является причиной переохлаждения.

Ключевые слова: контактное плавление, ионный радиус, теоретические расчеты, переохлаждение.

We assessed the impact of impurities on interfacial phenomena at contact melting. The results show that surface-active additives will reduce the number of nonequilibrium germ that is the cause of hypothermia.

Keywords: contact melting, ionic radius, theoretical calculations, hypothermia

До сих пор у исследователей нет ясного представления о влиянии различных факторов на межфазные явления и процессы КП, в частности, нет достаточного экспериментального материала о влиянии малых примесей на КП в системах с химическим взаимодействием компонентов [1].

Теория поверхностных явлений дает метод, позволяющий предсказывать характер влияния примесей на поверхностные свойства рассматриваемой системы. Этот метод связан с расчетом обобщенных моментов атомов примеси и основного материала по теории Семенченко В.К [2]. Величину $m = ez/r$ (1) зависящую от свойств окружающих ее молекул и от свойств самой молекулы,

называют обобщенным моментом. Здесь e - заряд электрона, ez - заряд иона, r - эффективный радиус иона.

Для химических элементов, представляющих для нас интерес нами найдены их эффективные радиусы и вычислены их обобщенные моменты (табл.1).

Таблица 1 - Эффективные радиусы и обобщенные моменты химических элементов

Химические элементы	Ионный радиус	Обобщенный момент
Zn	$2^+ - 0.83$	$1,57 \cdot 10^{-2}$
Cd	$2^+ - 0.99$	$9,7 \cdot 10^{-2}$
In	$3^+ - 0.92$	$15,65 \cdot 10^{-2}$
Bi	$5^+ - 0.74$	$32,43 \cdot 10^{-2}$
	$3^+ - 1.2$	$12 \cdot 10^{-2}$
	$3^- - 2.13$	$6,76 \cdot 10^{-2}$
Pb	$4^+ - 0.76$	$25,26 \cdot 10^{-2}$
	$2^+ - 1.26$	$7,62 \cdot 10^{-2}$
Te	$6^+ - 0.56$	$51,43 \cdot 10^{-2}$
	$4^+ - 0.89$	$21,57 \cdot 10^{-2}$
	$2^- - 2.11$	$4,55 \cdot 10^{-2}$
Sb	$5^+ - 0.62$	$38,71 \cdot 10^{-2}$
	$3^+ - 0.90$	$16 \cdot 10^{-2}$
	$3^- - 2.08$	$6,92 \cdot 10^{-2}$
Ga	$3^+ - 0.62$	$23,23 \cdot 10^{-2}$
Si	$4^+ - 0.39$	$49,23 \cdot 10^{-2}$
Al	$3^+ - 0.57$	$25,26 \cdot 10^{-2}$
Ag	$1^+ - 1,13$	$4,25 \cdot 10^{-2}$

Чтобы было удобнее, обобщенные моменты мы вычислим не в СИ, а в СГСЕ, поэтому $|e| = 4,8 \cdot 10^{-10}$ сгсе, $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ см:

Из таблицы мы составили ряд, каждый последующий член которого является в энергетическом отношении более слабым, чем предыдущий. В данном ряду приведены значения $m \cdot 10^{-2}$.

$Te^{6+}_{51,43} > Si^{4+}_{49,23} > Sb^{5+}_{38,71} > Bi^{5+}_{32,43} > Al^{3+}_{25,26} > Pb^{4+}_{25,26} > Ga^{3+}_{23,23} > Te^{4+}_{21,57} > Sb^{3+}_{16} > In^{3+}_{15,65} > Bi^{3+}_{12} > Cd^{2+}_{9,7} > Pb^{2+}_{7,62} > Sb^{3-}_{6,92} > Bi^{3-}_{6,76} > Te^{2-}_{4,55} > Zn^{2+}_{1,57} > Ag^1$

В этом ряду все элементы, стоящие справа от элемента - растворителя, являются поверхностно-активными, а слева поверхностно-инактивными. Поверхностно-активные являются более слабые молекулы, повышающие потенциальную энергию системы, т.е. уменьшающие ее абсолютное значение. По представлению Семенченко В.К. [2] вероятность образования зародыша кристалла, содержащего молекулы поверхностно-активной добавки, будет меньше вероятности образования «чистого зародыша». Следовательно, поверхностно-активные добавки будут уменьшать число неравновесных зародышей, что и является причиной переохлаждения. Если обобщенные моменты атомов раство-

рителя и атомов примеси близки по значению, то эта примесь не должна вызывать переохлаждения, т.к. она не может быть ни поверхностно-активной, ни инактивной, она является нейтральной.

Выбрав пары ионов мы, смотрели, является ли данная примесь поверхностно-активной к данному растворителю, расположена ли она справа от иона растворителя, если да, то эта примесь должна вызывать переохлаждение.

В тех случаях, когда обобщенные моменты примеси и растворителя были очень близки по значению или даже совпадали, в системе не должно наблюдаться переохлаждение.

Рассмотрим выполнение этого факта в системах, в которых экспериментально исследовано влияние примесей на процессы контактного плавления:

В системе Bi-Te примеси In, Cd, Zn, Pb, введенные в Bi, способствуют протеканию КП с чистым Te при температурах 245, 165, 248, 245⁰С, т. е. понижают температуру КП от 18 до 101⁰С ниже наименьшей эвтектической температуры (температура наименьшей эвтектики системы Bi-Te – 266⁰С).

При кристаллизации полученных жидких прослоек в рассматриваемой системе наблюдается переохлаждение жидкости на 145, 23, 17, 145⁰С.

В системе Bi-Te примеси In, Pb, Si введенные в Te, способствуют протеканию КП с чистым Bi при температурах 269, 270⁰, 271⁰ т. е. повышает температуру КП на 3 и 4⁰С относительно наименьшей эвтектической температуры (температура наименьшей эвтектики системы Bi-Te – 266⁰С). При кристаллизации полученных жидких прослоек наблюдается переохлаждение жидкости на 6, 10, 11⁰ [3].

Из расчет обобщенных моментов атомов примесей и атомов растворителей видно, что Pb введенная в Bi и в Te дают по две пары: (Bi⁵⁺,Pb⁴⁺), (Bi³⁺,Pb²⁺) и (Te⁶⁺,Pb⁴⁺), (Te⁴⁺,Pb²⁺). Мы предполагаем, что наиболее вероятными являются пары с меньшими ионными зарядами ((Bi³⁺,Pb²⁺) и (Te⁴⁺,Pb²⁺)), т.к. у этих пар поверхностная активность меньше, следовательно, уменьшается число зародышей, что замедляет процесс кристаллизации. Это и является основной причиной переохлаждения.

В системе In-Pb примесь Bi, введенная в In, снижает температуру КП до T_{кп} = 150⁰С, T_{кр} = 146⁰С, наблюдается переохлаждение 8⁰. При введении примеси Sb в In КП не протекает [3].

В данной системе примесь Bi в Pb дает две возможные пары (Pb⁴⁺,Bi³⁺) и (Pb²⁺,Bi³⁻). Мы предполагаем, что наиболее вероятной является пара с меньшими ионными зарядами (Pb²⁺,Bi³⁻), выводы аналогичны с предыдущей системой.

В системе Sb-Te примеси In и Bi введенные в Sb не вызывают переохлаждения. Это видно из ряда обобщенных моментов, их значения практически одинаковы для этих элементов: а) для Bi и Sb имеем m_{Bi}=6,76 и m_{Sb}=6,92; б) для In и Sb имеем m_{In}=15,65 и m_{Sb}=16. по гипотезе Семенченко переохлаждения в этих парах не должно наблюдаться, что и подтверждается экспериментом.

В системе Sb-Te примеси Pb, Zn, In, Bi и Cd, введенные в образец Te, способствуют протеканию КП с чистым Sb при температурах 410, 412, 412, 408 и

409 °С соответственно, т. е. понижают температуру КП от 12 до 16 °С ниже наименьшей эвтектической температуры [4].

Примеси Pb и Bi и в Sb и в Te дают по две пары: ((Sb⁵⁺, Pb⁴⁺), (Sb³⁺, Pb²⁺)), ((Sb⁵⁺, Bi⁵⁺), (Sb³⁺, Bi³⁺)) и ((Te⁶⁺, Pb⁴⁺), (Te⁴⁺, Pb²⁺)), ((Te⁶⁺, Pb⁴⁺), (Te⁴⁺, Pb³⁻)). По нашей теории наиболее вероятными являются пары с меньшими ионными зарядами.

Возможными причинами влияния легирующих элементов на параметры КП могут быть изменение поверхностных свойств компонентов в зависимости от характера распределения примесей и их эволюции в процессе термообработки, понижение поверхностной энергии. Примеси поверхностно активных компонентов, адсорбируясь на границах зерен, могут существенно влиять на фазовое состояние и свойства легированного поликристалла. Изучив экспериментальные данные по влиянию различных легирующих элементов на процессы КП, мы пришли к выводу, что теоретический расчет обобщенных моментов атомов примесей и атомов растворителей позволяет предсказать возможное переохлаждение в системе.

В таблице 2 дается разработка пар примесей и растворителей, дающий переохлаждение в системах.

примеси	растворители					Ag
	Bi	Te	Sb	In	Pb	
Pb	(Bi ⁵⁺ , Pb ⁴⁺) (Bi ³⁺ , Pb ²⁺)	(Te ⁶⁺ , Pb ⁴⁺) (Te ⁴⁺ , Pb ²⁺)	(Sb ⁵⁺ , Pb ⁴⁺) (Sb ³⁺ , Pb ²⁺)	-	-	
Zn	(Bi ³⁻ , Zn ²⁺)	(Te ²⁻ , Zn ²⁺)	(Sb ³⁻ , Zn ²⁺)	-	-	
In	(Bi ⁵⁺ , In ⁴⁺)	(Te ⁴⁺ , In ³⁺)	0 ⁰	-	-	
Cd	(Bi ³⁺ , Cd ²⁺)	(Te ⁴⁺ , Cd ²⁺)	(Sb ³⁺ , Cd ²⁺)	-	-	
Si	-	(Te ⁶⁺ , Si ⁴⁺)	-	-	-	
Bi	-	(Te ⁶⁺ , Bi ⁵⁺) (Te ⁴⁺ , Bi ³⁻)	0 ⁰	(In ³⁺ , Bi ³⁺)	(Pb ⁴⁺ , Bi ³⁺) (Pb ²⁺ , Bi ³⁻)	
Sb	-	-	-	-	-	
Ag	-	-	-	-	-	0 ⁰

Литература:

1. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987, 152 с.
2. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехиздат, 1957, 491 с.
3. Нажмудинов А.М. Влияние постоянного электрического тока и примесей на процессы контактного плавления в системах висмут-теллур и индий-свинец: Дисс. канд. физ.- мат. наук, Махачкала, 2004, 154 с.
4. Дадаев Д.Х. Особенности контактного плавления в системах сурьма-теллур и свинец-теллур: Дисс. канд. физ.-мат. наук, Махачкала 2009, 163 с.

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И РЕЛАКСАЦИЯ ТЕТРАФТОРБОРАТ ИОНА В ОРГАНИЧЕСКОЙ СОЛИ ТЕТРАФТОРБОРАТ ТЕТРА – Н – БУТИЛАММОНИЯ

^{1,2}К.Ш. Рабаданов, ^{2,3}М.М. Гафуров, ^{2,3}М.Г. Какагасанов ³А.Р. Алиев

¹Дагестанский государственный университет

²Дагестанский научный центр РАН Аналитический центр коллективного пользования

³Институт физики Дагестанского научного центра РАН

E-mail: rksh83@mail.ru

Проведено исследование температурных зависимостей колебательных спектров тетрафторборат иона (tetrafluoroborate) в $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$. Анализ колебательно - релаксационных параметров, рассчитанных по спектрам КР показывает, что при нагревании интенсифицируются процессы колебательной дефазировки (возрастает частота столкновений ионов). Нагревание кристалла приводит, с одной стороны к разрушению неоднородностей, а с другой - к ускорению диффузионных переходов анионов в новые локальные окружения.

Ключевые слова: колебательный спектр, тетрафторборат ион, релаксация, дефазировка.

Temperature dependences of vibrational spectra of tetrafluoroborate ion have been studied in $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$. Analysis of vibrational-relaxation parameters calculated from Raman spectra shows that heating intensifies the process of vibrational dephasing (ion-ion collision frequency increases). Heating of the crystal leads to disruption of nonuniformity, on the one hand, and to acceleration of diffusion transitions of anions to new local environments, on the other hand.

Keywords: vibrational spectrum, tetrafluoroborate ion, relaxation, dephasing

Развитый полиморфизм ионных кристаллов со сложными (многоатомными) ионами, способность расплавов солей к переохлаждению, стеклованию и образованию жидкокристаллических систем [1] делают их удобными объектами, на примере которых можно изучать механизм переходов первого и второго рода или формирование ионных мезофаз, динамику процессов стеклования, явления на межфазных границах различной природы. Исследование температурных зависимостей параметров колебательных полос в спектрах ионных кристаллов, стекол и расплавов дает возможность получить информацию о структурно-динамических свойствах и состояниях сложных молекулярных ионов [2]. Исследование процессов молекулярной релаксации методами колебательной спектроскопии дает богатую информацию о структурно-динамических свойствах солевой системы [3].

Настоящая работа посвящена исследованию температурных изменений параметров (частот, полуширин) спектров инфракрасного поглощения и комбина-

ционного рассеяния, отвечающих внутренним колебаниям тетрафторборат иона BF_4^- в различных фазовых состояниях органической соли тетрафторборат тетра – н – бутиламмония.

Тetraфторборат тетра – н – бутиламмония ($n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$) был получен в Институте химии и механохимии СО РАН. Спектры ИК поглощения измерялись на ИК-Фурье спектрометре VERTEX-70 (фирма «Брукер», Германия) с разрешением 1 cm^{-1} . Спектры комбинационного рассеяния чистой соли и композиционных систем измерялись на конфокальном КР микроскопе Senterra при лазерном возбуждении ($\lambda=785\text{ nm}$; мощность лазера 100 мВт).

Свободный тетрафторборат ион BF_4^- обладает симметрией T_d и имеет девять колебательных степеней свободы, распределённых между четырьмя нормальными колебаниями: полносимметричным валентным $\nu_1(A_1)$ ($\sim 760\text{ cm}^{-1}$), деформационным $\nu_2(E)$ ($\sim 360\text{ cm}^{-1}$), антисимметричным валентным $\nu_3(F_2)$ ($\sim 1100\text{ cm}^{-1}$) и деформационным $\nu_4(F_1)$ ($\sim 520\text{ cm}^{-1}$). [4,5]. В ИК спектре активны только два колебания $\nu_3(F_2)$ и $\nu_4(F_1)$, а в КР спектре должны быть активны все девять, наиболее интенсивны – $\nu_1(A_1)$ и $\nu_2(E)$.

Из рис.1 (а) видно, что в спектральной области $700\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, помимо полос колебаний относящихся к колебаниям иона тетрабутиламмония [6], наблюдается слабая полоса поглощения. Интенсивность данной полосы увеличивается с увеличением температуры. Это колебание отнесено к колебанию $\nu_1(A_1)$ тетрафторборат иона, т.к. частота колебания аналогично колебанию BF_4^- в спектре КР. (рис1.б). Также видно, что контур $\nu_4(F_1) \sim 525\text{ cm}^{-1}$ в ИК спектре асимметрично искажен со стороны высоких частот и при увеличении температуры асимметрия увеличивается. Мы предполагаем, что асимметричное искажение вызвано наличием слабовыраженного пика. По видимому при образовании тетрафторборат ионом связи с объемным катионом соли через один или два атома фтора его структура искажается, что приводит к изменению правил отбора

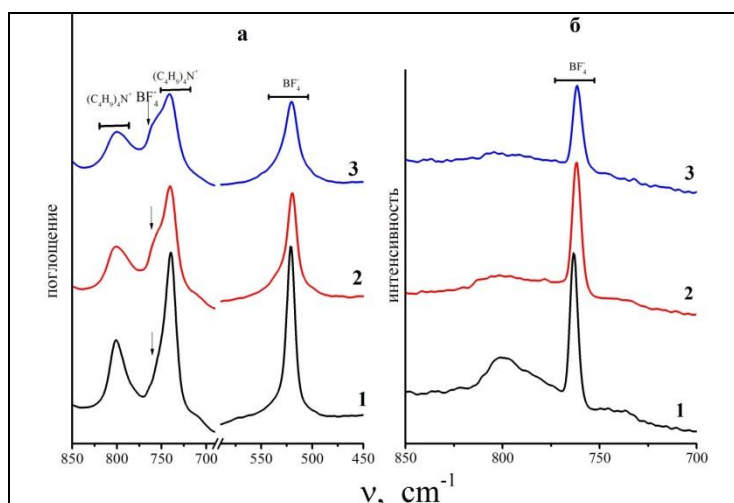


Рис.1. Спектры ИК поглощения в области колебаний тетрафторборат иона $\nu_1(A_1)$ и $\nu_4(F_1)$ (а) и комбинационного рассеяния области колебаний $\nu_1(A_1)$ (б) при различных температурах. 1) $t=25$; 2) $t=75$; 3) $t=150$;

и снятию вырождения с ряда колебаний в результате понижения симметрии.

Узкозонное внутреннее колебание сложного иона обладает высокой чувствительностью к ближайшему порядку кристаллического окружения и может служить чувствительным индикатором изменением локального кристаллического поля.

Говоря об уширении линий КР мы имеем ввиду главным образом явление колебательной релаксации. Спектральные (частота ν , полуширина δ и второй спектральный момент)

и колебательно – релаксационные (время колебательной

релаксации τ_v , время дефазировки τ_c , вклады однородного δ_h и неоднородного δ_i уширения) характеристики определенные по методу, описанной в работе [7], приведены в таблице.

Спектральные и колебательно-релаксационные характеристики колебания $\nu_1(A_1')$ BF_4^- по спектрам комбинационно рассеяния							
T, K	ν , cm-1	δ , cm-1	M_2 , cm-1	τ_v , 10^{-12} с	τ_c , 10^{-12} с	δ_h , cm-1	δ_i , cm-1
298	763,27	4,7	4,04	3,1	-	0	4,7
313	763,13	4,7	20,24	2,8	0,17	1,	4,1
328	763,11	4,79	15,69	2,9	0,165	0,76	4,3
343	761,6	5,27	26,85	2,6	0,15	1,3	4,5
358	761,6	5,34	56,95	2,2	0,165	3,4	3,1
373	761,4	5,47	64,45	2,1	0,16	3,78	3
388	761,4	5,51	66,1	2,1	0,16	3,89	3
403	761,4	5,62	38,95	2,38	0,145	1,92	4,5
418	761,3	5,78	33,4	2,4	0,135	1,47	4,99

Анализ колебательно-релаксационных параметров показывает, что при увеличении температуры при фазовом переходе вклад однородного уширения δ_h в общую ширину спектральной полосы возрастает. Это можно объяснить тем, что при нагревании интенсифицируются процессы колебательной дефазировки (возрастает частота столкновений ионов). В тоже время вклад неоднородного уширения δ_i изменяется мало. Нагревание кристалла приводит,

с одной стороны к разрушению неоднородностей, а с другой - к ускорению диффузионных переходов анионов в новые локальные окружения. Конкуренция этих двух процессов приводит к слабым изменениям величины δ_i .

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования ДНЦ РАН, а также при поддержке гранта РФФИ 16-33-60057_мол_а_дк.

Литература:

1. Убеллоде, А. Плавление и кристаллическая структура пер. С англ. Под ред. А.И. Китайгородского. - М.: Мир, 1969 . - 420 с.
2. S. A. Kirillov, M. I. Gorobets, M. M. Gafurov, K. Sh. Rabadanov, M. B. Ataev. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2014, Vol. 88, pp. 175-177.
3. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю., Какагасанов М.Г. Физика твердого тела. 2015. Т. 57. С. 2011-2017.
4. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: Пер с англ. - М.:Мир., 1991. - 536 с.
5. Перельгин И.С., Михайлов Г.П. Журн. прикл.спект. 1991. Т. 55. С.153 - 155.
6. Zahra Javanshir, Kheyrollah Mehrani, Shahriare Ghammamy, et all. Bull. Korean Chem. Soc. 2008, Vol. 29, pp 1464-1466.
7. Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Алиев А.Р., Амиров А.М., Кубатаев З.Ю. Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. С. 457-465.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МОЛИБДАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

З.С. Хадашева, О.М. Кузнецова, Г.Д. Солтамурадов

¹Чеченский государственный университет (ЧГУ)

²Российского университета дружбы народов (РУДН)

E-mail: khadash@mail.ru

Большой научный интерес с применением на практике представляют кислородные соединения молибдена, молибдаты различных составов.

Этот интерес возник благодаря тому, что они обладают целым рядом уникальных физических и химических свойств и обусловлен, в первую очередь, той значительной ролью, которую они играют в электронике, электротехнике при создании новых технических устройств.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, молибдаты, фазовые диаграммы, новые материалы.

The great scientific interest for practical application is oxygen compounds of molybdenum, molybdates of different compositions.

This interest has arisen due to the fact that they possess a number of unique physical and chemical qualities and is caused, first of all, by the significant role they play in the electronics, electrical engineering and in the design of new technical devices.

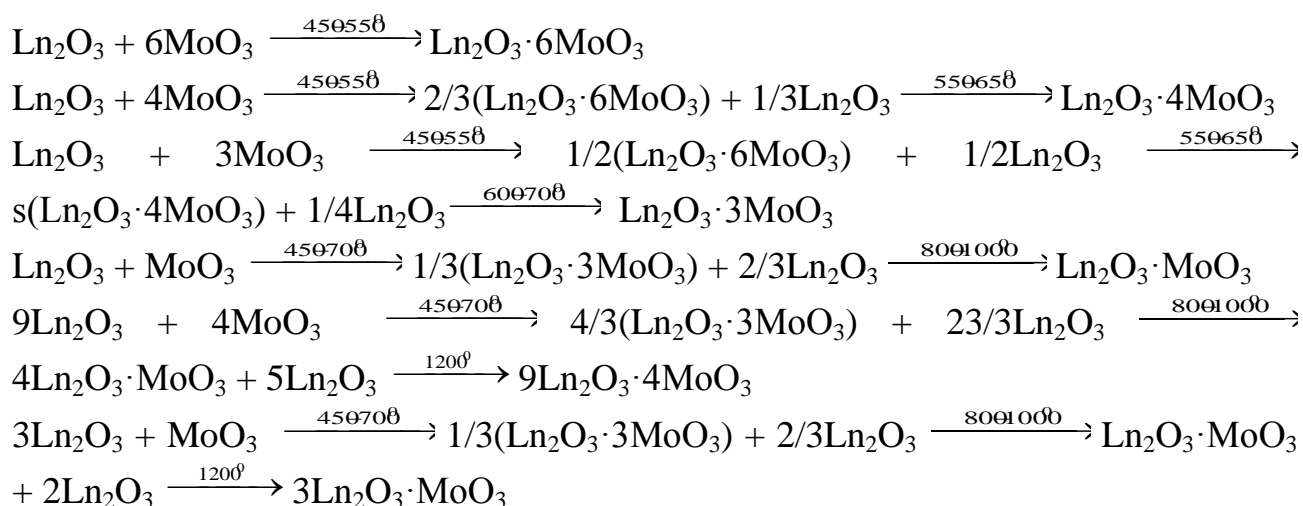
Keywords: rare earth elements, molybdates, phase diagrams, new materials.

Среди молибдатов и вольфраматов РЗЭ имеются сегнетоэлектрики и сегнетоэластики, ферро- и ферри-магнетики, фазы, обладающие интересными электрическими и электрооптическими свойствами. На их основе были получены люменисцентные материалы, катализаторы для органического синтеза. Однако, существующая в настоящее время информация о физико-химических свойствах молибдатов РЗЭ весьма ограничена, имеющиеся данные свидетельствуют о широких и, очевидно, не до конца раскрытых возможностях использования этих соединений.

В настоящее время известно большое количество разнообразных по составу соединений на основе оксидов РЗЭ и молибдена [2,3].

Еще в семидесятые годы в работах [1] было изучено взаимодействие в системах $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$ в интервале температур 400-1300 °С. Установлено образование соединений с соотношениями $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Mo}_2\text{O}_3$, равными: 1:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:6; 2:1; 3:1; 9:4. Прослеживается тенденция к уменьшению количества образующихся молибдатов с увеличением атомного номера РЗЭ.

Последовательность химических превращений в данных системах одинакова. Взаимодействие между исходными оксидами начинается при 400-500°C, причём первичными продуктами реакции являются молибдаты с максимальным содержанием молибдена ($\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{MoO}_3$). Синтез остальных молибдатов РЗЭ происходит в результате ряда последовательных реакций первоначально образовавшихся молибдатов с оксидом РЗЭ. Реакция образования молибдатов различных РЗЭ одинакового состава протекает практически в одном и том же интервале температур [4].



Нами получены молибдаты редкоземельных элементов и представлены описание механизма взаимодействия исходных оксидов и условия получения кислород-проводящей керамики $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$), а также твердых растворов $\text{Ln}_2(\text{Mo}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_{9-\delta}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Fe}$). Изложены результаты исследования структуры, микроструктуры и диэлектрических свойств полученных образцов [5-7].

Литература:

1. Алексеев Ф.М., Гетьман Е.И., Кощев Г.Г., Мохосоев М.В. Синтез и структура некоторых молибдатов РЗЭ. // Журн. Неорган. Химии. 1969. Т. 14. В.11. С. 2954-2958.
2. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник. Л.: Наука. 1985
3. Мохосоев М.В., Гетьман Е.И., Алексеев Ф.П., Лобода С.Н. О взаимодействии окислов РЗЭ с молибденовым ангидридом. // Журн. Неорган. Химии. 1973. Т.18. В.3.
4. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П. О некоторых результатах исследований в области химии молибдена и вольфрама. // Журн. Неорган. Химии. 1984. Т. 29. № 2. С. 499-509.
5. Хадашева З.С., Венсковский Н.У., Сафроненко М.Г., Александровский В.В., Мосунов А.В., Политова Е.Д., Стефанович С.Ю. Влияние катионов-заместителей на свойства ионного проводника по кислороду $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ // Изв. РАН. Серия физическая, 2004г., т. 68, № 5, с. 741-743.

6. Хадашева З.С. Изучение влияния замещения молибдена катионами Nb, Ta, Zr, Sn на фазовый переход керамик молибдатов $\text{Ln}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}$) // Вестник ЧГУ, выпуск 1, Грозный, 2013. С.120-125.

7. Khadasheva Z.S., Venskovskii N.U., Safronenko M.G., Mosunov A.V., Politova E.D., Stefanovich S.Yu. Synthesis and properties of $\text{La}_2(\text{MO}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) ionic conductors // Inorganic materials 2002, V.38, № 11, 1168-1171

УДК 539.261:543.572.3

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ СОСТАВА $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$

¹А.М. Амиров, ¹М.Б. Атаев, ¹М.М. Гафуров, ¹К.Ш. Рабаданов,
¹З.Ю. Кубатаев, ²З.М. Омаров

¹ Дагестанский научный центр Российской академии наук,
Аналитический центр коллективного пользования

² Институт физики Дагестанского научного центра РАН
E-mail: aamirov@mail.ru

Методами рентгеновской дифракции (XRD) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) исследованы структурные и термодинамические свойства нитрата калия KNO_3 и его композитов с наноразмерным порошком оксида алюминия Al_2O_3 при различных концентрациях Al_2O_3 . Показано, что в композитах $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ образуется дополнительная ромбоэдрическая фаза нитрата калия (фаза III). Установлено, что с возрастанием доли оксида алюминия энтальпии фазовых переходов кристалл–кристалл и кристалл–расплав нитрата калия уменьшаются.

Ключевые слова: нитрат калия, оксид алюминия, нанокompозит, XRD анализ, ДСК анализ.

X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) to study the structural and thermodynamic properties of the potassium nitrate KNO_3 and its composites with nanosized Al_2O_3 alumina powder at various concentrations Al_2O_3 . It is shown that the composite $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ formed additional potassium nitrate rhombohedral phase (phase III). It was found that with an increase in the proportion of alumina enthalpy of phase transitions of the crystal-crystal and crystal-melt of potassium nitrate reduced.

Keywords: potassium nitrate, alumina nanocomposite, XRD analysis DSC analysis.

Исследования влияния инертных твердых добавок на физико-химические характеристики ионных солевых систем весьма актуальны в виду того, что в ряде случаев «наполнение» ионной соли частицами оксида приводит к росту ионной проводимости в композите. Для ионных конденсированных систем это

обстоятельство имеет важное прикладное значение, имея в виду широкое их использование в качестве электрохимических систем в различных устройствах.

Очевидно, гетерофазное допирование может привести к заметным изменениям структуры и фазового состава солевой подсистемы композита. В частности, в ряде работ [1-6] показано, что гетерогенное допирование приводит к образованию аморфных высокопроводящих фаз солей, образующихся на границе раздела соль – наноразмерный инертный оксид. В некоторых случаях наночастицы способствуют образованию в композите новых относительно стабильных кристаллических фаз солевой подсистемы композита [7].

В настоящей работы для синтеза нанокompозитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ были использованы: нитрат калия («Экрос»), нанокристаллический оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ («ABCР») с величиной удельной поверхности $S_{\text{spec}} = 120 \text{ m}^2/\text{g}$ и размером $\sim 15\text{-}25 \text{ nm}$. Синтез исследуемых образцов проводился по керамической методике [5].

Рентгеновские дифрактограммы образцов снимались на дифрактометре Empyrean фирмы PANalytical (Голландия) с твердотельным детектором PIXcel^{1D}. Кривые ДСК снимались на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы NETZSCH (Германия) при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона в алундовых тиглях.

Вначале был снят чистый нитрат калия без добавки нанопорошка. Полученный на дифрактограмме набор пиков полностью соответствовал пикам KNO_3 -фаза II (база ICDD PDF4+). После чего были измерены два нанокompозита с содержанием Al_2O_3 в 50 mol% ($x=0,5$) и 70 mol% ($x=0,7$). На рис 1 (a, b) представлены дифрактограммы обоих составов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$ для $x=0,5$ (Рис 1a) и $x=0,7$ (Рис 1b).

Как видно из приведенных дифрактограмм, помимо пиков, принадлежащих KNO_3 – фазе II, и Al_2O_3 , на обеих дифрактограммах присутствует несколько достаточно заметных, дополнительных пиков. В результате проведенного поиска соответствия данных пиков по базе ICDD PDF4+ было обнаружено, что они принадлежат еще одной модификации нитрата калия, а именно, высокотемпературной, ромбоэдрической (R3m) фазе III. На рис. 1, видно, что полуширины пиков, соответствующие высокотемпературной фазе III значительно больше, в несколько раз, чем полуширины пиков фазы II. Такое уширение пиков во всем диапазоне измеренных углов говорит об уменьшении размерности зерен в исследуемых порошках. Таким образом, можно сделать вывод, что фаза III, образующаяся в композите при добавлении порошка Al_2O_3 , является наноразмерной.

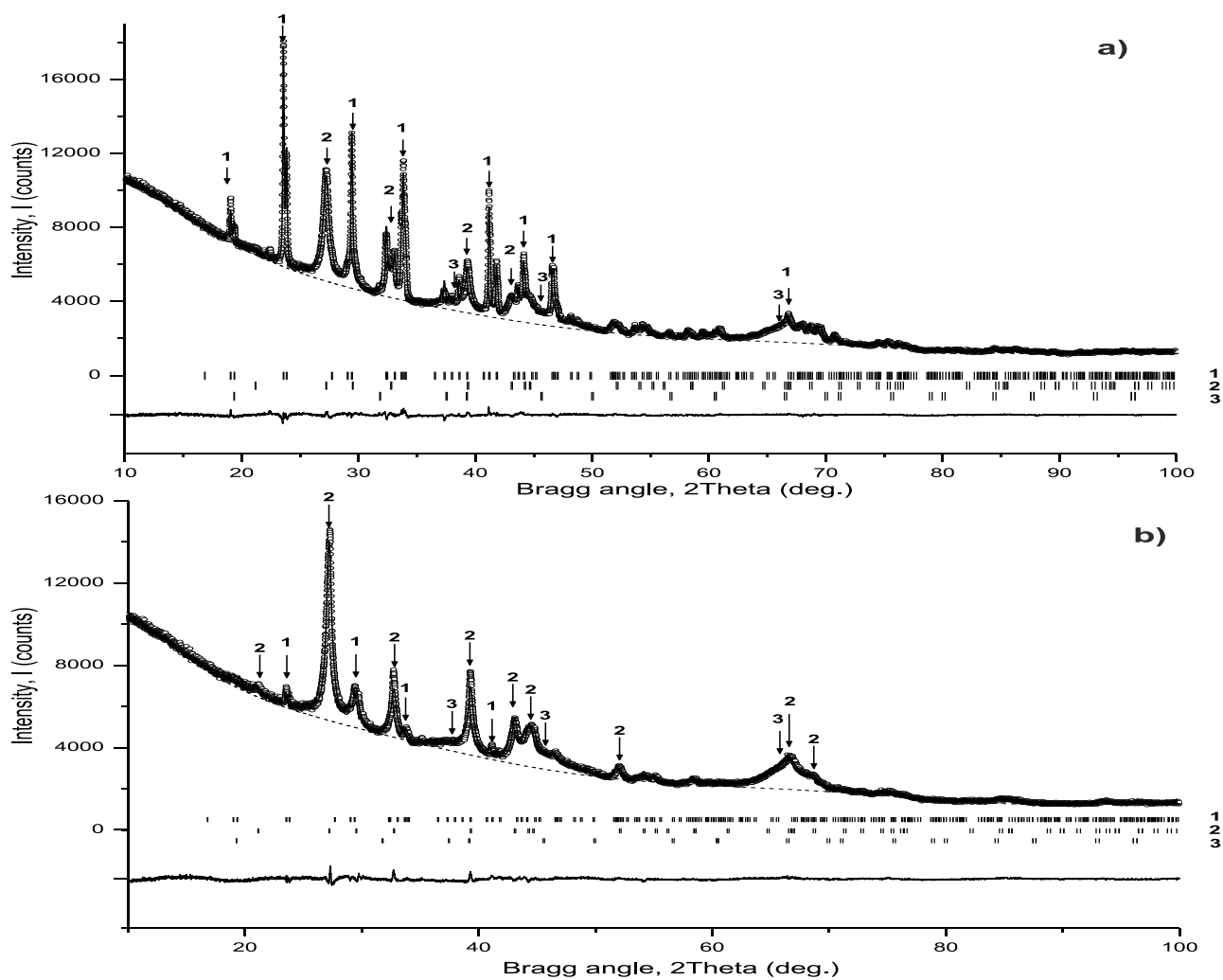


Рисунок 1 - Порошковые дифрактограммы нанокomпозитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. а) $x=0,5$ и б) $x=0,7$ с наложением пиков KNO_3 и Al_2O_3 , взятых из базы ICDD PDF4+. **1** - KNO_3 – фаза II; **2** - KNO_3 - фаза III; **3** - Al_2O_3

Из сравнения дифрактограмм, представленных на рис. 1, также видно, что с увеличением концентрации нанопорошка Al_2O_3 содержание основной фазы KNO_3 (фаза II) значительно уменьшается, при этом растет относительная доля фазы III в общем содержании нитрата в составе композита.

На рис. 2 приводятся кривые ДСК нанокomпозитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$. Были исследованы термодинамические параметры фазовых переходов нитрата калия в композитах. Значения температур и энтальпий фазовых переходов в чистом нитрате калия согласуются с литературными данными [8].

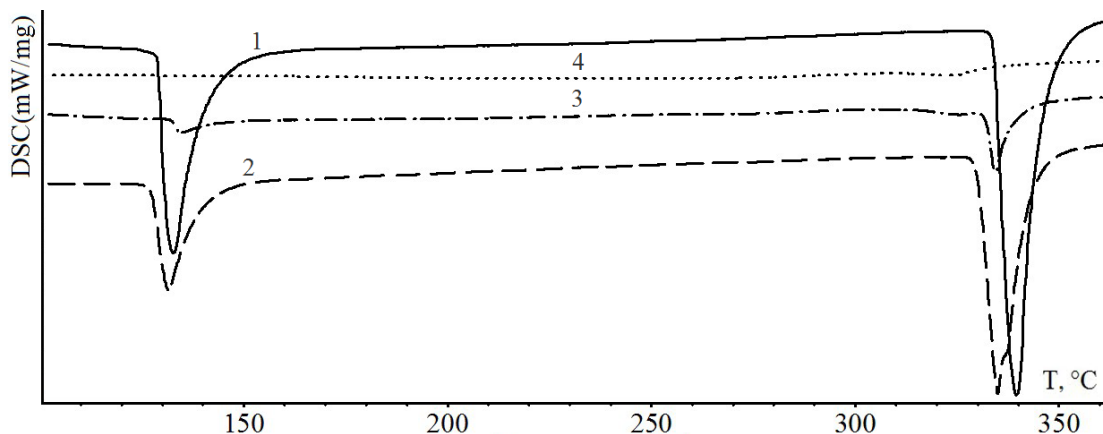


Рисунок 2 - Кривые ДСК композитов $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$.
Концентрации Al_2O_3 $x = 0$ (1), 0,15 (2), 0,5 (3), 0,7 (4)

Температура фазового перехода нитрата калия, включая плавление, практически не зависит от x и остается постоянным. В отличие от температуры соответствующие энтальпии резко уменьшаются с ростом x . При $x \geq 0,7$ на кривых ДСК не остается ни одного теплового эффекта, указывающего на присутствие в композите кристаллического нитрата калия.

Исходя из приведенных данных, можно предположить, что при высоких концентрациях наноразмерного Al_2O_3 ($x=0,7$) практически весь нитрат калия распределяется по поверхности оксида алюминия и в свободном состоянии, в виде микрокристаллитов, в данном композите KNO_3 - фаза II присутствует лишь в следовых количествах.

Работа выполнена на оборудовании Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН.

Литература:

1. C.C. Liang. *J. Electrochem. Soc.* **120**, 1289 (1973).
2. Н.Ф. Уваров, А.С. Улихин, Ю.Г. Матейшина. *Химия в интересах устойчивого развития.* **20**, 95 (2012).
3. М.М.Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.Р. Алиев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев. *Журн. структурн. химии.* **56**, 481 (2015).
4. М.М.Гафуров, К.Ш. Рабаданов, М.Б. Атаев, А.М. Амиров, З.Ю. Кубатаев, М.Г. Какагасанов. *ФТТ.* **57**, 2011 (2015).
5. N.F. Uvarov, E.F. Hairetdinov, I.V. Skobelev. *Solid State Ionics.* **86–88**, 577 (1996).
6. N.F. Uvarov, P. Vanek, Yu.I. Yuzyuk. *Solid State Ionics.* **90**, 201 (1996).
7. N.F. Uvarov, L.I. Brezhneva, E.F. Hairetdinov. *Solid State Ionics* **136–137**, 1273 (2000).
8. Н. Парсонидж, Л. Стевли. *Беспорядок в кристаллах. В 2-х ч., ч. 1* / Под ред. Г.Н. Жижина. Мир, М. (1982). – 434 с.

Секция 3. НОВЫЕ МЕТОДЫ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ И АНАЛИЗ РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

УДК 543.068.8

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В МОТОРНОМ ТОПЛИВЕ

А.А. Котлова, Ю.А. Очередко
Астраханский государственный университет
E-mail: jocheredko@yandex.ru

Предложен метод экспрессного определения марганецсодержащей присадки в бензине, куда его добавляют в качестве антидетонационной присадки. Индикаторное средство содержит метапериодат калия в качестве индикатора-окислителя. Изобретение позволяет быстро и оперативно (на месте взятия пробы, в полевых условиях) проводить определение марганца в бензине.

Ключевые слова: цимантрен; индикатор; окисление; экспресс-определение.

A method for rapid determination of manganese compound in gasoline, where it is added to enhance octane rating was offered. Indicator means comprising potassium metaperiodate as an indication of oxidant. The invention allows to quickly and efficiently (in situ sampling in field) realize the determination of cymantrene in gasoline. The indicator means may be used for the rapid determination of cymantrene in gasoline in both of stationary the lab, and at gas stations.

Keywords: cymantrene; indicator; oxidation; express definition.

Основным показателем качества всех бензинов является детонационная стойкость, характеризующая способность карбюраторного топлива сгорать в двигателе с воспламенением от искры без детонации. Наиболее эффективным и дешевым, но экологически не выгодным способом повышения детонационной стойкости бензинов является введение так называемых антидетонаторов, которые обладают способностью при добавлении в бензин в небольшой концентрации резко повышать его детонационную стойкость. Одной из групп таких антидетонационных присадок являются так называемые цимантрены – соединения марганца.

Допустимое содержание марганца в бензинах марок АИ-91, АИ-92, АИ-95 по ТУ 38.401-58-194-97 составляет 18 мг/дм³, что соответствует 67 мг/дм³ цимантрена; в таких бензинах, как "Премиум-95", "Супер-98", АИ-98 "Экстра плюс" содержание марганца не допускается [1].

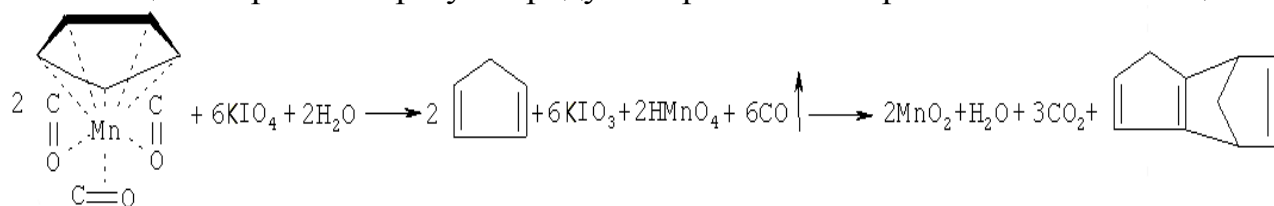
Однако превышение допустимой концентрации марганца приводит к нарушению работы топливных систем, повышенному износу деталей двигателя автомобиля: увеличению смолообразования, оседанию смол на клапанах двигателя, образованию нагара на свечах зажигания и т.д. [2] В связи с этим необхо-

дим постоянный контроль содержания марганецсодержащих присадок в топливе.

Стандартный метод определения марганца в бензине не доступен во вне-лабораторных условиях, требует применения дорогостоящего оборудования, его ежедневной калибровки и наличия расходных материалов, таких как ацетилен, концентрированные кислоты и др. [3] Известные индикаторные тестовые средства предназначены для определения ионов металлов в водных и воздушных средах и не пригодны для определения марганца в бензине.[4]

Задачей работы явилось создание простого в исполнении, не требующего привлечения высококвалифицированных специалистов и сложного оборудования, экспресс-метода определения содержания марганца в автомобильных бензинах непосредственно «на местах».

Предлагаемый тест-определитель представляет собой полоски поролонa длиной 15 см, шириной 1 см и толщиной 0,5 см, пропитанные индикатором на марганец. Индикаторный состав, используемый в способе определения содержания марганца в автомобильном бензине, представляет собой индикатор на носителе. Носителем является силикатный клей. В качестве индикатора использовали индикатор-окислитель – метапериодат калия, который при взаимодействии с цимантеном образует продукт коричневого с розовым оттенком цвета:



Индикаторное средство имеет белый цвет и при взаимодействии с цимантеном в бензине тест-зона окрашивается в розово-коричневый цвет или бурый цвет окисленными соединениями марганца.

Для построения калибровочного графика пропитанные индикатором полоски помещали на 1 см в пробирки, наполненные 7 мл раствора, содержащего Mn в различных концентрациях. Оставляли на 5 мин для впитывания раствора в поролоновую полоску. По истечению времени измеряли длину окрашенной зоны.

Концентрации Mn, используемые для построения калибровочной прямой, и полученные при анализе длины окрашенных зон приведены в табл. 1

Таблица 1 - Концентрация Mn и получаемая длина окрашенной зоны

Концентрация Mn в растворе, мг/дм ³	27,39	23,43	19,56	18,71	16,06	13,37	10,69
Длина окрашенной зоны, мм	70	65	60	57	53	47	43

По полученным данным построили калибровочный график, приведенный на рис. 1.

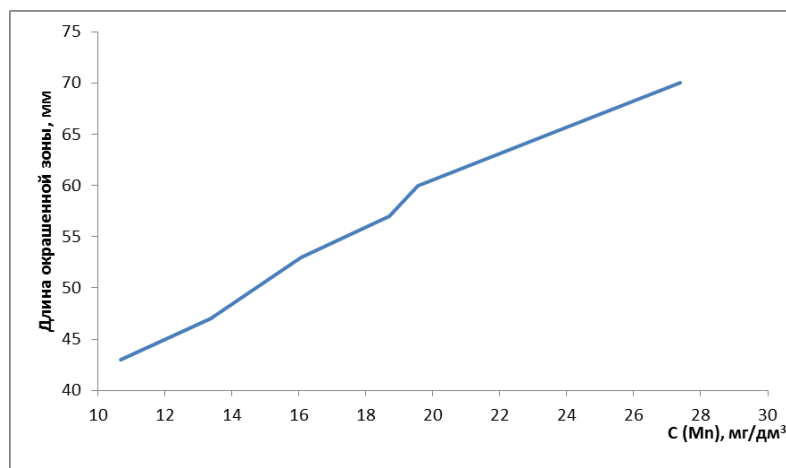


Рисунок 1 - Калибровочный график зависимости длины окрашенной зоны предложенного индикатора от концентрации марганца

Для проведения анализа использовался бензин Аи-92, отобранный на трех разных автозаправочных станциях и ранее исследуемый на содержание марганца по ГОСТ Р 51925-2011. В таблице 2 приведены значения концентрации марганца в бензине, полученные предложенным нами методом и по ГОСТ Р 51925-2011.

Таблица 2 - Анализ бензинов на содержание марганца

Длина окрашенной зоны, мм	54	52	50
Концентрация Mn, определенная по предложенному методу, мг/дм ³	17,5	15,3	14,7
Концентрация Mn, определенная по ГОСТ Р 51925-2011, мг/дм ³	17,2	15,4	14,5

Как видно из табл.2, данные, полученные по предложенному методу, согласуются с данными, полученными в лаборатории по ГОСТ Р 51925-2011.

Таким образом, предложенный метод позволяет определять содержание марганца в моторных топливах вне лабораторных условий, то есть «на местах»: на автозаправочных станциях, базах, хранилищах и других предприятиях, производящих и потребляющих моторные топлива.

Литература:

1. ТУ 38.401-58-194-97 Бензины автомобильные неэтилированные, содержащие антидетонационную присадку на основе марганца. – Введ. 27.07.2004.
2. Сафонов Л.С., Ушаков А.И., Чечкенов И.В. Автомобильные топлива: Химмотология. Эксплуатационные свойства. – Спб.: НПИКЦ, 2002. – 264 с.
3. ГОСТ Р 51925-2011 Бензины. Определение марганца методом атомно-абсорбционной спектроскопии. – Введ. 2013-07-01. – М.: Стандартинформ, 2012. – 8 с.
4. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Изд. «Эдиториал УРСС», 2002. 302 с.

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИД-ПЛАСТИФИЦИРОВАННАЯ МЕМБРАНА
НА ОСНОВЕ ДИАНТИПИРИЛПРОПИЛМЕТАНА
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ СВИНЦА**

В.С. Магомедова, С.Д. Татаева, К.Э. Магомедов
Дагестанский государственный университет

В работе рассматривается возможность апробации ионоселективного электрода на основе диантипирилпропилметана для определения свинца. Оптимизирован состав мембраны (мас.%, %): поливинилхлорид (32.62), о-нитрофенилоктиловый эфир (62.25), диантипирилпропилметан (1.35), тетрафенилборат калия (0.78) масс.%. Предлагаемая модель электрода работает в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ М, с пределом обнаружения 1.67 мг/л. Крутизна электродной функции электрода на основе диантипирилпропилметана составляет 27.4 ± 0.5 мВ/рPb.

Ключевые слова: ионометрия, потенциал, мембрана, электродоактивный компонент, свинец, отклик, селективность, электрод, определение, объект.

The paper contains the possibility of approbation of ion-selective electrode based on diantipyrylpropylmethane for the determination of lead. The optimized membrane composition (weight.%): polyvinyl chloride (32.62), nitrophenyloctyl ether (62.25), diantipyrylmethane (1.35), potassium tetraphenylborate (0.78) wt%. The proposed model of the electrode works in the concentration range $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ М, with a limit of detection of 1.67 mg/l. The slope of the electrode function of the electrode based on diantipyrylmethane is 27.4 ± 0.5 mV/pPb.

Keywords: ionometry, potential, membrane, electrodeactive component, lead, response, selectivity, electrode, determination, object.

Проблема контроля содержания тяжелых металлов в водных средах (промышленные и сточные воды) актуальна, так как именно с водой свинец попадает в организм человека и животных, вызывая патологические изменения. Метод потенциометрического анализа с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ) нашел широкое применение в аналитической практике. В настоящее время идет активный поиск новых ИСЭ[1]. Электроды для определения свинца интересуют также исследователей, работающих в различных областях науки, техники и химической технологии. Известны различные типы ионоселективных электродов для определения ионов свинца в водных растворах. В качестве чувствительных элементов в таких электродах используются различные материалы, обладающие в той или иной степени ионной проводимостью и избирательностью по отношению к иону свинца. Для ионометрии большой интерес представляет органические лиганды, обладающие высокой липофильно-

стью. К таким реагентам относится диантипирилпропилметан, широко применяемый в экстракции ионов тяжелых металлов, а также в фотометрическом анализе различных элементов[2,3].

Цель работы - применение диантипирилпропилметана в качестве электроактивного компонента мембраны свинецселективного электрода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Использовали в качестве электродоактивного компонента —1,1-бис(1,2-дигидро-1,5-диметил-2-фенил-3Н-пиразол-3-он-4-ил)бутан (ДАПМ) (рис.1), полимера — поливинилхлорид (**ПВХ**), пластификатора— о-нитрофенилоктиловый эфир (**о-НФОЭ**), ионных добавок — тетрафенилборат калия (**КТФБ**) и стеариновая кислота(**С.К**), растворителей — тетрагидрофуран (**ТГФ**) и циклогексанон (**ЦГ**), а также нитрат свинца (х.ч.) , 0,1 М растворы гидроксид калия и соляной кислоты.

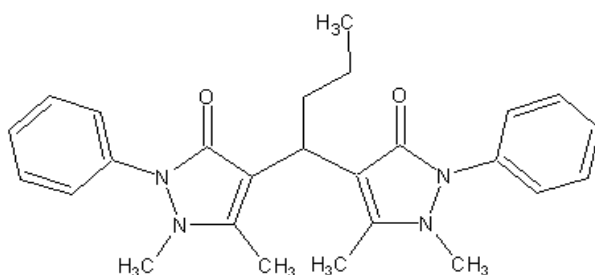


Рисунок 1 - Структурная формула диантипирилпропилметана

Оборудование. Измерения потенциала проводились с помощью высокоточной компьютеризованной 8-канальной потенциметрической станции Экотест-120. (Измерительная техника, Москва, Россия), с применением двухключевого электрода сравнения ЭСр-10101 (3,5 М КСl). В качестве ИСЭ использовали поливинилхлоридные трубки размером 12×90 мм пластифицированными ПВХ мембранами с использованием в качестве ионофора ДАПМ. В качестве внутреннего электрода сравнения ИСЭ использовали серебряную проволоку, покрытую слоем хлорида серебра. Для задания точных объемов мембранных композиций пользовались одноканальными дозаторами переменного объема БЛЭК (Термо Фишер Сайентифик).

Методика. Мембраны готовили по методике[4]. Порции, мембранных композиций объемом 1,47 мл заливали в тефлоновые чашки диаметром 30 мм (рис.2), накрывали фильтровальной бумагой, во избежание быстрого испарения растворителя и оставляли на сутки и более. После испарения растворителей получались мембраны толщиной 500 мкм, которые впоследствии использовались для изготовления ИСЭ. Мембрану диаметром 10 мм вырезали и приклеивали к торцам поливинилхлоридной трубки. Клеем служит 13% (по массе) раствор ПВХ в ТГФ.

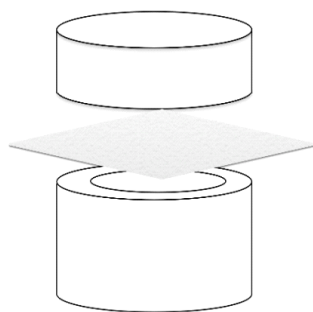


Рисунок 2 - Вид тефлоновой чашки с фильтровальной бумагой и крышкой

Измерения проводились с помощью универсального иономера "Экотест-120". Электрохимическая ячейка представлена ниже:

Ag/AgCl, KCl(3,5 M)	Градуировочный раствор	Мембрана электрода	0,005M Pb(NO ₃) ₂ и 0,01M KCl, (внутр. раствор)	AgCl/Ag
------------------------	---------------------------	-----------------------	---	---------

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Оптимизация состава мембраны осуществлялась за счет изменения массовых соотношений компонентов мембраны. Для улучшения электродных функций мембран использовали анионные добавки: КТФБ и СК. Наилучшие результаты получили с добавкой 1.35% (по массе) КТФБ. Приготовленные и апробированные составы мембран приведены в табл. 1

Таблица 1 - Состав ПВХ - пластифицированных мембран

№	C _{зав} , ммоль	C _{ион. доб.} , ммоль	ПВХ: пла-стиф.	Состав в масс. %
1	25	12.5	1:2	ПВХ(32,98): о-НФОЭ(65,95): ДАПМ (0,68): КТФБ (0,39)
2	50	25	1:2	ПВХ(32.62): о-НФОЭ(65.25): ДАПМ (1.35): КТФБ (0.78)
3	75	32.5	1:2	ПВХ(32.28); о-НФОЭ(64.56); ДАПМ (2.00); КТФБ (1.15).
4	100	50	1:2	ПВХ (32,17); о-НФОЭ (64,33); ДАПМ (2,66); КТФБ (0,39).
5	25	12.5	1:2	ПВХ(33.03); о-НФОЭ (66.07): ДАПМ (0.68); С.К(0.22).
6	50	25	1:2	ПВХ(32.74): о-НФОЭ (65.48): ДАПМ (1.35): С.К (0.43).
7	75	32.5	1:2	ПВХ(3.45): о-НФОЭ(64.90): ДАПМ (2.01); С.К (0.64).
8	100	50	1:2	ПВХ(32.17); о-НФОЭ(64.33); ДАПМ (2.66): С.К (0.84).
9	0	50	1:2	ПВХ(32.98): о-НФОЭ(66.63): ДАПМ (0.00): КТФБ (0.39)
10	50	0	1:2	ПВХ(32.98): о-НФОЭ(65.67): ДАПМ (1.35): КТФБ (0)
11	50	0	1:2	ПВХ(32.92); о-НФОЭ(65.71); ДАПМ (1.37): С.К (0.00).

По полученным экспериментальным данным и в соответствии экспериментального значения крутизны теоретическому выбрана мембрана состава (мас.%,%) - ПВХ(32.62), о-НФОЭ(65.25), ДАПМ (1.35), КТФБ (0.78).

Интервал линейности электрода с оптимизированным составом мембраны наблюдали в пределах концентрации 10^{-6} – 10^{-1} М, с откликом 10 с. Тангенс угла наклона электродной функции Pb–СЭ составляет 27.4 ± 0.5 мВ/рС.

Градуированные графики с различным составом массы ДАПМ представлены на рис.3.

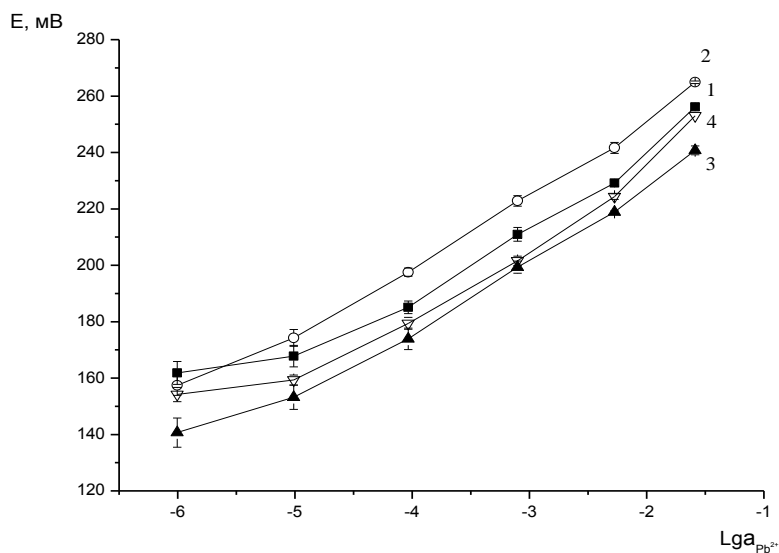


Рисунок 3 - Электродные характеристики Pb-СЭ с различным составом диантипирилпропилметана (состав соответствует номеру в таблице)

Изучено влияние кислотности среды на отклик Pb-СЭ (рис.4).

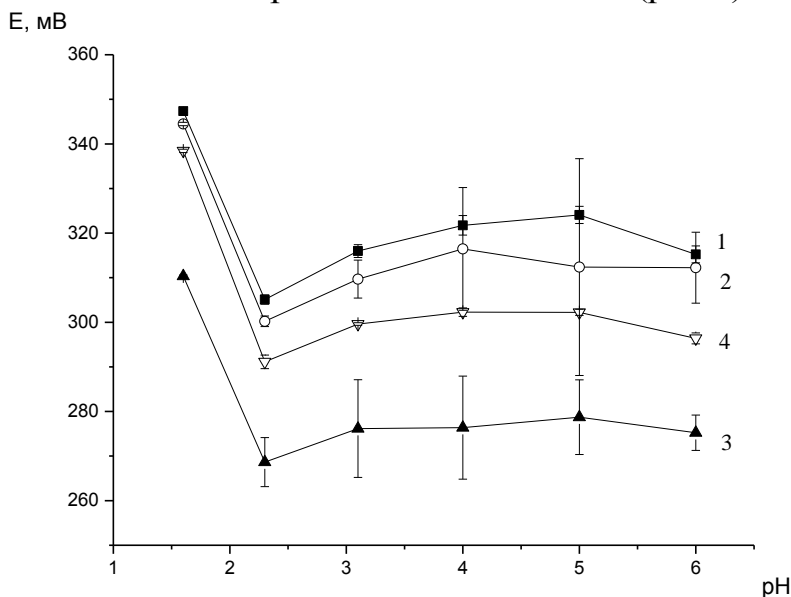


Рисунок 4 - Влияние pH на электродный потенциал Pb-СЭ на основе диантипирилпропилметана (состав соответствует номеру в таблице)

В интервале pH 3-5 потенциал Pb-СЭ остается стабильным с дрейфом не более 2 мВ. Дальнейшие измерения проводили при кислотности среды с pH-

3,8. Время отклика не зависит от концентрации рабочего раствора нитрата свинца и составило 10с.

Электрохимические характеристики Рb-СЭ на основе диантипирилметана, диантипирилпропилметана и электродов близких по технической сущности представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнение электрохимических характеристик Рb-СЭ

№	Электродно-активное вещество	Область линейности, М	Рабочая область рН	Крутизна мВ/рМе	Литература
1	Тетрафенил-порфирин	$10^{-5} - 10^{-2}$	5.0-7.5	28.6	[4]
2	Триоксид молибдена	$10^{-5} - 10^{-1}$	4.5-6.7	29±2	
3	Pb ₃ Ta ₄ O ₁₃	$10^{-5} - 10^{-1}$	3.6-4.4	26.7	
4	1,8-бис [2-(дифенилфосфинилметил) фенокси]-3,6-диоксаоктан	$10^{-4} - 10^{-1}$	5.4-7.0	28.5	
5	ДАМ	$10^{-5} - 10^{-1}$	3-5	29.4±0.5	[5]
6	ДАПМ	$10^{-6} - 10^{-1}$	3-5	27.4±0.6	Данный электрод

Важнейшей характеристикой мембранного электрода, во многом определяющим его работоспособность в условиях реального анализа, является селективность. Для данного электрода коэффициенты селективности определены методом бионных потенциалов по отношению к некоторым d-элементам и щелочным и щелочно-земельным металлам.

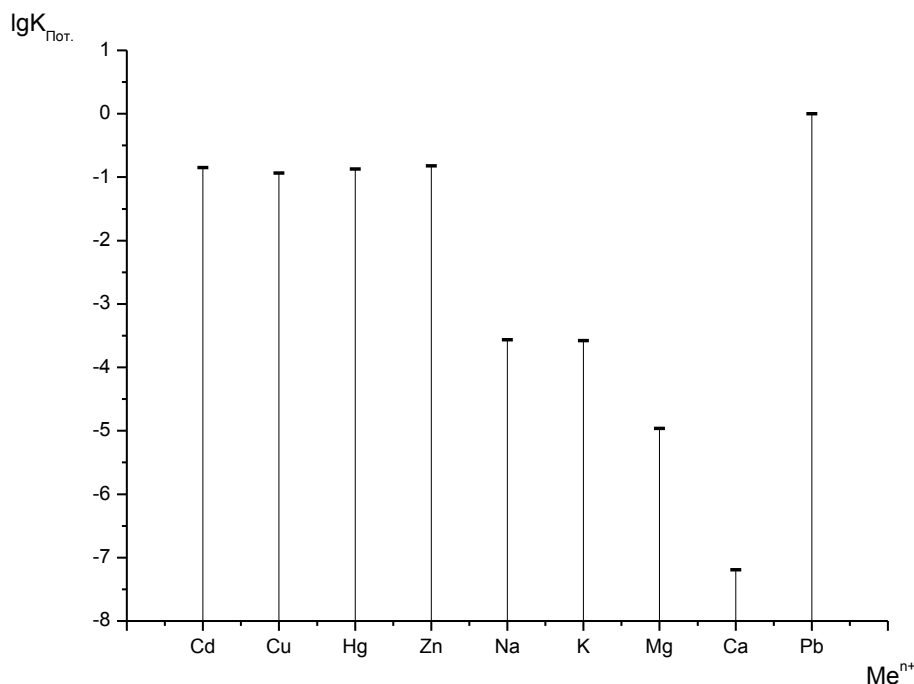


Рисунок 5 - Коэффициенты потенциметрической селективности Рb-СЭ на основе ДАМ

Большое влияние на отклик мембран оказывают ионы цинка, кадмия, ртути и меди, что влечет к использованию различных маскирующих реагентов при потенциометрическом анализе в присутствии данных ионов. Для повышения селективности мембраны к ионам свинца, в анализируемый раствор вводили 0.1 М NH₃ для связывания ионов Cu (II), Zn(II), Hg (II) и Cd (II) в более прочные аммиачные комплексы.

Свинецселективный электрод на основе ДАПМ по диапазону кислотности, тангенсу угла наклона и отклику не уступает вышеописанным электродам, выгодно отличается по селективности и линейному диапазону.

Литература:

1. Татаева С.Д., Рамазанов А.Ш., Магомедов К.Э., Бахмудова А.Г. // Журн. аналит. химии. 2014. Т. 69. № 1. С. 50.
2. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые равновесия и распределение элементов в системах вода — диантипирилметан или его производное — органическая кислота // Известия Алт. гос. ун-та. — 2004. — № 3 С. 33.
3. Ф.Еспанди, Р. А. Алиева, Ф. С. Алиева, Ф. М. Чыгаров. Изучение комплексообразования железа (III) с 3-(2-гидроски-3-сульфо-5-нитрофенилазо)пентан-2,4-диона в присутствии динтипирилметана и его гомологов. Тәбиәт elmlәri seri-yası № 3. 2012 с. 30-36.
4. Lead (II)-selective membrane electrode based on tetraphenylporphirin. Sadeghi S., Shamsipur.M. Anal.Lett. 2000, №1 с 17-28.
5. Горячая В.С., Татаева С.Д., Магомедов К.Э. Свинец-селективный электрод на основе диантипирилметана. Вестник Дагестанского государственного университета. 2015. № 1. С. 82-86.

УДК 54

ЭЛЕКТРОЛИЗ МЕТАЛЛОВ В ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА

**Х.А. Османов, А.Г. Магомедов, П.Р. Абакаргаджиева,
М.К. Муртазалиева**

Дагестанский государственный педагогический университет

Разработан и предложен сравнительно простой и доступный любой заводской лаборатории метод электролитического осаждения и отделения железа от сопутствующих элементов в различных природных и производственно - технических объектах и производственных образцах.

Ключевые слова: электролиз, катод, поляризация, перенапряжение, энергия активации.

Relative simple and accessible for any laboratory method of electrolytic deposition and separation of iron from byproduct elements in various natural and industrial facilities and production samples have been developed.

Keywords: electrolysis, the cathode polarization, overvoltage, the activation energy.

Электролиз является одним из электрохимических методов осаждения и выделения металлов в чистом виде. Если вести электролиз с контролем катодного потенциала, то с его помощью можно разделить металлы даже с близкими потенциалами восстановления.

В электрометаллургии, а особенно в гальванотехнике главной задачей является получение мелкокристаллических, плотных и блестящих осадков металлов. Размеры кристаллов осадков металлов зависит от различных факторов и прежде всего от природы электролита и поляризации электродов.

Как известно, факторы, способствующие повышению катодной поляризации, ведут к росту скорости зарождения центров кристаллизации. Это связано с тем, что энергия активации, необходимая для образования зародыша значительно больше энергии, затрачиваемой на рост уже имеющихся кристаллов.

Преобладание процесса возникновения новых зародышей кристаллов, над скоростью роста, уже имеющихся кристаллов, особенно характерно для комплексных электролитов, а также для растворов простых солей, содержащих поверхностно активные добавки.

На структуру катодного осадка воздействует также кристаллическая форма материала электрода (подложки) [1].

Поскольку многие природные и технические объекты содержат те или иные количества железа, которых часто всего необходимо бывает удалять, нами были проведены исследования по изучению возможности электролитического осаждения железа на твердых электродах из различных сред с использованием различных комплексообразующих компонентов: пирофосфатов, оксалатов, цитратов, тартратов и гидротартратов. Удовлетворительные результаты дали электролиты на основе гидротартратов.

Была показана возможность электролитического выделения железа на омедненном платиновом катоде из пирофосфатных растворов. Однако этот метод не всегда дает удовлетворительные результаты. Электролиз идет больше часа, а пирофосфат-ионы мешают последующему определению многих катионов после отделения железа [2].

Исследования по электролитическому осаждению железа на таком же омедненном катоде, из виннокислых растворов, тоже не привели к успеху [3]. Из этих электролитов железо выделяется на омедненном платиновом катоде в виде рыхлого, неровного осадка темного цвета. Это объясняется тем, что осаждение железа происходит на поверхности меди, структура кристаллов которой значительно отличается от структуры кристаллов железа.

Изучение возможности осаждения никеля на омедненном платиновом катоде показало, что из виннокислых растворов при рН 5,4 - 5,6, температуре 36-38 градусов, концентрации сегнетовой соли 0,05н и умеренном перемешивании и потенциале катода $E = -1,05В$ (н.к.э.) никель осаждается на катоде в виде плотного и блестящего осадка [5]. Затем этот, покрытый никелем катод, был использован для осаждения железа в тех же условиях при $E = -1,10В$. Железо выделяется при этом в виде блестящего осадка.

Рассматривая кристаллические структуры меди, никеля и железа под металлографическим микроскопом МИМ -7, мы обнаружили, что диаметр кристаллов осажденного осадка никеля (1,7мк) занимает промежуточное положение по размерам между кристаллами меди (3 -5мк) и железа (0,9-1,0мк) [4]. Поэтому железо осаждается на никелевой поверхности. Вследствие близости микроструктуры поверхности кристаллической решетки никеля и железа, последнее хорошо кристаллизуется на поверхности никелевой «подложки», образуя плотные, светлые, блестящие осадки, равномерно покрывающие всю катодную поверхность.

Процесс электролитического восстановления железа на никелированном платиновом катоде из виннокислых растворов при $E = -1,10В$, рН 5,4-5,6 и температуре 36-38 градусов сопровождается химической поляризацией ($B = 10200$ кал /моль). Железо полностью выделяется в этих условиях в течение 30 минут. Результаты определений представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Количественное электролитическое выделение железа из серновиннокислых растворов на никелированном платиновом катоде.

Взято железа 103,4 мг; $t = 36$ С; время электролиза 30 минут

Осаждено железа		рН		Качество осадка
мГ	%	До электролиза	После электролиза	
103,0	99,6	5,60	4,20	Ровный, плотный, блестящий
103,0	99,6	5,60	4,20	Ровный, плотный, блестящий
103,4	100,0	5,60	3,80	Ровный, плотный, блестящий
102,9	99,5	5,60	3,75	Ровный, плотный, блестящий
103,2	99,8	5,60	3,70	Ровный, плотный, блестящий

Если в растворе вместе с ионами железа присутствуют ионы кобальта и никеля, то при электролизе происходит совместное выделение всех металлов вследствие близости их потенциалов.

Если же вместе с ионами металлов группы железа в растворе присутствуют еще и ионы меди, то в начале электролизом на платиновом катоде осаждают медь по заранее разработанной нами методике [5] при рН 1- 1,7, и температуре 36-38 градусов и $E = -0,20В$, медь выделяется в этих условиях полностью в течение 20 минут. Затем раствор нейтрализуют до рН 5,4-5,7 разбавленным раствором аммиака и на покрытом медью катоде выделяются кобальт, ни-

кель и железо. При потенциале $-1,00\text{В}$ (напряжение $V=3\text{В}$) выделяется кобальт, через 10 минут потенциал изменяют до $-1,05\text{В}$ (напряжение $V=3,7\text{В}$), при этом выделяются остатки кобальта и никель, еще через 20 минут потенциал доводят до $-1,10\text{В}$ и ведут электролиз железа. К концу электролиза напряжение падает до $3,2\text{В}$.

Таким образом, электролиз можно вести, контролируя только напряжение, что дает возможность проводить работу в любой заводской лаборатории.

Метод был испытан нами при анализе бронзы марки БрАЖМц 10-3-1,5. Образцы бронзы растворяли в смеси концентрированной азотной и серной кислот, затем растворы упаривали до полного удаления NO_2 и начала выделения паров SO_3 . Далее растворы переносили в мерные колбы, разбавляли дистиллированной водой, доводили рН до 1,4-1,7 разбавленным раствором HCl , доводили водой до метки, брали соответствующие аликвоты и при $t=36-38\text{С}$ и $E=-0,20\text{В}$ в течение 20 минут выделяли медь. После выделения меди растворы нейтрализовали до рН 5,-5,7, катод покрывали никелем из раствора для никелирования, промывали, высушивали его, взвешивали и на нем осаждали железо, как указано выше и после высушивания взвешивали. Относительная погрешность определения железа не превышает 1,6-1,8%. Данный метод может быть использован не только для выделения и определения железа, а также меди, кобальта и никеля в различных природных и технических объектах, но и для их отделения от микроколичеств различных редких и рассеянных элементов для точного определения содержания последних в различных сплавах и производственных образцах. В частности метод был применен для определения титана и ниобия в титаномагнитных сплавах марки ЮНДК-35Т5. Результаты анализа вполне удовлетворительные.

Время полного анализа не превышает 2,5-3 часа, тогда как в заводских условиях для этого по ГОСТ требуется 2-3 дня.

Литература:

1. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. Металлургиздат. М.1963. С.368.
2. Османов Х.А, Казаренко Л.В. Характеристики металлов группы железа в аммиачных виннокислых растворах и условия электролиза железа. Межвузовский сборник научных трудов. Изд-во РГУ. г. Ростов-на-Дону. 1970. С.45-47.
3. Османов Х.А. Электролитическое осаждение железа на твердых электродах. Актуальные проблемы современной науки. Изд-во ДГПИ. г. Махачкала. 1982. С. 82-83.
4. Османов Х.А., Алиев И.А. Роль структуры катода при электролизе железа. Актуальные проблемы химико-педагогического и химического образования. Мат. Всеросс. науч.- практ. конф.. Санкт-Петербург: РГПУ. 2001. С.216.
5. Османов Х.А. Кинетика электродных процессов при электроосаждении железа на никелированном платиновом катоде. Мат. юбилейной науч.- конф. посвященной 30-летию ДГПИ. 1975. С.57.

ОСОБЕННОСТИ ФИЛЬТРАЦИИ ПАРАФИНИСТЫХ НЕФТЕЙ ПРИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ВЫТЕСНЕНИИ НЕФТИ ВОДОЙ

С.А. Ахмедов, З.Х. Ахмедова, А.А. Муртузалиева

Дагестанский государственный университет

E-mail: ahmedovsa@mail.ru

Нефти различных месторождений содержат значительное количество парафина, смол и асфальтенов. При вытеснении нефти холодной водой в многослойном пласте с различной проницаемостью пропластков при температуре ниже 40⁰ С парафин начинает кристаллизоваться, что приводит к закупорке паровых каналов. Исследования подтверждают, что разработка месторождений парафинистых высоковязных нефтей с поддержанием пластового давления путем нагнетания холодной воды должны проектироваться на основе теории изотермической фильтрации.

Ключевые слова: нефть, парафин, разработка, вода, давление, кристаллизация.

Oils from different oil fields contain significant amounts of paraffin, and asphaltenes. When oil is displaced with cold water in a layered reservoir with different permeability layers at temperatures below 40 degrees paraffin begins to crystallize, which leads to blockage of the steam channels. Studies confirm that development of deposits of paraffin vysokovoltnyh oils with reservoir pressure maintenance by injection of cold water should be designed based on the theory of isothermal filtration.

Keywords: oil, paraffin, development, water, pressure, crystallization.

Нефти различных месторождений содержат значительное количество парафина, смол и асфальтенов. Нефтянные залежи, содержащие парафинистые и акцизно-смолистые компоненты (от 10 % и выше), характеризуются быстрым обводнением, снижением дебитов нефти и сравнительно низкими коэффициентами охвата пластов при вытеснении нефти водой. В пластовых условиях при температуре 62⁰-65⁰С парафин находится в растворенном состоянии, но при температуре ниже пластовой начинает кристаллизовываться, что приводит к его осаждению и закупорке поровых каналов, соответственно и к уменьшению проницаемости.

Явление кристаллизации или закупорки поровых каналов подтверждено и экспериментальными работами.

В.П. Троновым исследованы пробы 60 скважин Ромашинского месторождения и рассмотрен состав твердой фазы из 10⁴ кристаллов. Обычно кристаллы равномерно распределяются по объему нефти, их размеры и долевое содержание приведено в таблице.

Нефть месторождения	Содержание парафина, %	Пластовая температура, °С	Температура насыщения, °С
Узень	до 26	59 – 65	59 – 65
Битков	10 – 15	48 – 52	42 – 45
Бавлы (девон)	3 – 4	35 – 40	28
Ромашкино (девон)	4,5	35 – 38	18 – 22
Жетыбай	до 23	80 – 100	52 – 57
Долина	7 – 10	50 – 85	35
Луквинское	7 – 10	38 – 39	35 – 36
Ромашкино (угленосная свита)	4,4	20	14

Средний размер частиц, мкм Доля кристаллов, %	1 - 3	3 - 7	7 - 20	20 - 50	> 50
	69	20	5	2,5	3,5

Для слабопроницаемых пластов ($0,1 \text{ мкм}^2$ и ниже), когда диаметры поровых каналов составляют около 10 мкм, оседание парафина при снижении пластовой температуры насыщения, может привести к закупорке поровых каналов и прекращению фильтрации. Закон Дарси $\vec{V} = -(k/\mu)\text{grad } p$, где k – проницаемость пористой среды; μ – динамическая вязкость, справедлив, когда фильтруется однородная жидкость, по которой скорость фильтрации жидкости в пористой среде пропорциональна перепаду давления и обратно пропорциональна вязкости. Содержание в нефти парафина и асфальто-смолистых веществ усиливает ее структурно-механические свойства и приводит к нарушению закона Дарси. Пластовая нефть месторождений Узень, Ромашкино, Арланское при понижении температуры приобретают структурно-механические свойства. Чтобы исследовать проявление структурно-механических свойств при движении жидкости в пористой среде, необходимо прежде всего установить вид закона фильтрации неньютоновской жидкости. Из-за большого разнообразия аномальных жидкостей единого ответа на этот вопрос не существует.

Пластовые нефти Ромашкинского месторождения при снижении пластовой температуры ниже 24°C также приобретают структурно-механические свойства вследствие наличия парафина. Закон Дарси принимает вид

$$\vec{V} = 0, \text{ при } |\vec{\nabla} p| \leq G_0 \quad (1)$$

$$\vec{V} = -\left(\frac{k}{\mu}\right) \left(1 - G_0 / |\vec{\nabla} p|\right) \vec{\nabla} p, \text{ при } |\vec{\nabla} p| > G_0$$

По порядку величин предельный градиент G_0 составляет τ_0 / d или τ_0 / \sqrt{k} ; τ_0 – предельное напряжение сдвига жидкости; d – средний размер пор (капилляра), пропорциональный \sqrt{k} . При множестве капиллярных каналов различных форм и диаметров начальный градиент сдвига определяется эффективным радиусом наиболее крупной поры.

Начальный градиент давления сдвига связан с характеристиками пласта. Поэтому его определение важно проводить непосредственно на месторождении на основе промысловых исследований, учитывающих реальные литологические условия.

При проектировании разработки нефтяных месторождений обычно используют различные физико-гидродинамические модели. Совершенствование и создание высокоэффективных технологий добычи нефти требует глубокого анализа сложных механизмов внутрипластовых процессов. Исследования подтверждают, что разработка месторождений высоковязких и парафинистых нефтей с поддержанием пластового давления путем нагнетания холодной воды должны проектироваться на основе теории неизотермической фильтрации [1].

Лабораторные и промысловые опыты показали перспективность воздействия на нефтяные пласты термических методов, такие как создание в пластах подвижного очага горения нефти, а также нагнетание горячей воды или пара в эксплуатационные скважины.

С появлением современных компьютерных технологий оказалось возможным прогнозировать в условиях площадного заводнения результаты термического воздействия на нефтяные пласты при нагнетании в них больших масс воды с температурой, отличной от пластовой температуры. От температуры зависят физические и фильтрационные свойства пластовых жидкостей и коллекторов, совместное движение и вытеснение в пористой среде одного флюида другим. Термодинамические условия влияют на текущую добычу нефти и конечную нефтеотдачу. При термозаводнении пластов температурные условия в коллекторах формируются в основном в процессе теплообмена между нагнетаемой жидкостью и коллектором с прилегающими горными породами. Они зависят от состава, плотности, пористости, насыщенности нефтью, водой, газом и от других физических параметров. Теплопередача в пластах складывается из теплопроводности через твердый пористый скелет, теплопроводности и конвекции через поры, а также излучения тепла между стенками пор.

Для того, чтобы расчеты температурных полей и нефтеотдачи в неизотермических условиях фильтрации могли проводиться при проектировании систем разработки нефтяных месторождений, необходимо располагать методикой, допускающей многовариантный счет на ЭВМ с достаточно высокой точностью.

Задача расчета температурного поля при нагнетании в пласт теплоносителя неотделима от задачи определения поля нефтенасыщенности. При использовании конечно-разностных алгоритмов счёта требование высокой точности определения поля насыщенности приводит к необходимости работать с малыми шагами по времени. Это объясняется необходимостью тщательной обработки методических вопросов возникающих при расчетах полей температуры и нефтенасыщенности особенно в многослойных пластах. При рассмотрении температурного поля пласта конечной мощности необходимо учитывать теплообмен между пластом и окружающими пласт породами.

Литература:

1. Ахмедов С.А., Ахмедова З.Х., Ахмедова Х.Г. Влияние слоистой неоднородности пласта на показатели разработки при неизотермическом вытеснении парафинистой нефти водой. // Вестник Астраханского государственного технического университета. №1, 2016, с.18-21.

УДК 543.253

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИИ НА ПРОЦЕССЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВИСМУТА(III)

А.Г. Магомедов, Х.А. Османов, П.Р. Абакаргаджиева, М.К. Муртазалиева

Дагестанский государственный педагогический университет

E-mail: anvar - magomedov 07@ mail.ru

Исследования показали существенное влияние адсорбционных ограничений на процессы восстановления висмута, при этом происходит адсорбционное накопление соединений висмута на ртутном электроде с диантипирилметаном, приводящее к существенному увеличению катодных пиков, используемых в аналитических целях.

Studies have shown a significant influence on the adsorption restrictions bismuth recovery processes, thus there is an adsorption accumulation of bismuth compounds on a mercury electrode with diantipirilmethan, leading to a substantial increase in cathodic peaks used for analytical purposes.

Ключевые слова: Процесс, электрод, адсорбция, висмут, диантипирилметан, этанол, хлороформ.

Keywords: Process, electrode, adsorption, bismuth, diantipirilmethan, ethanol, chloroform.

Количественному исследованию процессов восстановления висмута полярографическими методами препятствуют значительные адсорбционные ограничения [1]. Неприемлемы и спектрофотометрические измерения, так как спектры поглощения изучаемого соединения лежат в ультрафиолетовой области, можно лишь качественно охарактеризовать состояние висмута (III) в изучаемой системе.

Состояние экстрагирующихся соединений в слое органического растворителя рассматривается Живописцевым В.П. [2]. Он установил, что при высокой концентрации соли, диантипирилметан – хлор (ДНCl) в хлороформе, возникают ионные агрегаты смешанного характера типа $ДН^+ - Cl^- - ДН^+BiCl_4^-$. Таким образом, в органическом слое, присутствуют не только ионные пары, но и более сложные образования – триплеты, квадриплеты и т.д.

Данные электропроводности изучаемых растворов показывают, что введение в хлороформ простой соли реагента (ДАМ) изменяет состояние самого растворителя. Это изменение связано с довольно значительным повышением диэлектрической проницаемости среды. ДНВiCl_4 растворяется в смешанном растворителе – $\text{CHCl}_3 + \text{ДНCl}$ – имеющем более высокую по сравнению с хлороформом диэлектрическую проницаемость.

Введение органической компоненты с заметными диэлектрическими свойствами (этанола), не приводит к диссоциативному распаду комплекса. Вероятно, разрушаются только ионные агрегаты высшего порядка, а диссоциация соли ДНВiCl_4 подавлена.

В связи с этим можно предположить, что в наших условиях в присутствии избытка диантипирилметана висмут (III) находится в виде сольватированной молекулами реагента и растворителя соли, ДНВiCl_4 диссоциация которой подавлена.

Как показано нами ранее [3], на основе диагностических критериев установлена адсорбционная и адсорбционно-диффузионная природа стадии, определяющей кинетику разряда. С помощью электрокапиллярных измерений мы подтвердили роль адсорбции в процессе восстановления. Методом кулонометрии определено число электронов, участвующих в электрохимической стадии. Все эти результаты в совокупности с данными о состоянии висмута в исследуемых растворах позволяет предложить возможную схему электродных процессов восстановления соединений висмута с диантипирилметаном в экстрактах.

Комплекс ДНВiCl_4 образуется в двойном электрическом слое вследствие электростатического взаимодействия ViCl_4^- с более сильно адсорбирующимися катионами ДН^+ . Величина тока восстановления аниона $[\text{ViCl}_4]^-$ на положительно заряженной поверхности ртути в присутствии ДН^+ возрастает. Это явление указывает на облегчение разряда аниона вследствие, вероятно, образования катионных мостиков [4,5]. Роль ДН^+ как катионных мостиков не сводится только к электростатическим факторам. В работе [6] высказано предположение об изменении механизма разряда при переносе электронов, по мостикам лиганд. Хотя ускоряющее действие адсорбированных катионов на реакции разрядов анионов известно в электрохимии сравнительно давно, но этот факт не использовался для аналитических целей. Между тем, экзальтацию пикового тока можно использовать для повышения чувствительности определения. Авторы [7], рассматривая роль мостиковых лиганд, облегчающего разряд (константа скорости электродного процесса увеличивается на несколько порядков) обнаружили «эффект анион - индуцированной адсорбции» (комплексная частица адсорбируется на электроде, покрытом адсорбированными анионами, которые играют роль мостикового лиганда). Экзальтацию пикового тока сурьмы в присутствии катионов диантипирилметана классифицируют как «эффект катион - индуцированной адсорбции».

Предполагается, что это явление носит широкий характер. В пользу этого говорят и наши исследования в процессе электролиза висмута в присутствии катионов диантипирилметана. В наших исследованиях, увеличение пикового

тока висмута в присутствии диантипирилметана наблюдается в смесях этанола не только с хлороформом, но и другими растворителями (дихлорэтан, толуол, диэтиловый эфир, диметилсульфоксид, циклогексанон, четыреххлористый углерод, бутилацетат и др. растворители, всего 23 растворителя).

Возрастание пикового тока происходит и при введении в солянокислые спиртовые растворы висмута (III) катионных красителей (кристаллический зеленый, бриллиантовый зеленый и т. д.), образующих с BiCl_4^- комплексы типы ионных ассоциатов.

Наши исследования позволяют сделать заключение о происходящих в растворе и на электроде процессах. По рассмотренным критериям можно предположить протекание в исследуемых нами растворах реакций комплексообразования, сопряженных с переносом электронов. Основной особенностью электрохимической стадии в аналитическом плане является адсорбция деполяризатора на поверхности электрода.

Адсорбционное накопление висмута увеличивает ее концентрацию в приэлектродном слое и на поверхности ртути, что приводит к возрастанию пикового тока. Благодаря адсорбционному накоплению вещества мы достигли высокой, чувствительности определений.

Литература:

1. Торопова В.Ф. Полярография комплексных соединений. В сб.: электрохимические методы анализа материалов. М.: Металлургия, 1972, с.70-82
2. Живописцев В.П. Производные антипирина как аналитические реагенты. Диссертация доктора химических наук, г. Пермь, 1965.
3. Магомедов А.Г., Багдасаров К.Н., Игнатенко Е.Г. Экстракционно вольтамперометрическое определение висмута с применением диантипирилметана (ДАМ). Сб.: Шестая научная сессия Ростовского университета совместно с СКНЦ, г. Ростов – на - Дону, 1985.
4. Левин А.Ч. Теоретические основы электрохимии. М.: Металлургия, 1972, с. 370 – 373.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1984.
6. Игнатенко Е.Л. Экстракционно – осциллополярографическое определение сурьмы с использованием диантипирилметана. Диссертация канд. хим. наук. Ростов – на – Дону, 1980.
7. Ватаман И.И., Мерян В.Т., Пинтилий Б.Ф., Чеботарь М.Г. Борищак О.А., Врублевская Т.Я. О роли J^- , SCN^- - ионов, $2,2'$ – дипиридила и уротропина в повышении чувствительности осциллополярографического определения ряда металлов. – В кн.: О повышении чувствительности полярографических методов, г. Кишинев, 1976, с.6-12.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ИНДАЗОЛА МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

¹Е.А. Курбатова, ¹Т.П. Кустова, ²Г.Л. Лисихин

¹Ивановский государственный университет

² Экспертно-криминалистический центр УМВД России по Ивановской обл. г. Иваново

E-mail: ya.katrynka@yandex.ru

Проведен хромато-масс-спектрометрический анализ объекта, представляющего собой новое наркотическое и психотропное средство класса синтетических каннабиноидов. Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа свидетельствуют о том, что данное вещество относится к фторпроизводным индазола. Выполнен первичный анализ путей фрагментации объекта.

Ключевые слова: хромато-масс-спектрометрический анализ, производные индазола, синтетические каннабиноиды.

Chromatography-mass spectrometry analysis of the object, which is a new narcotic and psychotropic drugs class of synthetic cannabinoids, was conducted. The results of gas chromatography-mass spectrometry analysis indicate that the substance belongs to fluoroderivative indazole. Primary analysis of the ways of fragmentation of the object was completed.

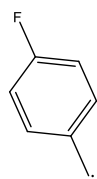
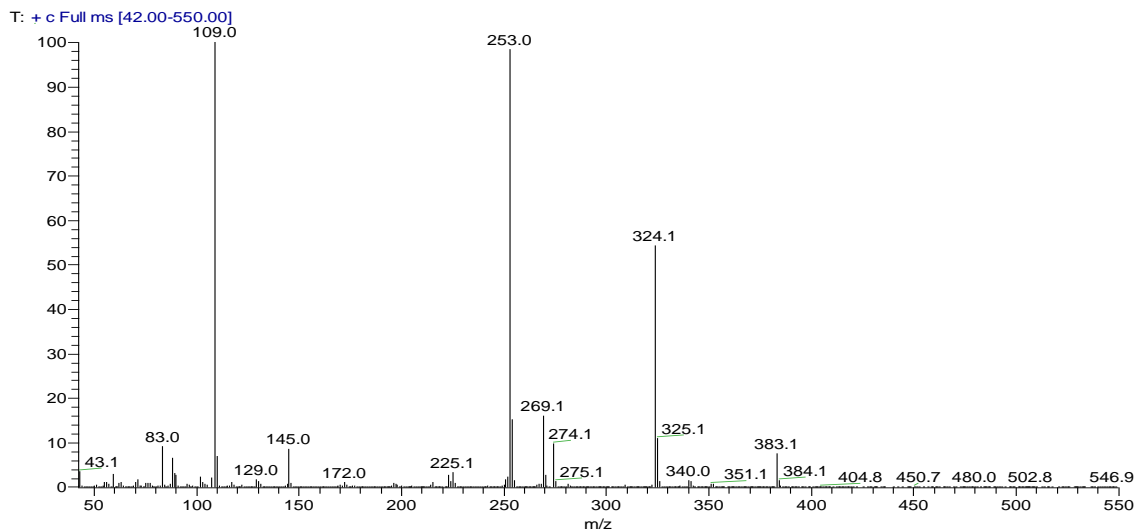
Keywords: gas chromatography-mass spectrometry analysis, derivatives of indazole, synthetic cannabinoids.

Индазолы – гетероциклические соединения, близкие по строению индолу. В природе производные индазола встречаются очень редко, но химики-синтетики проявляют к ним повышенный интерес, так как эти вещества обладают многообразной биологической активностью.

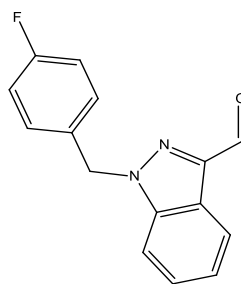
В данной работе производные индазола рассматриваются как объекты криминалистической экспертизы, входящие в состав новых наркотических средств и психотропных веществ [1]. Для идентификации наркотических соединений, в том числе каннабиноидов, в состав которых входят производные индазола, используется множество различных физико-химических методов. Основным подтверждающим и наиболее перспективным методом анализа является газожидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектором, то есть метод хромато-масс-спектрометрии (ХМС) [2,3].

Работа осуществлялась в Экспертно-криминалистическом центре УМВД России по Ивановской области. Определение соединений проводили на масс-спектрометрической системе Хроматэк DSQ-II с использованием газового хроматографа фирмы “Кристалл 5000.2» (Йошкар-Ола). Методика: отбор проб от

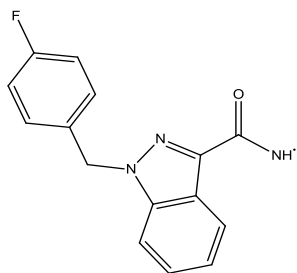
объекта исследования; пробоподготовка; визуальное, микроскопическое и анатомо-морфологическое исследование; исследование образцов методом ХМС; получение спектров и оценка результатов. На рисунке 1 представлен масс-спектр одного из изученных фторпроизводных индазола и приведены возможные пути фрагментации этой молекулы в ходе эксперимента.



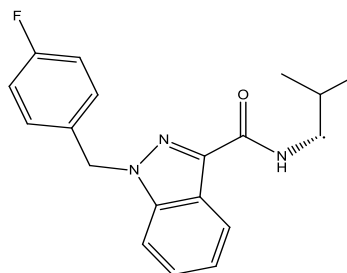
109,05



253,08



268,09



324,15

Рисунок 1 - Масс-спектр 2-метил-(1-(4-фторбензил)-1H-индазол-3-карбоксамидо)-3-метилбутаноата (ММВ(N)-BZ-F) (t = 13,32 мин) и структурные формулы возможных ионов, образующихся при фрагментации молекулы в ходе эксперимента

Литература:

1. Сыромятников С.В., Сарычев И.И. Производные наркотических средств и психотропных веществ // Наркоконтроль. 2011. № 2. С. 21 – 25.

2. Физико-химические методы анализа/ Учебное пособие/ Хроматографические методы анализа [Электронный ресурс] Режим доступа: http://www.chem-astu.ru/chair/study/PCMA/r3_1.htm.

3. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. Методическое пособие для специального курса. М.: изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова, 2007. 109 с.

УДК 544.723.23+004.942

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И АЛЮМОСИЛИКАТОВ ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ОБР-1

Т.В. Алыкова, Н.В. Утюбаева, Н.В. Золотарева, А.Е. Кудряшова

Астраханский государственный университет

E-mail: t.alykova@mail.ru

Проведено квантово-химическое моделирование процессов адсорбции ионов металлов на поверхности кремнезема и алюмосиликатов, входящих в состав сорбентов из отходов буровых работ. Вычислены энергии образования адсорбционных комплексов в системе «сорбент – сорбат». Установлено, что катионы, имеющие свободные d-орбитали, образуют прочные комплексы с замкнутой структурой алюмосиликатов при наличии на поверхности кислорода силанольных, силоксановых и мостиковых групп.

Ключевые слова: катионы металлов, кластерные модели сорбентов, отходы буровых работ «ОБР-1», адсорбционные комплексы, энергии адсорбции, квантово-химические методы HF/3-21G, B3LYP/DZP.

Adsorption processes of metal ions on the surface of silica and aluminum silicates included into the sorbents from wastes of the drilling were modeled and studied by methods of quantum chemistry. Energies formation of the adsorption complexes in the system «sorbent – sorbate» were calculated. The cations with a free d-orbitals form strong complexes with the closed structure aluminum silicates in the presence of oxygen on the surface Si–OH, Si–O–Si and bridging groups.

Keywords: metal cations, cluster model sorbents, petroleum drilling waste «PDW-1», adsorption complexes, adsorption energy, quantum-chemical methods of HF/3-21G, B3LYP/DZP.

В настоящее время задача, связанная с прогнозированием возможностей формирования адсорбционных комплексов в системе «сорбент – сорбат» достаточно успешно решается с использованием надежных фундаментальных положений квантовой теории [1]. В данной работе представлены результаты квантово-химического исследования адсорбции ионов металлов (K^+ , Rb^+ , Cs^+ ,

Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, MoO₄²⁻) на поверхности моделей кремнезема и алюмосиликатов. Расчеты выполнены в программе GAMESS [2], визуализация структур и адсорбционных комплексов осуществлена в программе Mercury [3].

Природные неорганические сорбенты на основе отходов буровых работ «ОБР-1» [4] представляют собой сложные гетерогенные системы, в которых имеются относительно обособленные островки SiO₂, Al₂O₃, H₂O с незначительным включением Fe₂O₃, CaCO₃, CaSO₄ и других солей. Кластер такого сорбента необычайно сложен, можно только ориентировочно создать его наиболее вероятную модель. На рис. 1 приведены кластерные модели активных центров гидратированной поверхности кремнезема и алюмосиликатов.

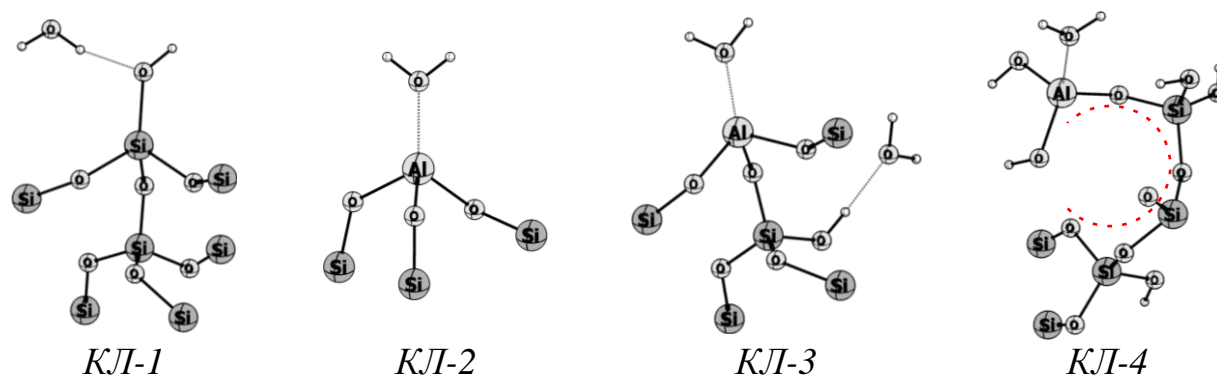


Рисунок 1 - Кластерные модели сорбентов

На начальном этапе моделирования конфигурации систем в рамках ССП Хартри-Фока использовали базис 3-21G, это позволило значительно сократить время расчетов и вычислить энергии образования адсорбционных комплексов (ΔE , кДж/моль). Надежность результатов контролировали использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP с включением поляризирующих функций базисного набора DZP, что позволило скорректировать геометрию образующихся комплексов, рассчитать энергии граничных молекулярных орбиталей и улучшить описание распределения электронной плотности [5].

В табл. 1 представлены результаты теоретических и экспериментальных энергий адсорбции катионов на поверхности сорбентов. Значения, указанные в таблице курсивом, получены методом B3LYP/DZP.

Таблица 1 - Энергии адсорбции катионов, полученные в результате квантово-химических расчетов $\Delta E_{\text{расч}}$ и эксперимента $\Delta E_{\text{эксп}}$. (кДж/моль)

Сорбат	$-\Delta E_{\text{расч}}$				$-\Delta E_{\text{эксп}}$	Сорбент	$-\Delta E_{\text{расч}}$				$-\Delta E_{\text{эксп}}$
	КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3	КЛ-4			КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3	КЛ-4	
K ⁺	6,50	6,50	6,70	12,50	12,10	Zn ²⁺	10,50	10,50	10,50	13,50	12,90
Rb ⁺	7,10	7,10	7,30	17,50	16,10	Cd ²⁺	8,50	8,50	8,50	12,50	11,01
Cs ⁺	9,10	8,50	9,50	21,50	20,50	Pb ²⁺	9,10	10,50	10,80	14,30	13,87
Ca ²⁺	7,50	7,50	7,50	8,30	8,10	Hg ²⁺	12,80	12,80	12,90	14,20	13,36
Sr ²⁺	7,20	7,20	7,20	8,10	8,00	Cr ³⁺	10,50	10,50	11,10	13,50	12,41
Ba ²⁺	6,20	6,30	6,30	7,20	6,30	Mn ²⁺	8,50	9,50	9,10	10,70	10,27
Fe ³⁺	8,50	9,50	8,50	11,50	11,00	MoO ₄ ²⁻	10,50	10,50	10,10	12,50	11,23

Как видно из результатов, приведенных в табл. 1, экспериментальные энергии сорбции катионов, имеющих вакантные d-орбитали, близки к теоретически рассчитанным величинам энергии сорбции этих катионов на кластере 4. Доказательством тому, что именно такая конфигурация кластера наиболее вероятна, служит и то, что сорбент ОБР-1 избирательно сорбирует K⁺, Rb⁺ и Cs⁺ из растворов, в котором самое различное соотношение ионов (например 1:10000) – K⁺:Na⁺, или Rb⁺:Na⁺, или Cs⁺:Na⁺.

Таким образом, катионы, имеющие свободные d-орбитали, образуют прочные адсорбционные комплексы только с алюмосиликатами. Такой процесс аналогичен механизму сорбции органических соединений, содержащих в своей структуре азот. Сорбция катионов связана с участием в сорбционном процессе акцепторов электронных пар – катионов, имеющих вакантные d-орбитали, и доноров электронных пар – кислорода силанольных, силоксановых и мостиковых групп кластерных моделей сорбента ОБР-1. Адсорбция рассмотренных ионов металлов сопровождается образованием различных видов связей – на поверхности кремнезема, преимущественно, формируются системы за счет водородных и Ван-дер-Ваальсовых связей, а на поверхности алюмосиликатов проявляются слабые ионные силы взаимодействия.

В данной работе удалось получить лишь небольшой по объему и надежности теоретический материал. В перспективе планируется исследовать адсорбцию катионов с гидратированными оболочками на поверхности выбранных моделей сорбентов и осуществить квантово-химический расчет их ИК спектров.

Литература:

1. J. Rouquerol, F. Rouquerol, Ph. Llewellyn et al. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications / imprint Academic Press – 2014, p. 646. <http://store.elsevier.com/Adsorption-by-Powders-and-Porous-Solids/Jean-Rouquerol/isbn-9780080970356/>
2. <http://www.msg.ameslab.gov/games/download.html>
3. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/Community/csd-community/freemercury/>
4. Способ получения сорбента для очистки воды. Патент РФ №2421277 Алыков Н.М., Алыков А.Е., Алыкова А.Е., Утюбаева Н.В. и др. МПК B01J

20/013, В01120/30. Заявл. 11.01.2010. Опубл. 20.06.2011. Бюл. №17.

5. Барановский В.И. Квантовая механика и квантовая химия: учеб. Пособие для студ. высш. учеб. заведений / В.И. Барановский. – М.: Издательский центр «Академия», 2008. – 384 с.

УДК 541.183+544.723.23+004.942

**СТРУКТУРНО-АДСОРБЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛОВ С АКТИВНЫМИ
ЦЕНТРАМИ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И
АЛЮМОСИЛИКАТОВ ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ОБР-1**

Н.В. Утюбаева, Н.В. Золотарева, Т.В. Алыкова

Астраханский государственный университет

E-mail: nikulshina-1976@mail.ru

Представлены результаты эксперимента и структурно-адсорбционного моделирования процесса взаимодействия фенола и его производных с активными центрами кластеров кремнезема и алюмосиликатов, входящих в состав сорбентов из отходов буровых работ. Получены энергии образования адсорбционных комплексов и оптимальные расстояния между активными центрами в системе «модель кластера – сорбат». Установлено, что адсорбция фенолов протекает за счет образования водородных связей между гидроксильными группами сорбатов и смоделированных кластеров. Полученные значения энергий адсорбции соответствуют образованию слабых водородных связей, близких к Ван-дер-Ваальсовым силам взаимодействия.

Ключевые слова: адсорбция фенола и его производных, кластерные модели сорбентов, отходы буровых работ «ОБР-1», адсорбционные комплексы, квантово-химические методы RHF/PM3, RHF/6-311+G^{**}, энергия адсорбции, парциальные заряды на атомах.

The experimental results and the structurally-adsorptive of the modeling of interaction of the phenol and its derivatives with the active centers of the silica and aluminosilicates which included into composition sorbents from wastes drilling activities were presented. The energies of formation of adsorption complexes and the optimal distances between active centers in the system «the model of cluster – sorbate» have been received. It was found that adsorption of the phenols proceeds due to formation of hydrogen bonds between the hydroxyl groups of the sorbates and simulated clusters. The values of the adsorption energies correspond to formation weak of hydrogen bonds that are close to the van der Waals forces of interaction which were obtained.

Keywords: adsorption of phenol and its derivatives, cluster models of the sorbents, petroleum drilling waste «PDW-1», adsorption complexes, the methods of

quantum chemistry RHF/PM3, RHF/6-311+G^{**}, adsorption energy, partial charges on atoms.

Природные неорганические сорбенты на основе отходов буровых работ «ОБР-1» обладают достаточной пористостью и способны ориентировать на поверхности объемные ароматические соединения, такие как фенол и его производные. В данной работе представлены результаты эксперимента и структурно-адсорбционного моделирования процесса взаимодействия фенола и его производных с активными центрами кластеров кремнезема и алюмосиликатов, входящих в состав сорбента «ОБР-1».

В качестве кластеров, моделирующих активные центры поверхности кремнезема и алюмосиликатов, выбраны структуры [1, 2], имитирующие кристаллические псевдоячейки (рис. 1).

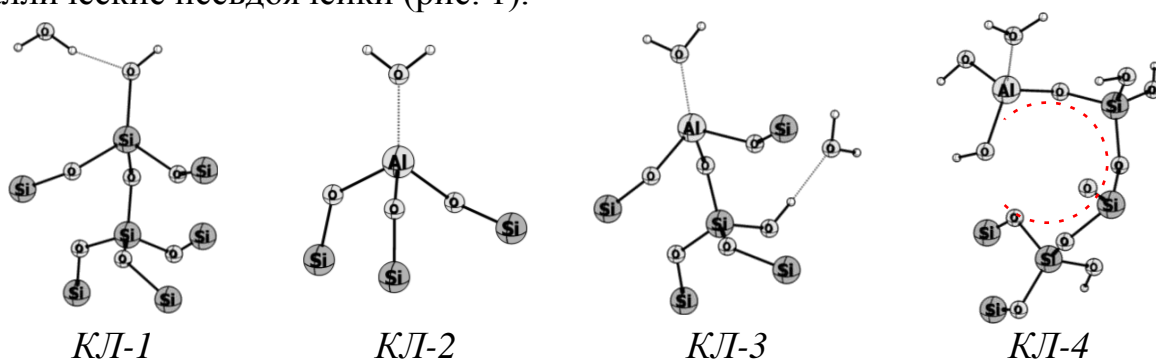


Рисунок 1 - Кластерные модели сорбентов

Расчеты геометрических, зарядовых и энергетических характеристик выполнены с использованием программы GAMESS [3], визуализация структур и адсорбционных комплексов проведена в программе ChemCraft [4].

На этапе моделирования конфигурации систем в рамках ограниченного ССП Хартри-Фока использовали полуэмпирический PM3 метод. Для корректировки геометрии образующихся адсорбционных комплексов, вычисления энергии образования и парциальных зарядов на атомах использовали ССП Хартри-Фока с включением трехэкспоненциального базиса 6-311+G^{**}.

Тепловые эффекты формирования предполагаемых адсорбционных комплексов ($\Delta E_{\text{расч}}$, кДж/моль) рассчитывали как разность между полной энергией образовавшегося комплекса и суммой полных энергий модели сорбента и молекулы сорбата. Необходимо заметить, что для наиболее выгодного положения энергия адсорбции будет наименьшей.

Как показывают расчеты, производные бензола (фенол и хлорбензол) могут адсорбироваться на Al-центре как путем образования π -комплекса, так и через функциональные группы. Во втором случае адсорбция является двухточечной и протекает на кислотно-основной поверхностной паре =Al–O. Заметим, что при двухточечной адсорбции атом O фенола стремится занять 4-е координационное положение атома Al, а с основным центром поверхности может вза-

имодействовать как водород ОН-группы, так и водород при углероде в орто-положении.

В табл. 1 приведены результаты сравнения экспериментальных ($\Delta E_{\text{эксп}}$) и теоретических ($\Delta E_{\text{расч}}$) энергий адсорбции фенола и его производных при моделировании взаимодействий на вышеупомянутых кластерах. Значения получены с использованием метода RHF/6-311+G**.

Таблица 1 - Энергии адсорбции фенола и его производных (кДж/моль)

Сорбат	- $\Delta E_{\text{расч}}$				- $\Delta E_{\text{эксп}}$
	КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3	КЛ-4	
Фенол	12,50	15,10	15,10	13,20	15,06
2,4-Дихлорфенол	7,50	10,50	13,50	10,10	13,64
2-Нитрофенол	7,50	10,50	12,00	14,10	11,56
4-Нитрофенол	6,50	10,50	13,00	15,10	11,58
2,4-Динитрофенол	7,80	10,50	14,50	16,00	13,71
2-Хлор-4-нитрофенол	9,50	10,50	12,50	14,50	11,98

Как видно из результатов, представленных в табл. 1, экспериментальные энергии сорбции фенолов близки к теоретически рассчитанным величинам энергии сорбции этих веществ на кластерах 2 и 3. Это позволяет считать, что сорбция фенолов протекает за счет образования водородных связей между гидроксильными группами сорбатов и кластеров (рис. 2).

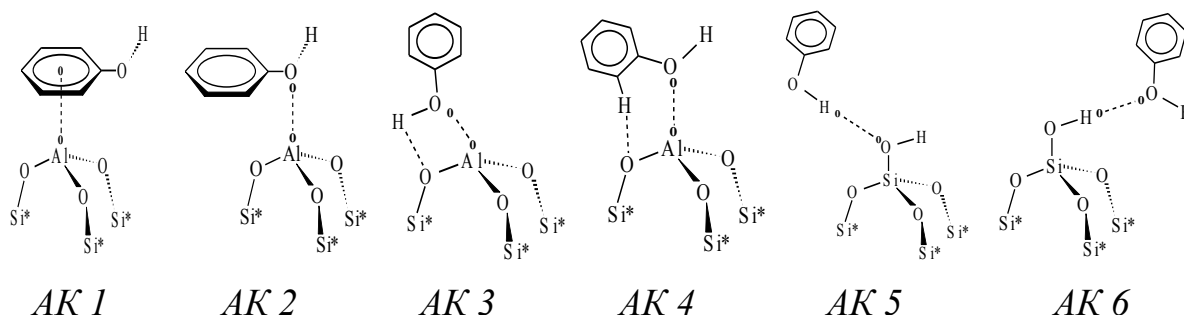


Рисунок 2 - Структурно-адсорбционные модели на примере взаимодействия фенола с поверхностью КЛ-1 и КЛ-2

Порядок полученных значений энергии адсорбции (ΔE) свидетельствует об образовании слабых водородных связей, близких к Ван-дер-Ваальсовым силам взаимодействия. При этом наблюдается удовлетворительное согласие между расчетными и экспериментальными значениями ΔE . О том, что образуются непрочные адсорбционные комплексы, можно судить по тому, что все исследуемые вещества элюируются с сорбента «ОБР-1» различными органическими растворителями, такими как, спирт, ацетон, диоксан, а также водными растворами кислот и щелочей.

Литература:

1. Алыкова Т.В., Алыков Н.М., Пащенко К.П., Воронин Н.И., Алыков Н.Н. Моделирование механизмов адсорбции ряда органических веществ на

алюмосиликатах // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2003. Т.46. №6. С. 31-34.

2. Казанцева (Золотарева) Н.В., Головацкая Л.И., Алыков Н.М. Квантово-химическое кластерное моделирование адсорбции фенола на поверхности алюмосиликатов // Экологические системы и приборы. 2005. № 9. С. 27–29.

3. Интернет-ресурс: <http://www.msg.ameslab.gov/games/download.html>

4. Интернет-ресурс: <http://www.chemcraftprog.com/download.html>

УДК 541.183+544.723.23+004.942

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И АЛЮМОСИЛИКАТОВ ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ СОРБЕНТА ОБР-1

Н.В. Утюбаева, Н.В. Золотарева, Т.В. Алыкова

Астраханский государственный университет

E-mail: nikulshina-1976@mail.ru

Проведено квантово-химическое моделирование процессов адсорбции ионов металлов на поверхности кремнезема и алюмосиликатов, входящих в состав сорбентов из отходов буровых работ. Вычислены энергии образования адсорбционных комплексов в системе «сорбент – сорбат». Установлено, что катионы, имеющие свободные d-орбитали, образуют прочные комплексы с замкнутой структурой алюмосиликатов при наличии на поверхности кислорода силанольных, силоксановых и мостиковых групп.

Ключевые слова: катионы металлов, кластерные модели сорбентов, отходы буровых работ «ОБР-1», адсорбционные комплексы, энергии адсорбции, квантово-химические методы HF/3-21G, B3LYP/DZP.

Adsorption processes of metal ions on the surface of silica and aluminum silicates included into the sorbents from wastes of the drilling were modeled and studied by methods of quantum chemistry. Energies formation of the adsorption complexes in the system «sorbent – sorbate» were calculated. The cations with a free d-orbitals form strong complexes with the closed structure aluminum silicates in the presence of oxygen on the surface Si–OH, Si–O–Si and bridging groups.

Keywords: metal cations, cluster model sorbents, petroleum drilling waste «PDW-1», adsorption complexes, adsorption energy, quantum-chemical methods of HF/3-21G, B3LYP/DZP.

Согласно экспериментальным данным, сорбент из отходов буровых работ «ОБР-1» эффективно поглощают различные углеводороды [1]. Адсорбция алифатических, гидроароматических и ароматических углеводородов проходит с небольшим выходом энергии, но все же наблюдается эффективное поглощение.

Отметим, что, чем больше число углеродных атомов в структуре, тем более результативно они сорбируются.

В данной работе проведено сопоставление энергетических характеристик сорбции, полученных из эксперимента при изучении адсорбции углеводородов (гексан, октан, изооктан, бензол, толуол, нафталин, антрацен, фенантрен, тетрацен, хризен, 3,4-бензпирен, 1,2-бензпирен) на сорбенте «ОБР-1» с величинами на основании квантово-химических расчетов. Расчеты выполнены с использованием программы GAMESS [2], визуализация структур и адсорбционных комплексов проведена в программе ChemCraft [3].

Общематематический подход к моделированию свойств поверхности методом квантовой химии и основные результаты ранних исследований в данной области обобщены в работах [4, 5]. Моделирование адсорбции углеводородов на поверхности кремнезема и алюмосиликатов входящих в состав сорбента «ОБР-1» выполнено с использованием кластерного подхода [6].

Используемые в расчетах кластеры содержат следующие активные центры поверхности кремнезема и алюмосиликатов: неполностью координированный атом Al, силанольную $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ и силоксановую $=\text{Si}=\text{O}$ группы, адсорбированные молекулы воды и мостиковую OH-группу. На рис. 1 приведены модели активных центров.

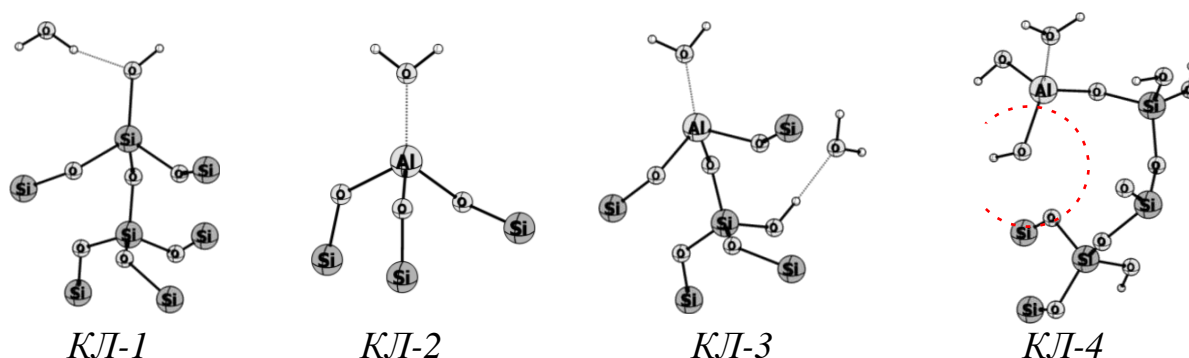


Рисунок 1 - Кластерные модели сорбентов

Граничные связи кластеров замыкали на концевых атомах кремния.

На начальном этапе моделирования конфигурации систем в рамках ограниченного ССП Хартри-Фока использовали базис 3-21G, что позволило вычислить энергии образования адсорбционных комплексов (ΔE , кДж/моль). Для корректировки геометрии образующихся межмолекулярных комплексов, вычисления энергии граничных молекулярных орбиталей и частот колебаний использовали обменно-корреляционный функционал B3LYP с включением трехэкспоненциального базиса 6-311+G^{**}. Тепловые эффекты формирования предполагаемых адсорбционных комплексов рассчитывали как разность между полной энергией образовавшегося комплекса и суммой полных энергий гидратированного сорбента и молекулы углеводорода.

В табл. 1 представлены результаты теоретических ($\Delta E_{\text{расч}}$) и экспериментальных ($\Delta E_{\text{эксп}}^*$) энергий адсорбции углеводородов. Значения в таблице 1 получены методом B3LYP/6-311+G^{**}.

Таблица 1 - Энергии адсорбции углеводородов (кДж/моль)

Сорбат	-ΔE _{расч}				-ΔE _{эксп}	Сорбат	-ΔE _{расч}				-ΔE _{эксп}
	КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3	КЛ-4			КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3	КЛ-4	
Гексан	7,45	7,45	7,50	7,50	7,59	Антрацен	6,35	6,25	6,30	6,35	6,10
Октан	6,80	6,75	6,80	7,10	6,10	Фенантрен	6,40	6,37	6,42	6,40	6,10
Изооктан	5,80	5,70	5,80	5,90	5,87	Тетрацен	6,20	6,43	6,42	6,30	6,10
Бензол	5,30	8,90	5,35	5,40	5,28	Хризен	6,40	6,35	6,40	6,50	6,10
Толуол	5,90	5,35	5,70	5,45	6,10	3,4-Бензпирен	6,30	6,40	6,50	6,53	6,10
Нафталин	6,00	6,35	6,42	6,48	6,62	1,2-Бензпирен	6,35	6,35	6,40	6,50	6,10

*ΔE идентично величине ΔH

Как видно из табл. 1 энергии формирования адсорбционных комплексов углеводородов малоразличимы для всех рассмотренных кластеров. Следовательно, конфигурация кластера при моделирование адсорбции углеводородов не имеет решающего значения. Прежде всего, энергия адсорбции зависит от наличия адсорбированных молекул воды и расположения гидроксильных групп в кластерах.

Адсорбция ароматических углеводородов на гидратированной поверхности кластеров алюмосиликата вызвана донорно-акцепторным взаимодействием между электронодонорной молекулой углеводорода и электроноакцепторными группами поверхности сорбента. Дегидратация алюмосиликата вызывает уменьшение адсорбции ароматических углеводородов, что указывает на кислотно-основной механизм специфического взаимодействия с ароматическими углеводородами как со слабыми основаниями. В свою очередь, алканы и нафтены не обладают свойствами оснований, поэтому они преимущественно адсорбируются на поверхности алюмосиликатов за счет Ван-дер-Ваальсовых сил взаимодействия.

О специфическом характере взаимодействия ароматических соединений на поверхности кремнезема позволяют судить полученные частоты колебаний SiO-групп, связанных и несвязанных OH-групп сорбента и адсорбата. Преимущественно, адсорбция осуществляется за счет локализации электронной плотности на изолированных участках поверхности кремнезема.

Литература:

1. Способ получения сорбента для очистки воды. Патент РФ №2421277 Алыков Н.М., Алыков А.Е., Алыкова А.Е., Утюбаева Н.В. и др. МПК B01J 20/013, B01120/30. Заявл. 11.01.2010. Опубл. 20.06.2011. Бюл. №17.
2. Интернет-ресурс: <http://www.msg.ameslab.gov/games/download.html>
3. Интернет-ресурс: <http://www.chemcraftprog.com/download.html>
4. Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980. 288 с.
5. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантовохимических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники. Строение молекул и химическая связь. Т. 9. М.: ВИНТИ, 1984. С. 3-161.
6. Литинский А.О., Перминов В.Н. Особенности строения и перегруппировок

поверхностных центров различных модификаций диоксида кремния в условиях жесткого дегидроксилирования // Вестник ВолГУ. 2005. Серия 1. Вып. 9. С. 110-114.

УДК 544.723

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ СОРБЕНТОМ ИЗ ТРОСТНИКА ЮЖНОГО

Т.В. Алыкова, Н.В. Золотарева, И.В. Федорова, Г.Б. Мусагалиева,
К.В. Каргина, К.И. Рамазанова
Астраханский государственный университет
E-mail: t.alykova@mail.ru

Изучена адсорбция ионов кадмия сорбентом из Тростника Южного. Сорбционные свойства сорбента из Тростника Южного позволяют рассматривать его в качестве перспективного сорбента для извлечения ионов кадмия из биологических жидкостей.

Ключевые слова: угольно-минеральный сорбент, Тростник Южный, кадмий, сорбционное концентрирование, энергия адсорбции.

Studied the adsorption of cadmium ions by the sorbent from Reed. Sorption properties of the sorbent from the common Reed is considered as a promising sorbent for the extraction of cadmium ions from biological fluids.

Keywords: coal-mineral sorbent, South Reed, cadmium, sorption concentration, adsorption energy.

Кадмий – один из самых токсичных тяжелых металлов и поэтому Российским СанПиНом он отнесен ко 2-му классу опасности – «высокоопасные вещества». Как и многие другие тяжелые металлы, кадмий имеет отчетливую тенденцию к накоплению в организме – период его полувыведения составляет 10-35 лет. В основном кадмий находится в организме в связанном состоянии. Даже связанный кадмий, накапливаясь годами способен привести к неприятностям со здоровьем, в частности к нарушению работы почек и повышенной вероятности образования почечных камней. К тому же часть кадмия остается в организме в более токсичной форме.

Наиболее простым и доступным методом удаления из биологических жидкостей избытка ионов кадмия является сорбционное концентрирование.

Нами была изучена адсорбция ионов кадмия угольно-минеральным сорбентом, полученным из природного материала Тростника Южного (Патент РФ №2567311 [1]).

Физико-химические характеристики углерод-минерального сорбента из Тростника Южного определены по ГОСТ 4453-74, 16190-70, 12597-67, 17219-71, 12596-67. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Физико-химические характеристики углерод-минерального сорбента из Тростника Южного

Диаметр частиц, мм	Пористость по ацетону, %	Содержание влаги, %	Адсорбционная активность		V _{сум.пор.} по воде	рН водной суспензии
			по метиленовому голубому, мг/г	по йоду, %		
0,01-0,5	10	1	230	23,4	0,71	6,8-7,3
Удельная поверхность, м ² /г			Насыпная плотность, г/см ³		Зольность, %	
1021			0,218		21,4	

Углерод-минеральный сорбент из Тростника Южного обладает умеренно распределенными размерами макро- и микропор.

Наличие в данном сорбенте двух составляющих - углеродной и силикатной способствует сорбции различных органических и неорганических соединений. Сорбция ионов кадмия на угольно-минеральном сорбенте из тростника Южного (СТЮ) изучена в статических условиях в интервале рН от 1 до 10. Установлено, что сорбция ионов кадмия на СТЮ происходит широком диапазоне рН от 7 до 10. Изотермы сорбции изучены в статическом режиме [2] при рН=8.

Таблица 2 - Основные термодинамические характеристики сорбции ионов кадмия на сорбенте из тростника Южного

Константы сорбции $K \cdot 10^{-3}$			ΔH , кДж/моль	ΔG_{298} , кДж/моль	ΔS_{298} , кДж/моль	Γ_{∞} , мг/г
K_{278}	K_{298}	K_{313}				
11 ± 0,4	19 ± 1,5	22 ± 2	18,8 ± 1,5	24,4 ± 2,2	145 ± 0,5	20,2

Кинетика сорбции ионов кадмия на сорбенте СТЮ исследована методом динамических выходных кривых.

Сорбция ионов кадмия на сорбенте СТЮ протекает быстро и практически заканчивается через 5 минут.

Рассчитанные по экспериментальным данным с использованием кинетического уравнения первого порядка, значения констант скоростей, использованы для графического решения уравнения Аррениуса. Были оценены энергии активации процесса образования активированных комплексов ($E_{акт}$) и вычислены логарифмы предэкспоненциальных факторов ($\ln PZ_0$).

С использованием уравнения Эйринга были рассчитаны изменения энтропии активации $\Delta S^{\#}$ активированных адсорбционных комплексов (табл. 3).

Таблица 3 - Основные характеристики кинетики адсорбции ионов кадмия на сорбенте из Тростника Южного

Вещество	Константа кинетики сорбции $K \cdot 10^{-2}$			$\Delta E_{сист}$ кДж/моль	ΔS_{295} Дж/моль К
	K_{278}	K_{295}	K_{315}		
Cd^{2+}	2,4 ± 0,23	3,2 ± 0,28	3,7 ± 0,3	8,93 ± 0,8	151,8 ± 10,5

Анализ результатов, приведенных в табл. 2 и 3 позволяет считать, что адсорбция ионов кадмия на сорбенте из тростника Южного проходит в две стадии. Первая стадия - формирование адсорбционного активированного комплекса (АК*), захват сорбентом - сорбата, при этом процесс сопровождается образованием только лишь унитарной неустойчивой частицы (величина ΔS^\ddagger отрицательная (табл. 3). АК* становится более устойчивым, когда происходит перераспределение связей и вытеснение воды из координационной сферы сорбента. Этот процесс характеризуется увеличением энтропии (табл. 2).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что сорбционные свойства сорбента из Тростника Южного позволяют рассматривать его в качестве перспективного сорбента для извлечения ионов кадмия из биологических жидкостей.

Литература:

1. Способ получения углерод минерального сорбента из тростника Южного для очистки водных сред от органических и неорганических соединений. Патент РФ № 2567311 Алыков Н.М., Золотарева Н.В., Алыкова Т.В., Алыков Н.Н., Кудряшова А.Е., Трубицина В.Н., Насырова А.А., Сангаева Р.И., Чухрина В.В. МПК ВО1J 20/10, ВО1J 20/20; ВО1J 20/30 Заявл. 30.06.2014. Опубл. 10.11.2015. Бюл.№38
2. Джайлс Ч. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Парфита Г., Рочейстера К. М.: Мир, 1986. 488 с.

УДК 544.726.2

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МЕДИ, КАДМИЯ И СВИНЦА

Р.З. Зейналов, С.Д. Татаева, К.Э. Магомедов
Дагестанский государственный университет
E-mail: actron@yandex.ru

Синтезирован сорбент на основе поливинилхлорида и меркаптобензотиазола. Исследована сорбция Cu(II), Cd(II) и Pb(II) сорбентом ПВХ-МБТ в диапазоне pH от 1 – 10. Изучена зависимость степени сорбции ионов металлов от времени контакта фаз. Получены кривые насыщения элементами полученного сорбента при оптимальных условиях, по которым найдены значения сорбционные емкости.

Ключевые слова: модифицирование поливинилхлорида, меркаптобензотиазол, тяжелые металлы, сорбция

There are sorbent synthesized based on polyvinyl chloride and mercaptobenzothiazole. Sorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by sorbent PVC-MBT in a pH range of 1 - 10 are studied. The dependence of the degree of adsorption of metal ions from

the phase contact time are found. The curves of the saturation components obtained sorbent under optimal conditions on which are found the values of sorption capacity.

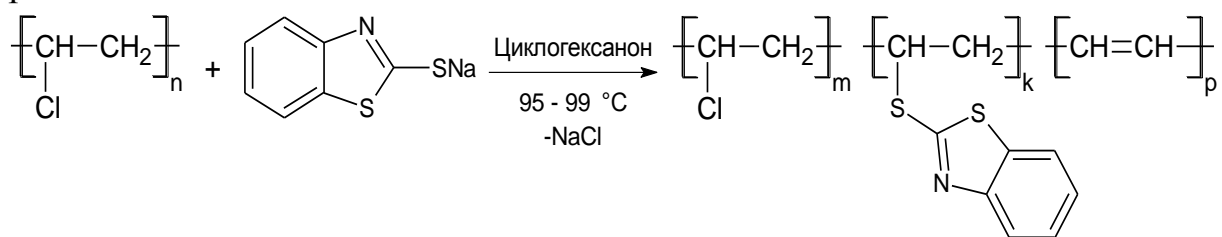
Keywords: modification of PVC, mercaptobenzothiazole, heavy metals, sorption

Среди загрязнителей биосферы, представляющих наибольший интерес для различных служб контроля ее качества тяжелые металлы относятся к числу важнейших. Это связано с биологической активностью многих из них. В тоже время количественное определение низких концентраций тяжелых металлов в объектах окружающей среды вызывает у экологов, химиков-аналитиков определенные затруднения. Это объясняется тем, что известные прямые методы определения недостаточно чувствительны.

В последнее время в аналитической практике получили широкое распространение модифицированные сорбенты, созданные иммобилизацией органических реагентов-комплексобразователей на различные полимерные носители. Такие сорбенты имеют много замечательных достоинств. Среди них можно выделить следующие: сорбенты такого типа очень дешевы; избирательны к сорбируемым ионам; обладают достаточной сорбционной емкостью [1-3].

В данной работе представлены результаты исследования сорбционных свойств поливинилхлорида модифицированного меркаптобензотиазолом (ПВХ-МБТ) по отношению к ионам Cu(II), Cd(II) и Pb(II).

Модифицирование поливинилхлорида выполняли по методике описанной в работе [4]. Нуклеофильное замещение атомов хлора в ПВХ на 2-меркаптобензотиазольную группу проводили в циклогексаноне при температуре 95-99 °С в течение 8 ч.



Полимер осаждали этанолом, а для полного удаления растворителя продукт дополнительно обрабатывали этанолом в аппарате Сокслета. Полимер высушивали при комнатной температуре до полного удаления экстрагента, после чего размельчали в порошок и разделяли на фракции.

Кислотность среды, будучи одним из основных факторов, влияющих на степень протекания той или иной реакции, оказывает существенное влияние на сорбцию ионов металлов. Изучение влияния pH на сорбцию меди (II), кадмия (II) и свинца (II) сорбентом ПВХ-МБТ (рис. 1).

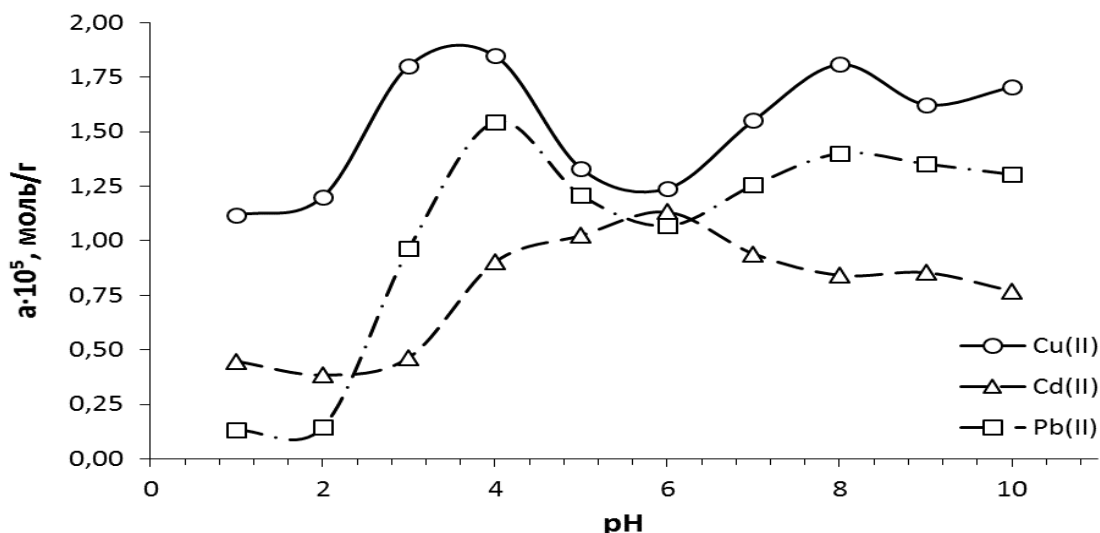


Рисунок 1 - Зависимость количества Cu(II), Cd(II) и Pb(II) в фазе сорбента ПВХ-МБТ от кислотности среды. $C_{Me(II)} = 50$ мг/л, $m_{сорб} = 0,05$ г

Наиболее полная сорбция протекает при pH 3.8 (Cu), 4.0 (Cd) и 6.0 (Pb).

Экспериментально изучали зависимость сорбции элементов при оптимальном для каждого значении pH. Результаты представлены на рис. 2.

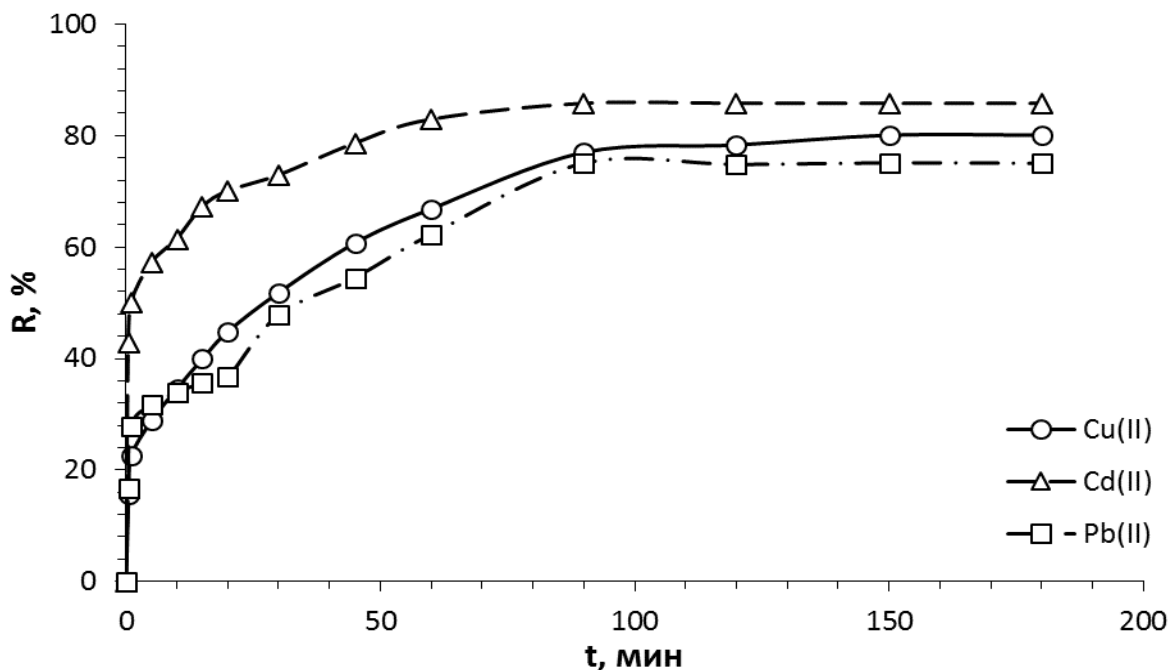


Рисунок 2 - Зависимость степени сорбции Cu(II), Cd(II) и Pb(II) в фазе сорбента ПВХ-МБТ от времени при оптимальных значениях pH

Оптимальное время установления сорбционного равновесия в системе «элемент - сорбент» составляет 90 мин.

Статическую емкость сорбента по отдельным элементам ($SEC_{Cu^{2+}}$) определяли методом насыщения при оптимальных условиях (рис. 3).

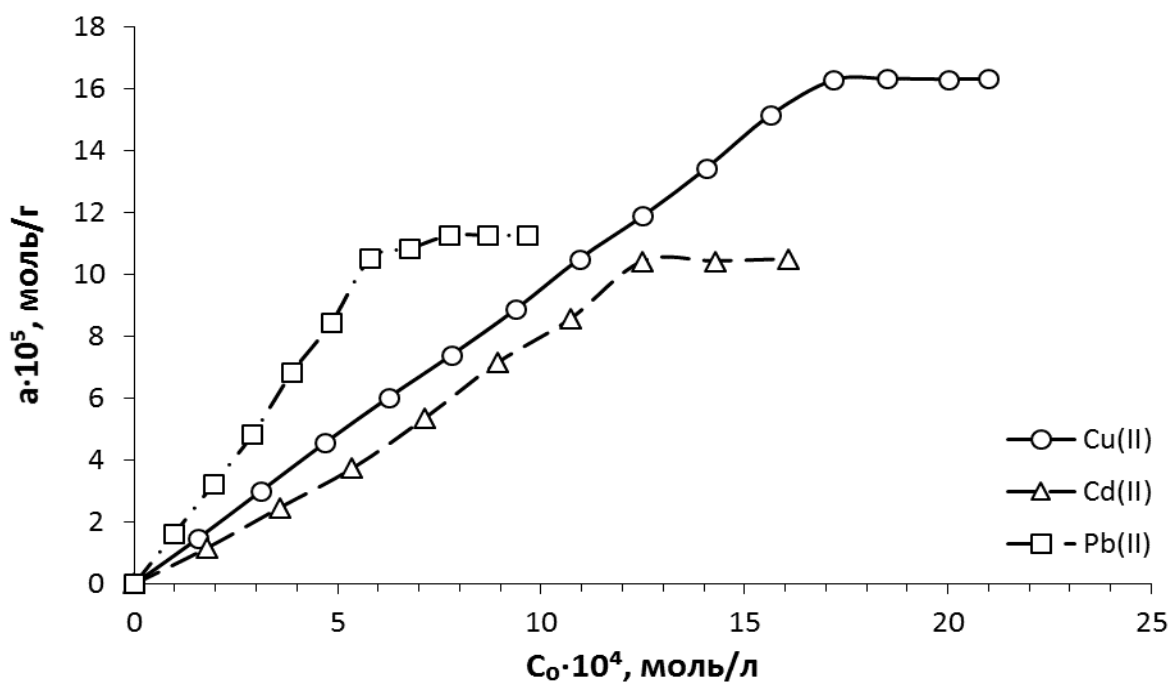


Рисунок 3 - Кривая насыщения ионами Cu(II), Cd(II) и Pb(II) сорбента ПВХ-МБТ при оптимальных рН и времени

Для изученной системы “элемент – сорбент” сорбционная кривая линейна вплоть до точки насыщения (изгиб, выход кривой на “плато”). При достижении этих величин происходит насыщение функциональных групп сорбента ионами металла. Этот факт дает основание утверждать, что в точке насыщения ее проекция на ось ординат указывает на количество сорбируемого элемента на массу сорбента. Так найденные сорбционные емкости сорбента по металлам составляет: $SEC_{Cu^{2+}} = 0,163$ ммоль/г, $SEC_{Cd^{2+}} = 0,105$ ммоль/г и $SEC_{Pb^{2+}} = 0,113$ ммоль/г.

Таким образом, синтезирован сорбент на основе поливинилхлорида и меркаптобензотиазола. Исследована сорбция Cu(II), Cd(II) и Pb(II) сорбентом ПВХ-МБТ в диапазоне рН от 1 – 10. Показано что наиболее полная сорбция протекает при рН 3.8, 4.0 и 6.0 соответственно. Изучена зависимость степени сорбции ионов металлов от времени. Установлено оптимальное время контакта фаз, которое составляет 90 мин. Получены кривые насыщения элементами сорбента ПВХ-МБТ при оптимальных условиях, по которым найдены сорбционные емкости сорбента: $SEC_{Cu^{2+}} = 0,163$ ммоль/г, $SEC_{Cd^{2+}} = 0,105$ ммоль/г и $SEC_{Pb^{2+}} = 0,113$ ммоль/г.

Литература:

1. Зейналов З. Р., Татаева С. Д., Магомедов К. Э. Равновесные и термодинамические характеристики сорбции 2-(4'-сульфобензола) хромотроповой кислоты высокоосновным анионитом // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т.16. № 1. С.280-286.
2. Зейналов З. Р., Татаева С. Д., Атаева Н. И. Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом // Аналитика и контроль. 2013. Т.17. №1. С.89-96.

3. Рамазанов А. Ш., Есмаил Г. К. Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения // Аналитика и контроль. 2015. Т.19. №3. С. 259-267.

4. Шаглаева Н.С, Баядин В. В. и др. Модификация поливинилхлорида натриевой солью 2-меркаптобензимидазола // Журнал общей химии. 2014. Т.84. Вып.9. С.1563-1566.

УДК 543.41

РАЗРАБОТКА ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ХРОМАЗУРОЛОМ S

¹У.Г. Гамзаева, ²Х.А. Мирзаева, ¹Э.Р. Нагиев, ¹Г.С. Баркаев

¹Дагестанский государственный медицинский университет

²Дагестанский государственный университет

E-mail: ulzana_g@mail.ru

Предложен простой способ получения индикаторного порошка на основе модифицирования силикагеля органическим реагентом хромазуролом S в присутствии катионного ПАВ хлорида цетилпиридиния. Разработаны индикаторные трубки и тест-шкала для качественного и полуколичественного определения катионов меди в растворах.

Ключевые слова: индикаторные трубки, индикаторные порошки, силикагель, хромазурол S, тест-определение меди.

The easy way of receiving indicator powder on the basis of silica gel modifying by organic reagent chromazuroly S in the presence of cationic surfactant a tsetil-piridiniya chloride is offered. Indicator tubes and a test scale are developed for high-quality and semi-quantitative definition of cations of copper in solutions.

Keywords: indicator tubes, indicator powders, silica gel, chromazuroly S, copper test definition.

Разработка надежных, дешевых и экспрессных методов анализа объектов окружающей среды, питьевой воды, продуктов питания, фармацевтических препаратов и биологических жидкостей остается актуальной задачей [1,2].

В последние годы активно разрабатываются тест-методы для предварительной оценки наличия и содержания компонентов. Общий принцип почти всех химических тест-методов – это использование аналитических реакций и реагентов в условиях и в формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого эффекта. В качестве средств для тест-методов химического анализа могут быть использованы индикаторные бумаги, индикаторные трубки и порошки, таблетки.

Индикаторные трубки могут успешно использоваться для предварительной оценки качества воздуха, воды и других объектов, связанных с защитой здоровья населения, охраной окружающей среды и др. В качестве наполнителей трубок наиболее часто используют сыпучие материалы, в частности силикагели, на поверхности которых закреплены органические реагенты. После взаимодействия исследуемого вещества с твердой фазой, сравнивают интенсивность полученной окраски со стандартной цветовой шкалой.

Применение индикаторных трубок на начальном этапе работ позволяет рационализировать аналитический процесс, получить первичную информацию и свести к минимуму затраты на получение всего массива аналитической информации, а в ряде случаев – и ограничиться полученной информацией. Перенос образцов для анализа в лаборатории заменяется переносом информации о результатах этого анализа. Во многих ситуациях анализ с применением индикаторных трубок успешно заменяет сложные и дорогостоящие приборные и лабораторные методы.

Дальнейшее развитие метода предполагает поиск и получение новых индикаторных порошков и изучение их характеристик. С этой точки зрения представляет интерес перенос на твердую фазу известных аналитических реакций металлов с органическими реагентами.

Цель работы состояла в разработке индикаторных трубок для определения ионов меди в растворах на основе силикагеля (СГ), модифицированного хромазулолом S (Хр.S) в присутствии катионного ПАВ хлорида цетилпиридиния (ЦП). Предварительно было установлено, что добавление ЦП усиливает интенсивность окраски комплекса Хр.S с ионами меди.

В качестве основы для синтеза индикаторного порошка использовали силикагель КСКГ, фракция 0,04-0,16 мм, ГОСТ 3956–76. Сорбцию реагента контролировали визуально и спектрофотометрическим методом. Модифицирование сорбента хромазулолом S проводили из водных растворов в широком диапазоне рН (1-10). Для этого готовили растворы реагента с добавлением ЦП, устанавливали в растворах определенное значение рН, заливали им навески сорбента и перемешивали системы до установления сорбционного равновесия. Установлено, что оптимальное для модификации значение рН=6, время модифицирования – 30 мин. При этих условиях получен стабильный при длительном хранении сорбент СГ-Хр.S-ЦП желто-коричневой окраски. Исследование возможности десорбции реагента с поверхности носителя в различных реакционных средах, показывает, что сорбент устойчив в 0,1 – 6 М растворах HCl и NaOH.

В визуальных тест-методах большую роль играет емкость носителя по реагенту-модификатору, особенно если сам реагент окрашен. При высокой емкости ухудшается оценка цветов из-за их высокой насыщенности. Концентрацию реагента-модификатора подбирали таким образом, чтобы было возможно создание визуально различаемой шкалы при определении катионов меди.

При контакте полученного сорбента с раствором меди наблюдается контрастный цветовой переход от желто-коричневого к синему, что свидетельству-

ет о протекании химической реакции и образовании устойчивого комплексного соединения с ионами меди. Определены оптимальные условия сорбции меди на полученном сорбенте: оптимальный pH=6-7; время максимальной сорбции 5 минут. Установлено, что в зависимости от концентрации Cu^{2+} в исследуемом растворе интенсивность окраски индикаторного порошка меняется от голубого к синему.

Результаты исследований показывают, что модифицированный сорбент СГ-Хр.S-ЦП перспективен в качестве тест-формы для разработки индикаторных трубок.

Получение индикаторных трубок и тест-шкалы для определения меди.

Тест-средство представляет собой стеклянную трубку диаметром 4 мм и длиной 100 мм, заполненную индикаторным порошком. Для его изготовления один конец трубки закрывают стекловатой, засыпают ~1,8 г сухого индикаторного порошка. Анализируемый раствор пропускают через индикаторную трубку с помощью медицинского шприца. Для получения тест-шкалы берут 5 трубок, пропускают через них стандартные растворы меди с концентрацией $2,5 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$, $10 \cdot 10^{-4}$, $20 \cdot 10^{-4}$, $40 \cdot 10^{-4}$ моль/л соответственно. Закрывают концы трубок стекловатой. Содержание меди в анализируемом растворе определяют сравнением индикаторной трубки по интенсивности окраски со стандартной цветовой шкалой. Разработанные индикаторные трубки и тест-шкала представлены на рисунке.



Рисунок - Тест-шкала для качественного и полуколичественного определения меди в растворах

Разработанные индикаторные трубки просты в изготовлении, не требуют сложного и дорогостоящего оборудования, а способ получения сорбентов с использованием известных и доступных реагентов отличается простотой выполнения операций и не требует специальной подготовки химика. На основе проведенного исследования получена тест-шкала для качественного и полуколичественного определения ионов Cu^{2+} в диапазоне концентраций $2,5 \cdot 10^{-4} - 40 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Литература:

1. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2006, 304 с.
2. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007, 320 с.

УДК 544.723.232

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ ГЛИНИСТЫМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ БАЛХАРСКОЙ ГЛИНЫ

М.А. Бабуев, Х.Т. Ханова, А.Ш. Шахабудинов

Дагестанский государственный университет

E-mail: baburv77@mail.ru

Изучены оптимальные условия извлечения ионов кадмия глинистым сорбентом на основе балхарской глины. Установлено, что оптимальное извлечение ионов кадмия протекает при pH 5,0-10,0. Показано, что максимальное извлечение наблюдается при скорости пропускания раствора через колонку $3,3 \times 10^{-3}$ мл/с. Статическая емкость сорбента по иону кадмия равна 1,12 ммоль/г. Установлено, что 1000-кратные избытки макрокомпонентов вод не влияют на полноту извлечения изучаемого иона. Показано, что 0,5 М раствор соляной кислоты является эффективным элюентом.

Ключевые слова: ионы кадмия, сорбционное извлечение, оптимальные условия, десорбция, глинистый сорбент

The optimal conditions for extraction of cadmium ions on clay sorbent based balkhar clay are studied. It is found that the optimum extraction of cadmium ions takes place at a pH of 5.0-10.0. It is shown that maximum observed during the extraction solution through the column at a flow rate of 3.3×10^{-3} ml/s. The static capacity of the sorbent for ion cadmium is equal to 1.12 mmol/g. It is found that the 1000-fold excess of macrocomponents of waters does not affect exhaustive extraction of the studied ion. It was shown that 0.5 M hydrochloric acid solution is an effective eluent.

Keywords: cadmium ions sorption extraction, optimal conditions, desorption, clay sorbent.

Одним из наиболее токсичных тяжелых металлов (ТМ) является кадмий, который относится к первому классу опасности. Кадмий заносится в почву либо вместе с продуктами сгорания, либо с фосфоросодержащими удобрениями [1]. Для очистки производственных и природных вод от ионов ТМ используют природные и синтетические сорбенты.

В настоящее время для очистки вод от ТМ все большее применение находят глинистые породы, которые характеризуются значительной емкостью, химической стойкостью, избирательностью, ионообменными свойствами, низкой стоимостью и доступностью [2, 3].

В Республике Дагестан известно свыше 30 проявлений и месторождений бентонитовых глин, однако работ, посвященных изучению их физико-химических и сорбционных характеристик, в научной литературе практически отсутствуют [4-6].

Целью данной работы является исследование условий сорбции ионов кадмия глинистым сорбентом на основе балхарской глины.

Для получения глинистого сорбента глину измельчали в ступке, смешивали в цементе «ПОРТЛАНД ЦЕМЕНТ М-500 Д-20. ГОСТ 31108-2003» и поваренной солью, в соотношениях 1:1:5 (100 г цемента, 100 г поваренной соли и 500 г глины). Все смешивали до плотной однородной консистенции. Сушили сначала на воздухе, затем в сушильном шкафу до полного высыхания. После измельчали и очищали. Для очистки глину помешали в стакан с водой, затем перемешивали и сливали раствор декантацией. Эту операцию повторяли до получения прозрачной и бесцветной промывной жидкости. Затем сушили в сушильном шкафу, измельчали и при помощи сит раздели на фракции $0,25 \div 0,5$. В работе использовали фракцию $0,25 \div 0,5$.

Методом рентгеноструктурного анализа был установлен фазовый состав. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Фазовый состав глинистого сорбента на основе балхарской глины

Характер фракции	Состав фракции, %		
	Кварц	Альбит	Кальцит
Фракция, легко смываемая водой	63	37	0
Фракция, трудно смываемая водой	66	29	5
Фракция, несмываемая водой	47	53	0

Как показывают результаты исследования, сорбционные свойства изучаемого сорбента будут похожи на свойства силикагеля и алюмосиликатных глин.

Зависимость степени извлечения ионов никеля от рН изучена в интервале рН 1,0 – 10,0. Установлено, что с увеличением рН раствора увеличивается степень сорбции элемента. Максимальная сорбция ионов кадмия (II) наблюдается при рН = 5,0 – 10,0

Результаты исследования зависимости степени сорбции кадмия (II) от времени показали, что количество ионов сорбируемого металла растет с

увеличением продолжительности контакта фаз. Максимальное извлечение наблюдается при скорости пропускания раствора через колонку $3,3 \times 10^{-3}$ мл/с.

Сорбционная емкость сорбента по ионам кадмия, рассчитанная по кривым насыщения составляет 1,2 ммоль/г. При этой величине происходит насыщение функциональных групп сорбента ионами металла.

Изотермы сорбции характеризуют зависимость сорбции ионов металлов от их равновесной концентрации в растворе. Для объяснения экспериментальных данных были применены следующие уравнения изотерм Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина.

Константы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина и коэффициенты детерминированности приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Константы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина

Ион	Константа уравнения Ленгмюра		Константы уравнения Фрейндлиха			Константы уравнения Темкина		
	b	R ²	n	lgK	R ²	f	A	R ²
Cd ²⁺	0,491	0,589	0,212	3,533	0,777	0,591	3,674	0,849

Как показали результаты исследований, процесс сорбции ионов кадмия глинистым сорбентом не описывается уравнением изотерм Фрейндлиха и Ленгмюра. Уравнение изотермы Темкина удовлетворительно описывает данный процесс.

Избирательность используемого сорбента к отдельным ионам металлов обусловлена свойствами активных групп и проявляется в определенных условиях. Существенно повысить избирательность сорбентов можно, в частности, введением в раствор маскирующих реагентов.

Полученные результаты избирательности действия глинистого сорбента на основе балхарской глины по отношению к ионам кадмия в присутствии макрокомпонентов вод приведены в табл. 3.

Таблица 3 - Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов при сорбции ионов кадмия (II) глинистым сорбентом

Мешающий ион (M ⁿ⁺)	Массовое соотношение
Na ⁺	1·10 ³
K ⁺	1·10 ³
Ca ²⁺	1·10 ³
Ba ²⁺	1·10 ³
Mg ²⁺	1·10 ³

Как показывает результаты исследования, глинистый сорбент обладает достаточно высокой избирательностью при извлечении ионов кадмия.

Десорбция ионов никеля из сорбента проводили водным раствором соляной кислоты различной концентрации. После двухчасового контакта с твердой фазой полностью ионы кадмия извлекались кислотой. Отсюда можно сделать вывод, что 0,5 М раствор соляной кислоты является эффективным элюентом.

При проведении анализа модельного раствора, имитирующего загрязненные питьевые воды, установлена высокая избирательность глинистого материала. Степень извлечения (R,%) составил 99,7%, что свидетельствует о высоких сорбционных свойствах глинистого материала.

Литература:

1. Мур, Дж.В. Тяжелые металлы в природных водах [Текст] / С. Рамамурти. – Москва: «Мир», 1987. – 132 с.
2. Третинник, В.Ю. Природные дисперсные минералы и перспективы их использования в технологии водоочистки [Текст] // Химия и технология воды, 1998. – Т.20, - №2. – С. 34–42.
3. Костин, А. В. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине [Текст] / А. В. Костин, Л. В. Мосталыгина, О. И. Бухтояров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, – Вып. 6. – С. 949-957.
4. Есмаил, Гамил Касим, Сорбция ионов кадмия и свинца из водного раствора прокалённой глиной [Текст] / Гамил Касим Есмаил, А. Ш. Рамазанов // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2013. – Вып. 6. – С. 200-203.
5. Рамазанов, А. Ш. Адсорбция ионов стронция из водных растворов природным алюмосиликатом [Текст] / А. Ш. Рамазанов, М. Б. Атаев, М. А. Каспарова и др. // Вестник Дагестанского научного центра. – 2011. – № 43. – С. 33-37.
6. Бабуев, М.А. Изучение оптимальных условий сорбции ионов никеля балхарской глиной [Текст] /М.А. Бабуев, Э.М. Магомаалиева, А.Ш. Шахабудинов//Материалы региональной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки и образования» Махачкала, 20-21 апреля 2016 г.– Махачкала: ИПЦ ДГУ . – 2016. – С. 100-104.

УДК 544.723:504.4.054: 661.8...46

СОРБЦИЯ АРСЕНАТ И АРСЕНИТ ИОНОВ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НА АНИОНИТЕ АВ-17-8 МОДИФИЦИРОВАННОМ ГИДРОКСИДОМ ЖЕЛЕЗА(III)

Ш.А. Балаева, А.Ш. Рамазанов
Дагестанский государственный университет
E-mail: balashamsiyat@mail.ru

Исследован процесс сорбции арсенат и арсенит ионов из водных растворов на анионите АВ-17-8 модифицированном гидроксидом железа(III). Выявлено

что модифицированный сорбент имеет большую емкость по ионам мышьяка, и может быть использован для очищения природных питьевых вод от токсиканта.

Ключевые слова: арсенат и арсенит ионы, сорбция, модификация, питьевая вода.

Sorption process of arsenate and arsenite ions in aqueous solutions on anionit АВ-17-8 modified by hydroxide of iron(III) was studied. It was revealed that the modified sorbent has big capacity on arsenic ions, and can be used for clarification of natural drinking waters from a toxicant.

Keywords: arsenate and arsenite ions, sorption, modification, drinking water.

Всемирный кризис питьевой воды не обошел и некоторые районы Северного Дагестана. В связи с чем население вынуждено использовать во всех сферах жизни артезианские воды. Повышенное содержание мышьяка в концентрациях, превышающих предельно допустимые уровни в 5 – 10 раз в подземных водах Ногайского, Тарумовского, Кизлярского, Бабаюртовского, Хасавюртовского, Кумторкалинского, Кизилюртовского и Каякентского районов Республики Дагестан доказано многочисленными исследованиями [1,2]. Вода, с высоким содержанием мышьяка используется для питья, приготовления пищи, стирки и орошения садовых угодий. Это приводит к накоплению яда в организме человека. В литературных источниках приводится связь онкологических заболеваний с хроническим поступлением мышьяка в организм [2]. На основании результатов исследований в различных регионах планеты (Южная Африка и Азия) в 2006 году Всемирная организация здравоохранения снизила предельно допустимую концентрацию с 50 мкг/л до 10 мкг/л (в 5 раз) [1].

Форма нахождения мышьяка в окружающей среде имеет большое значение для оценки его вредоносного воздействия, влияет на метод анализа, токсичность, миграцию элемента. Установлено, что арсенит ионы в 25-60 раз токсичнее, чем арсенат ионы [3]. Это связано с химической активностью трехвалентного мышьяка в отличие от пятивалентного.

Соединения мышьяка отличаются высокой мобильностью в интервале кислотности характерной для природных вод 6,5 - 8,5. Отличие мышьяка от селена, хрома, урана в том, что его формы подвижны, и в восстановительных, и в окисленных формах [4].

Наиболее перспективным направлением в очистке вод является сорбционные методы. Широкое применение получили ионообменные методы. Не все материалы, применяемые для очистки воды от токсичных элементов способны удалять мышьяк из природной питьевой воды. Ведутся работы по созданию более дешевых и доступных материалов [5-8]. Выявлено, что ионообменные материалы на основе гидроксидов железа, алюминия, титана, лантана, меди, магния, цинка и никеля могут быть применены при очистке природных вод от мышьяка [5,9,10].

Сорбенты на основе сверхшитых полистиролов отличаются уникальными физическими свойствами, развитой нанопористой структурой и высокой подвижностью полимерной сетки. Путем введения в поры сорбентов оксигидроксидов железа можно получить композитные материалы, которые сочетают свойства сверхшитых полистирольных сорбентов и селективность к отдельным неорганическим токсическим ионам. Полистирольная матрица сорбирует органические соединения, железосодержащая часть - арсенат, арсенит, фосфат ионы и катионы тяжелых металлов. Высокая активность частиц гидроксида железа объясняется их наноразмерами. Сорбция токсичных ионов на оксигидроксидах описана в работе [6].

Целью данной работы являлась исследование процесса сорбции арсенат и арсенит ионов из водных растворов на анионите АВ-17-8 модифицированном гидроксидом железа(III).

Композитные материалы с гидроокисями железа получали осаждением гидроксида железа из растворов хлорида железа(III) путем добавления щелочи [6].

В качестве матрицы в данной работе использовали АВ-17-8. Модифицировали сорбент следующим методом: 10 г сорбента в рабочей форме заливали 100 см³ раствора хлорида железа(III) с концентрацией железа(III) 75 мг/мл, перемешивали магнитной мешалкой при добавлении 2 М раствора гидроксида натрия до выпадения осадка гидроксида железа(III). После появления аморфного осадка перемешивание продолжали в течение 2 часов. Осадок отстаивали, промывали декантацией. Затем сушили полученный сорбент на воздухе в течение суток.

Опыты по определению оптимальной величины водородного показателя, времени контакта фаз, и максимальной емкости проводили в статистическом режиме [10].

Содержание мышьяка в пробах до и после сорбции определяли на атомно-абсорбционном спектрометре высокого разрешения с источником сплошного спектра contrAA700 (Германия) с использованием электротермического атомизатора. Емкость сорбента (мкг/г) по арсенат и арсенит ионам рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{c^1 - c^2}{m} \times V,$$

где C^1, C^2 - концентрация ионов мышьяка до и после сорбции, мкг/л;

m – масса сорбента, г;

V – объем раствора, дм³.

По полученным данным строили кривую зависимости емкости сорбента по мышьяку от pH, времени и концентрации исходного раствора. Результаты представлены на рисунках 1, 2 и 3.

Эксперименты по изучению влияния величины pH на сорбцию арсенат и арсенит ионов из водных растворов на АВ–17-8, модифицированном гидроксидом

дом железа(III) (рис. 1.), показали, что оптимальная кислотность среды для сорбции арсенат ионов лежит в пределах 7 – 9, для арсенит ионов 6.5 – 8. Эти значения соответствуют кислотности природных вод, что позволяет применить сорбент для очищения их от токсиканта.

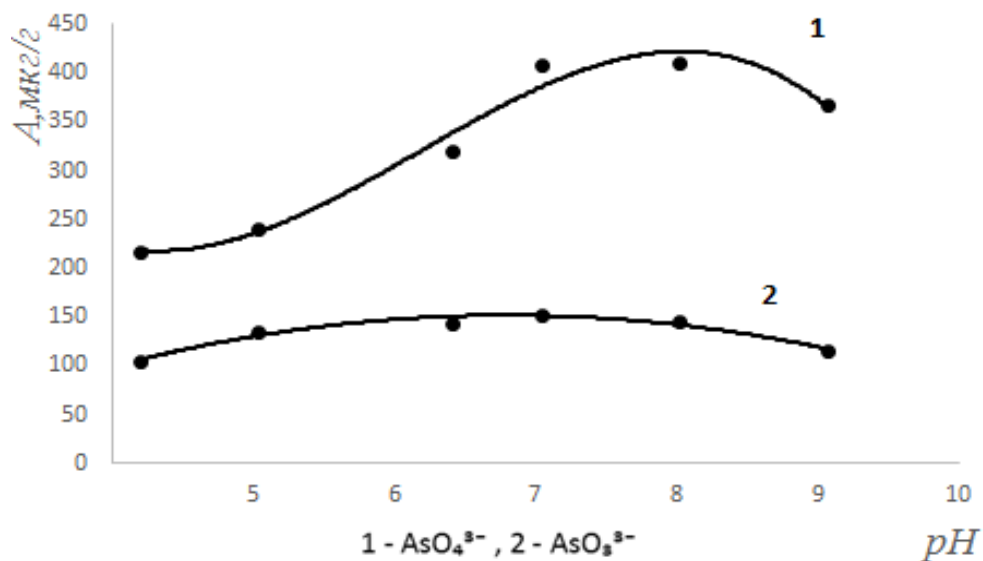


Рисунок 1 - Зависимость емкости сорбента по арсенат и арсенит ионам от pH ($C_{AsO_4^{3-}} = 500$ мкг/дм³, $C_{AsO_3^{3-}} = 500$ мкг/дм³, $V = 25$ см³, $m = 0.1$ г, $\tau = 120$ мин, $t = 20 \pm 2^\circ C$)

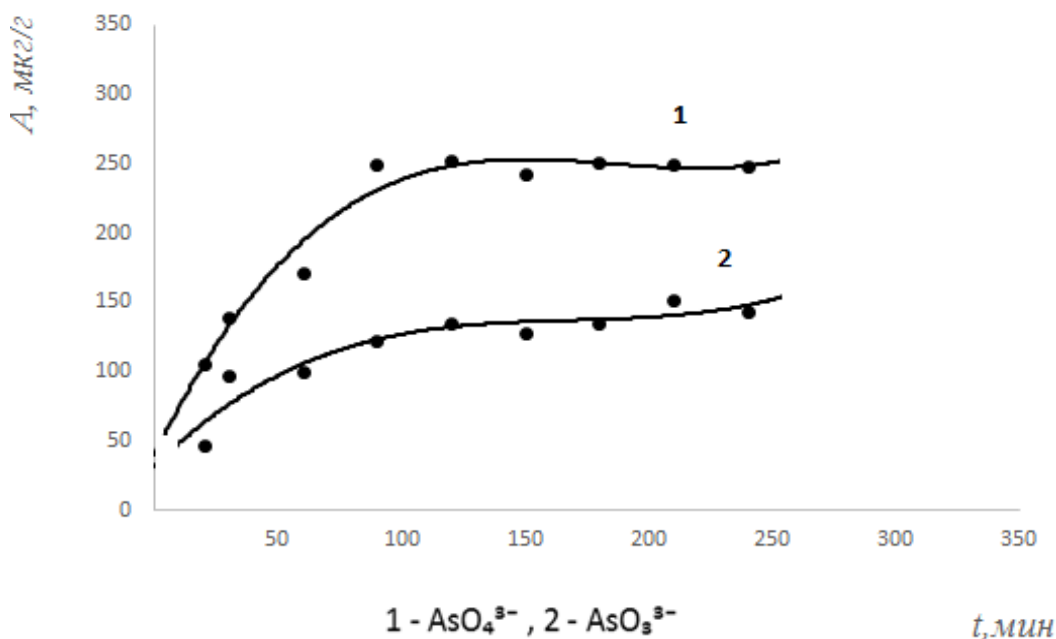


Рисунок 2 - Зависимость емкости сорбента по арсенат и арсенит ионам от времени контакта фаз ($C_{AsO_4^{3-}} = 300$ мкг/дм³, $C_{AsO_3^{3-}} = 300$ мкг/дм³, $V = 25$ см³, $m = 0.2$ г, $pH = 7.5$, $t = 20 \pm 2^\circ C$)

Из зависимости времени контакта фаз (рис. 2.), видно, что время достижения равновесия при сорбции арсенат ионов короче (90 мин), чем арсенит (210 мин).

По кривым насыщения (рис. 3.) определяли сорбционную емкость сорбента по арсенат и арсенит ионам. Статистическая емкость АВ–17-8 модифицированного гидроксидом железа (III) по арсенат ионам составила 487 мкг/г, по арсенит ионам 346 мкг/г.

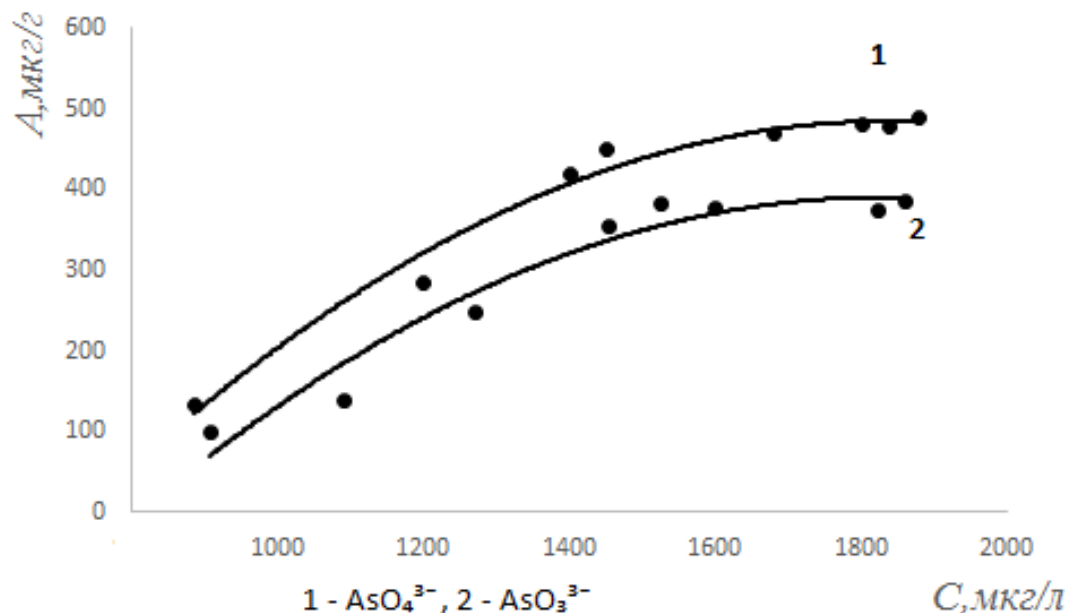


Рисунок 3 - Кривая насыщения АВ-17 модифицированного гидроксидом железа (III) по арсенат и арсенит ионам ($V = 25 \text{ см}^3$, $m = 0.2 \text{ г}$, $\text{pH} = 7.5$, $\tau = 120 \text{ мин}$, $t = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Исследована возможность десорбции арсенат и арсенит ионов с сорбента растворами щелочи. Установлено, что раствор 2М NaOH является наиболее эффективным элюентом. При этом сорбционная способность регенированного образца и его текстура практически не меняется.

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что АВ- 17-8 модифицированный гидроксидом железа(III) может быть использован для очистки природных питьевых вод от мышьяка.

Литература:

1. Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А. География и геоэкология, 2012, № 2, с. 81-86.
2. Абдулмуталимова Т.О., Ревич Б.А. Материалы пленума Научного совета Российской Федерации по экологии человека и гигиене окружающей среды, 2014, с. 14 – 17. (ФГБУ «НИИ экологии человека и гигиены окружающей среды им. А.Н. Сысина» Минздрава России Москва. 11 – 12 декабря 2014 г)
3. Мышьяк и здоровье человека [электронный ресурс]. - <http://www.krugosvet.ru/enc/meditsina/myshyak-i-zdorove-cheloveka>. (дата обращения – 04.10.2016)
4. Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Деммаейр М.В. Вестник Санкт-петербургского университета, 2008, Сер.7. Вып. 4, с. 62-82.
5. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Галанов А.И. Известия Томского Политехнического университета, 2004, т. 307, № 1, с. 102-107.
6. Лубенцова К.Т., Пастухов А.В., Даванков В.А. Сорбционные хроматографические процессы, 2015, т. 15, Вып. 3, с. 333-344.

7. Тарасова Т.И., Кырбасова Т.В., Балынский А.В., Лейкин Ю.А. Физическая химия поверхностных явлений, 2001, т. 75, № 4, с. 700-702.
8. Каймаразов А.Г., Шабанова З.Э., Камалутдинова И.А., Апандиев Р.Б. Научная сессия Института проблем геотермии ДНЦ РАН «Возобновляемая энергетика. Проблемы и перспективы», Махачкала: 2014, с. 70-76.
9. Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б. Химия и химическая технология, 2011, т. 54, Вып. 3, с. 36-39.
10. Лесничая Т.В., Зыкова О.П. Физико - химия поверхностных явлений, 2011, Вып. 3(18), с. 103-106.

Секция 4. **СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ЭКОЛОГИИ**

УДК 546.214:546.211.1:542.973.2:543.573:543.442.2:543.422.3-74

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОВОГО СОРБЕНТА

Е.М. Евсина, А.М. Евсин

Астраханский государственный архитектурно-строительный университет

На основе опок Астраханской области получен сорбент для удаления радионуклидов из воды. Проведена сорбционная очистка воды от радионуклидов, в широком диапазоне концентраций хлорида натрия.

Ключевые слова: сорбент, опока, сорбция, очистка воды, ионы устойчивых изотопов, радионуклиды.

On the basis of the molding of the Astrakhan region received a sorbent for the removal of of radionuclides from the water. Conducted sorption clearing of water from radionuclides in a wide range of sodium chloride concentration.

Key words: sorbent, molding, sorption, water treatment, ion stable isotopes, radionuclides.

Природные сорбенты, такие как морденит, диатомиты, трепел, синтетические и природные цеолиты весьма ограниченно используются для удаления радионуклидов из природных объектов, в частности из воды [1-7].

Авторы данной работы предлагают для очистки воды водоисточника использовать высокоэффективный сорбент, сырьем для получения сорбента служат опоки, месторождения которых расположены возле села Каменный Яр на севере Астраханской области [8]. Общее их количество – около 200 млн. тонн, на поверхности находится часть месторождения, содержащая около 70 млн. тонн опок [10].

Результаты очистки воды с использованием нового сорбента представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Результаты сорбционной очистки воды от ионов стабильных изотопов калия, рубидия, цезия и стронция.

Время контакта раствора с сорбентом 60 с

Объект исследования	Содержание хлорида натрия, г/дм ³	Ион	Содержание в воде, мг/дм ³ до очистки	Содержание исследуемых ионов в воде после очистки	Степень очистки, %
Вода	1,0	K ⁺	100,0	0,01	99,99
		Rb ⁺	20,0	0,01	99,95

		Cs ⁺	10,0	0,01	99,90
		Sr ²⁺	5,0	0,01	99,80
Вода	10,0	K ⁺	100,0	0,01	99,99
		Rb ⁺	20,0	0,01	99,95
		Cs ⁺	10,0	0,01	99,90
		Sr ²⁺	5,0	0,01	99,80
Вода	100,0	K ⁺	100,0	0,02	99,98
		Rb ⁺	20,0	0,01	99,95
		Cs ⁺	10,0	0,01	99,90
		Sr ²⁺	5,0	0,01	99,80
Вода	250,0	K ⁺	100,0	0,05	99,95
		Rb ⁺	20,0	0,04	99,98
		Cs ⁺	10,0	0,03	99,70
		Sr ²⁺	5,0	0,061	99,80

Как видно из результатов, приведенных в табл.1, крупка из опок может быть эффективно использована для очистки воды от радионуклидов.

В случае если водоем содержит значительное количество названных элементов, то наилучшим вариантом является покрытие дна этого водоема слоем раздробленных опок, при этом через какое-то определенное время концентрация в воде данных элементов резко уменьшится.

Литература:

1. Москвин Л.Н. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. [Текст] / Л.Н.Москвин, М.Ф.Гумеров, А.А.Ефимов// М., Энергоатомиздат, 1989.
2. El-Korashy S.A. "Synthetic Crystalline Calcium Silicate Hydrate (I): Cation Exchange and Caesium Selectivity", Monatshefte fur Chemie, 2002, v.133, pp.333-343.
3. Патент РФ №2189650, МПК G21F 09/12 от 20.09.06.
4. Berak L. Uher E. Marhol M. Sorbents for the purification of low- and medium level radioactive waters. Atomic Energy Rev.1975.-Vol. 13, N 2.-P. 325-366.
5. Franta P. Vanura P. Tomic L. et al. Poloprovodni overeni technologie cistení chladiva, bazenu skladovani vyhoreleho paliva jaderne elektrarny VI sorpci na syntetickeni mordenitu// Jad. energ.-1987.-Т.33, N 12.-С.453-458 (Цит. по РЖХим, 1988, 9И447).
6. А.с. СССР N 1679745 (гриф "ДСП"), кл. С 02F 1/42, заявл. 23.07.87.
7. Патент 2370312 Российская Федерация, МПК В01J20/16, В01F1/29. Способ получения природного сорбента для очистки воды в системе хозяйственно-питьевого водоснабжения [Текст] / Н.М. Алыков, Е.Н. Алыков, Н.И. Яворский, Т.В. Алыкова: заяв. 10.08.2007; опуб. 10.20.2009, бюл. №29.
8. Решение о выдаче патента на изобретение заявка №2011130311/07 (044785) от 20.07.2011. Сорбент для удаления радионуклидов из воды [Текст] / Н.М. Алыков, Е.М. Евсина, А.М. Евсин, Е.Н. Алыков, Н.Н. Алыков, Т.В. Алыкова, Л.А. Джигола, О.А. Сорокина, А.Е. Кудряшова: заявитель и патентообладатель Евсина Елена Михайловна.

9. Алыков Н.Н. Опои Астраханской области [Текст] / Н.Н. Алыков, Н.М. Алыков, Т.В. Алыкова, Н.И. Воронин. Монография.-Астрахань: Изд. Дом «АГУ», 2005.-144с.

УДК 504.064.2.001.18

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАТЕРАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ НЕФТЕШЛАМА

Г.Б. Мусагалиева, Л.А. Джигола, К.В. Каргина
Астраханский государственный университет, г. Астрахань
E-mail:musagalieva_gulya@mail.ru

Проведено исследование диффузии нефтяного шлама в горизонтальном слое почвы. Полученные результаты свидетельствуют о том, что концентрация диффундирующего нефтешлама уменьшается линейно со временем, диффузия носит нестационарный характер, может быть описана законом Фика и по методу времени запаздывания.

Ключевые слова: нефтешлам, утилизация нефтяных шламов, отмывка нефтешламов, математическое моделирование загрязнения почв.

A study of the diffusion of oil-sludge in a horizontal layer of soil. The results indicate that the concentration of the diffusing oil-sludge decreases linearly with time, the diffusion carries non-stationary character, it can be described by Fick's law and the method of delay time.

Keywords: oil-sludge, utilization of oil-sludge, washing of oil-sludge, mathematical modeling of soil contamination.

Деятельность нефтеперерабатывающих заводов оказывает негативное воздействие на внешнюю среду, поэтому вопросы охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов имеют большое значение [1]. Нефтяные шламы являются одними из наиболее опасных загрязнителей всех компонентов биосферы [2]. Нефтешламы и их накопители (полигоны) являются реальным источником техногенных эмиссий и воздействия на экосистему. При постепенном многолетнем загрязнении нефть и нефтепродукты проникают вглубь почвы, нарушая в ней сложившееся экологическое равновесие. Выявление динамики и характера диффузии нефтяных шламов важно для снижения уровня загрязнения окружающей среды, что обеспечит сохранность природных ресурсов.

Диффузию нефтешлама исследовали в горизонтальном слое почвы. В цилиндрическую форму диаметром 27 см внесли стандартный образец почвы с нарушенной структурой высотой – 7 см. В центральной части цилиндра создали полое отверстие диаметром - 8,2 см, которое заполнили нефтешламом, и далее наблюдали процесс диффузии нефтешлама в почве. Соотношение нефтешлама и почвы составляло 0,5 кг к 10 кг или 1:20, соответственно. Образцы почвы отбирались по достижению загрязнения почвы нефтепродуктом через расстояния в 1, 2, 3, 4, 5 см от центральной части, заполненной нефтешламом, при помощи специального устройства диаметром – 1 см и высотой – 1 см. Испытания проводились при двух температурах (297 и 273К).

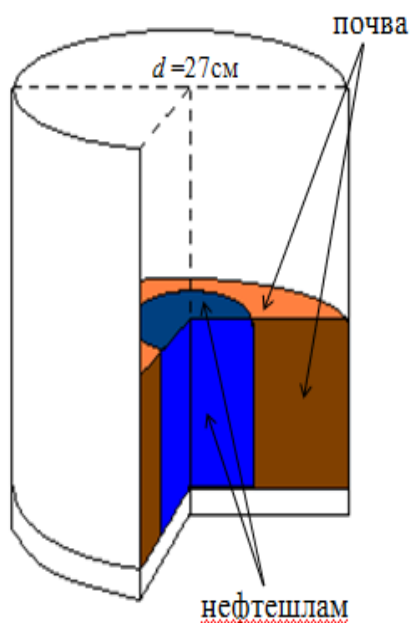


Рисунок 1 - Модель латеральной диффузии нефтешлама

Определение содержания нефтепродуктов (в граммах) в почве проводили методом экстракции по Сокслету [3]. Полученные экспериментальные данные изменения массы исследуемых образцов (%) представлены в таблице 1.

Исходя из полученных результатов (табл.1), можно сделать вывод, что концентрация диффундирующего нефтешлама при горизонтальной диффузии уменьшается линейно со временем.

Таблица 1 - Параметры для определения коэффициентов латеральной диффузии нефтешлама в почве

Расстояние, $1 \cdot 10^2$ м	Время отбор проб, $с \cdot 10^{-6}$		Равновесная концентрация нефтешлама, %	
	T=273K	T=297K	T=273K	T=297K
1	0,432	0,449	3,70	8,3
2	2,333	2,336	4,06	8,8
3	3,974	3,992	3,92	8,2
4	6,231	6,239	4,14	9,8
5	10,454	10,472	3,76	7,9

Моделирование диффузии основывалось на определении времени отбора проб, расстояния и градиента концентрации в направлении одной оси. Далее проводили аппроксимацию математических моделей для расчета коэффициентов латеральной диффузии нефтешлама в почве с применением двух методов. 1) с использованием стационарного потока вещества через почву; 2) метод времени запаздывания [4-6].

Используя полученные экспериментальные данные латеральной диффузии и сделав упрощающее допущение, что диффузия происходит в гомогенной среде, обладающей во всех точках одинаковыми диффузионными свойствами, рас-

считали коэффициенты диффузии при исследуемых температурах. Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Полученные экспериментальные и рассчитанные данные (табл.1,2) позволяют отметить, что найденные численные значения коэффициентов диффузии могут и не быть постоянными величинами для разных участков системы, так как на численное их значение оказывают влияние следующие факторы: не постоянство температуры воздуха в лаборатории, влажность, адсорбция.

Расчет термодинамических функций латеральной диффузии нефтешлама через коэффициенты диффузии, найденные по методам стационарного потока и времени запаздывания, проводили по уравнениям:

$$E_{акт.теор.} = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{D_2}{D_1}}{T_2 - T_1}, \quad \ln D = \ln pZ_0 - \frac{E_{акт.}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad \lg pZ_0 = 10,36 + \lg T + \frac{\Delta S^\#}{2,3R}$$

Таблица 2 - Термодинамические функции диффузии нефтешлама в почве

Метод определения коэффициентов диффузии	$D, \text{см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$		$E_{акт.}, \text{кДж}$		$S^\#, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	
	T=273K	T=297K	теор.	граф.	T=273K	T=297K
Метод стационарного потока	$5 \cdot 10^{-11}$	$18,8 \cdot 10^{-11}$	37,196	36,95	-74,563	-75,292
Метод времени запаздывания	$2,91 \cdot 10^{-7}$	$2,981 \cdot 10^{-7}$	0,677	0,690	-10,137	-10,838

Диффузия нефтешлама в почве при исследуемых температурах может быть описана рассматриваемыми математическими моделями: законом Фика и по методу времени запаздывания $C=f(t)$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что диффузия носит нестационарный характер.

Время установления стационарного потока при комнатной (297 К) и при низкой (273 К) температуре составляет более четырех месяцев.

Литература:

1. Banks M.K., Schwab P., Liu B. et al. The Effect of Plants on the Degradation and Toxicity of Petroleum Contaminants in Soil: A Field Assessment // *Advances in Biochemical Engineering // Biotechnology*. – 2003. – Vol. 78. – P. 75-96.
2. Kumar A., Bisht B.S., Joshi V.D., Dhewa T. Review on Bioremediation of Polluted Environment: A Management Tool, *Int. J. Environ. Sci. Tech.* – 2011. – 1(6). – P. 1079-1093.
3. ГОСТ 30529-97. Порошки металлические со смазкой. Определение смазочных веществ методом экстракции по Сокслету. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2001. – С. 7.
4. Голубев В.С., Гарибянц, А.А. Гетерогенные процессы геохимической миграции / Под ред. Голубева В.С. - М.: Недра. 1968. С. 1-192.
5. Джигола, Л.А., Шамсуарова, Р.Р., Шакирова, В.В. Садомцева, О.С., Бейсова, Р.Н. Моделирование диффузии ионов тяжёлых металлов // *Экологические системы и приборы*. №12. 2014. С. 29-39.
6. Джигола, Л.А., Шустова, Н.Ю. Шакирова, В.В., Садомцева, О.С., Елина, В.В., Цаплин Д.Е. Переработка нефтешлама и определение допустимого содер-

жания нефтеотходов в почвах на основе биотестирования // Экологические системы и приборы. №1. 2015. С. 40-54.

УДК 541.183.183.7

РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ НЕФТЕПОГЛОЩАЮЩИХ УГОЛЬНЫХ БОНОВ

А.Д. Кожина, О.С. Садомцева, В.В. Шакирова, Е.М. Кошкин

Астраханский государственный университет

E-mail: sadomtseva.olga@yandex.ru

Работа посвящена разработке модели угольных барьеров для очистки водоемов от разливов нефти и нефтепродуктов. Полученный с помощью простой и не требующей сложного оборудования технологии из дешевого и экологически чистого сырья уголь, обладает высокой сорбционной емкостью к нефти и нефтепродуктам, плавучестью, низким водопоглощением. Эти свойства предлагаемого сорбента легли в основу создания модели сорбирующего бонового заграждения.

Ключевые слова: сорбция нефти и нефтепродуктов, очистка водоемов, боновые заграждения, угольные барьеры.

The work is dedicated to the development of coal barriers to clean water from oil spills. Obtained with the help of simple and does not require sophisticated technology equipment from a cheap and environmentally friendly raw coal, it has a high adsorption capacity for oil and petroleum products, buoyant, low water absorption. These properties are proposed sorbent formed the basis for creating a model of sorbent boom.

Keywords: sorption of petroleum and petroleum products, cleaning of ponds, booms, barriers coal.

Нефтепродукты являются одними из наиболее распространенных антропогенных загрязнителей поверхностных водоемов и водотоков. Поэтому особенно важным становится процесс оперативного удаления нефтяного загрязнения с поверхности воды. В связи с экологической напряженностью проблема получения и поиска новых сорбентов, так же как и разработка новых сорбционных технологий, является актуальной. Особый интерес представляют многотоннажные производства, такие как, например, лесоперерабатывающая и деревообрабатывающая промышленности. В качестве эффективных дешевых сорбентов может быть использован уголь из древесины букового дерева.

Получение угольного сорбента проводили по упрощенной технологии костовым методом. В качестве вспомогательных операций было использовано дробление до получения кускового угля неправильной формы размером 15-30

мм в диаметре. Способ экономически выгоден, не требует применения химических реагентов для активации, прост в техническом исполнении.

Одну из важнейших характеристик любого сорбента - удельную поверхность – определяли способом адсорбции кристаллического фиолетового, который заключается в измерении адсорбционной активности угля по отношению к красителю. Для определения нефтеемкости использовали методику по [1]. Нефтеемкость букового угля рассчитывают по отношению массы поглощенного нефтепродукта к массе сорбента. Определение водопоглощения проводили по аналогии с определением нефтеемкости. Механическая прочность угля определяли испытанием во вращающемся барабане (барабанная проба) [2]. Показателем ее служит остаток угля в барабане. Результаты проведения экспериментов приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Характеристика букового угля в сравнении с аналогами [3]

Параметры / нефтесорбенты	Размер, мм	Удельная поверхность, м ² /г	Нефте-емкость, г/г	Водопоглощение, г/г	Прочность, %
Полученный буковый уголь (БУ)	15-30	541,27	1,3	0,5	60
БАУ-МФ	10-35	520-700	1,2 (по моторному маслу)	0 - 1	50
ОУ-А	10-30	670-710	2,3 (по моторному маслу)	0,8	55
ТНС	10-30	950-1050	5,2 (по моторному маслу)	1,2	85

Целесообразно совместить процесс локализации разлива нефти и нефтепродуктов при помощи боновых ограждений и процесс сбора нефти сорбционным методом. Такой способ очистки можно реализовать, если изготовить нефтепоглощающее боновое ограждение на основе полученных углей, с учетом их сорбционной способности. Поэтому изучив термодинамику и кинетику сорбции углеводородов из воды на буковом угле были проведены расчеты для создания боновых ограждений.

Для определения оптимального размера бонов исследовали высоту подъема нефтепродуктов в боне с углем. За высоту подъема дизельного топлива принималась верхняя граница светлой фракции, по прекращению ее роста во времени. Результаты исследований, показали, что максимальная высота подъема нефтепродукта в боне, наполненном буковым углем, составила 90 мм. После полного насыщения нефтепродуктами боны таких размеров приобретают гидрофобные свойства и не тонут.

Для внешней оболочки бонов исследовали сорбционные способности натуральных, искусственных и синтетических материалов. Нефтеемкость материалов определялась весовым методом, по разнице масс материалов до и после

поглощения нефтепродукта. Натуральные ткани являются дополнительным сорбирующим веществом, однако использование натуральных тканей дорого и не обеспечивает требуемой долговечности и прочности бонов. Согласно исследованиям, сорбционная способность угольных при использовании синтетической ткани увеличивается на 15%. Для изготовления бонов предложено использовать синтетические ткани. Капроновая сетка, устойчива к нефти, бензина, масел и ультрафиолета, а также сохраняет прочность в мокром состоянии.

Исходя из экспериментальных исследований сорбционной способности угля предлагаем общую модель боновых заграждений. Боны представляют собой 10-ти метровые секции, выполненные из сетки, заполненные буковыми углями. Боны имеют металлические карабины и кольца, легко могут быть соединены между собой. Поглотительная способность одной секции бона составляет до 2 кг нефти. Боны содержат верхний и нижний силовые элементы, нижний одновременно выполняет роль балласта. Секция бона разделяется на 8 частей пластинами для складывания бона. Пластины снабжены ручками для удобства переноски и установки бонов. Боны устанавливаются как на стоячей воде, так и на водоемах с течением (до 1,7 м/с). С учетом данных по изучению термодинамики сорбции букового угля установлено, что диапазон рабочих температур +5 ... +40 °С. Для постановки бонов используются якорные системы, траловые устройства, лебедки. Для локализации и ликвидации нефтяного пятна необходимо лишь соединить нужное количество бонов и окружить разлив. Насыщенные нефтью и нефтепродуктами боны могут использоваться в качестве топлива в бытовых и промышленных печах в смеси с углем, дровами и самостоятельно. Прекрасно подойдут для отопления, как коттеджей, так и котельных, ТЭЦ. Высокая калорийность и низкая цена сделают отопление менее затратным, а золу, полученную после сгорания, можно использовать в качестве удобрения.

Литература:

1. ТУ 214-10942238-03-95 «Оценка эффективности сорбента».
2. ГОСТ 6217-74 «Уголь активированный древесный дробленый».
3. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей / Е.В. Веприкова, Е.А. Терещенко, Н. В. Чеснокова, М.Л. Щипкоа, Б.Н. Кузнецова. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2010 3) с. 285-304

УДК 544.478

СОЗДАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕРЫ ИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ

С.А. Чалышев, Л.А. Джигола
Астраханский Государственный Университет
E-mail: n.g.c.s.2008@mail.ru

Разработана методика создания модифицированного медь-марганцевого катализатора на минеральной основе для удаления соединений серы из нефте-

продуктов. Экспериментальным путем доказано действие данного катализатора на примере очистки мазута и смазочного машинного масла от серосодержащих соединений.

Ключевые слова: медь-марганцевый катализатор, нефтепродукты, минеральная основа, соединения серы

The technique of creation of the modified the copper - manganese catalyst on a mineral basis for removal of compounds of sulfur from oil products is developed. Operation of this catalyst on the example of purification of fuel oil and grease engine oil of sulfur-containing connections is experimentally proved.

Keywords: the copper - manganese catalyst, oil products, a mineral basis, compounds of sulfur.

Важнейшей задачей переработки нефти является выделение и правильное использование ее гетероатомных компонентов. Одним из важнейших гетероэлементов нефтепродуктов является сера [1]. В нефти сера встречается в виде растворенной элементарной серы, сероводорода, меркаптанов, сульфидов, дисульфидов и производных тиофена, а также в виде сложных соединений, содержащих одновременно атомы серы, кислорода и азота в различных комбинациях. Соединения серы токсичны, имеют неприятный запах, способствуют отложению смол, в соединениях с водой вызывают интенсивную коррозию оборудования нефтеперерабатывающих установок и топливной арматуры двигателей. Кроме того, соединения серы в топливе приводят к загрязнению окружающей среды [2].

Большинство химических и нефтехимических процессов в промышленности не обходятся без использования катализаторов. Катализаторы обладают способностью ускорять химические процессы, увеличивать их эффективность, снижать возможность образования побочных продуктов, давать возможность реакции быть осуществленной в тех или иных условиях. Сорбционный процесс является хорошо управляемым и автоматизируемым, что является его несомненным достоинством. Используя процессы сорбции можно качественно и экономично очистить нефтепродукты от серы и серосодержащих производных.

На основании выше сказанного была разработана методика по созданию модифицированного медь-марганцевого катализатора на минеральной основе и проведены испытания в лабораторных условиях по очистке нескольких видов нефтепродуктов от серосодержащих соединений.

На первой стадии эксперимента необходимо было определить содержание общей серы в сплавленном тигле в нефтепродуктах. Для этого была использована методика определения серы ГОСТ 1431-85, которая позволяет определить серу в смазочных маслах, маслах с присадками, присадках, нефтяном топливе (мазут) и других тяжелых нефтепродуктах (при содержании серы от 0,5 % и более).

Метод состоит в разложении нефтепродукта в тигле сплавлением со смесью двуокиси марганца (MnO_2) и безводного углекислого натрия с последующей обработкой раствора сульфатов избытком хромовокислого бария и определении массовой доли серы косвенным йодометрическим титрованием.

Данный эксперимент был поставлен с использованием мазута и смазочного масла, теоретическое содержание серы в которых равнялось 3,5 и 1,5 % соответственно [3].

В ходе эксперимента были получены данные о содержании серы в нефтепродуктах до пропускания через модифицированный катализатор и после (таблица 1).

Таблица 1 - Содержание серы в нефтепродуктах

№ опыта	Содержание серы в нефтепродукте до очистки, %	Содержание серы в нефтепродукте после каталитической очистки, %	Эффективность очистки, %
Мазут			
1	79,82	34,83	43,63
2	72,56	26,12	36,00
3	75,47	33,38	44,23
Статистическая обработка данных	$75,95 \pm 6,71$	$31,44 \pm 8,58$	$41,29 \pm 8,44$
Смазочное машинное масло			
1	1,45	0	100
2	2,90	0	100
3	1,45	0	100
Статистическая обработка данных	$1,93 \pm 1,54$	0	100

Анализируя полученные результаты (табл. 1) можно отметить, что эффективность очистки медь-марганцевым катализатором для тяжелых фракций нефти, содержащих большое количество серы (70-80 %), составляет 40%, для фракций, содержащих серу от 1-7 %, очистка составляет 100 %.

Литература:

1. Большаков Г.Ф. Сераорганические соединения нефти. Новосибирск: Наука, 1986, 243 с.
2. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды/ Л.Ф. Голдовская – М.: Мир, 2005, 256 с.
3. Шахнович М. И. Справочник Топлива. Смазочные материалы. Технические жидкости под ред. В.М. Школьников, М., 1999. 244 с.

**ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ РАСТВОРА АЗОКРАСИТЕЛЯ ХРОМОВОГО
КОРИЧНЕВОГО РЕАКТИВОМ ФЕНТОНА ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$)
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ УФ-СВЕТОМ**

А.Б. Исаев, А.Ш. Шахабудинов

Дагестанский государственный университет

E-mail: abdul-77@yandex.ru

Исследовано обесцвечивание раствора красителя хромового коричневого (ХК) с использованием реактива Фентона при облучении УФ-светом. Показано, что с ростом концентрации ионов железа степень окисления ХК увеличивается на 22% при облучении УФ-светом. Установлено, что при окислении молекул ХК реактивом Фентона значительная их часть окисляется за 20 минут процесса при концентрации пероксида водорода 0,15 мг/л.

Ключевые слова: обесцвечивания, краситель хромово коричневый, реактив Фентона, УФ-свет

The azo dye chrome yellow (CY) solution decolorization by Fenton and photo-Fenton oxidation is investigated. It is shown that the increasing concentration of iron ions CY oxidation number is increased by 22% when irradiated with UV light. It is found that in the process of oxidation much of CY molecules Fenton's reagent oxidizes for 20 minutes at a hydrogen peroxide concentration of 0.15 mg / l.

Ключевые слова: discoloration, dye chrome brown, Fenton's reagent, UV light

Сточные воды текстильных предприятий представляют серьезную проблему загрязнения окружающей среды, являются влагоемкими и их сброс на очистные сооружения в неочищенном виде приводит к гибели водной микрофлоры и фауны [1]. Большинство азокрасителей, используемых в настоящее время в процессе окраски текстиля, являются биологически трудноокисляемыми соединениями и могут оказывать мутагенное воздействие на человека [2].

Традиционные методы очистки сточных вод от красителей, такие как коагуляция, флокуляция, мембранное разделение (ультрафильтрация, обратный осмос), адсорбция на активированном угле или других адсорбентах приводят только к межфазному переходу красителей, не устраняя проблемы их обезвреживания. Использование биологических методов окисления также не приводит к полному удалению красителей из-за их устойчивости к биологическому окислению [3].

В настоящее время большое внимание уделяется передовым окислительным процессам (advanced oxidation processes (AOP)), таких как окисление системой ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$), известной как реактив Фентона в разных вариантах его ре-

ализации [4]. Использование реактива Фентона позволяет полностью обесцветить растворы красителей за короткий промежуток времени и, по нашему мнению, обладают большим потенциалом для практического использования [5].

В данной работе исследовано обесцвечивание раствора азокрасителя хромового коричневого (ХК) реактивом Фентона при облучении УФ-светом. Концентрацию красителя определяли спектрофотометрическим методом на фотоэлектроколориметре КФК - 2МП. Анализ проводили при длине волны 540 нм в кюветах длиной 2 см, учитывая разбавление и пользуясь заранее построенной градуировочной кривой. Ошибка определения оптической плотности раствора хромового коричневого составляла от 1 до 3%.

В присутствии Fe (II) происходит каталитическое разложение пероксида водорода, по приведенной ранее схеме, с образованием активных частиц (гидроксильный радикал) [6].

При окислении молекул ХК реактивом Фентона значительная их часть окисляется за 20 минут процесса при содержании пероксида водорода с концентрацией 0,15 мг/л (рис. 1). Тогда как, для окисления примерно такого же количества красителя чистым пероксидом водорода, требовалось, чтобы его концентрация в растворе составляла 10 мг/л.

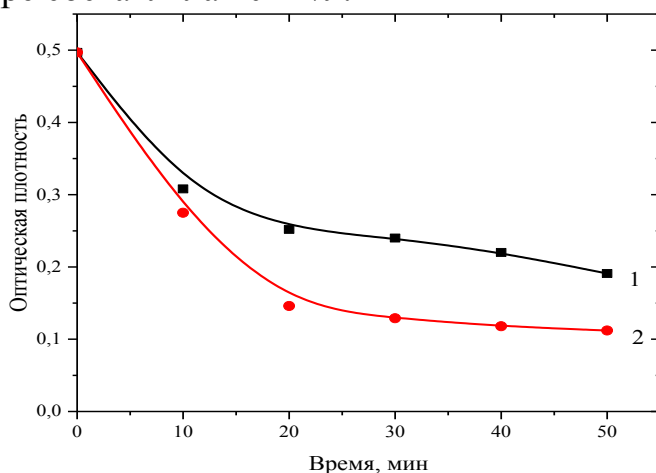


Рисунок 1 - Зависимость оптической плотности раствора красителя хромового коричневого от времени окисления пероксидом в присутствии ионов железа (II):
1 – без Уф-облучения; 2 – с Уф-облучением ($C_{кр.} = 100$ мг/л,
 C пероксида водорода = 0,15 мг/л, C железа (II)=0,1 мг/мл)

Полученные результаты показывают, что с увеличением концентрации ионов Fe^{2+} происходит повышение степени обесцвечивания, что подтверждает образование в растворе активных частиц за счет каталитического разложения пероксида водорода.

Нами также было изучено влияние концентрации ионов Fe^{2+} в присутствии пероксида водорода на степень обесцвечивания раствора красителя ХК. На рис. 2. представлена зависимость степени очистки раствора от красителя хромового ХК от концентрации ионов Fe^{2+} при обработке пероксидом водорода с концентрацией 0,15 мг/л.

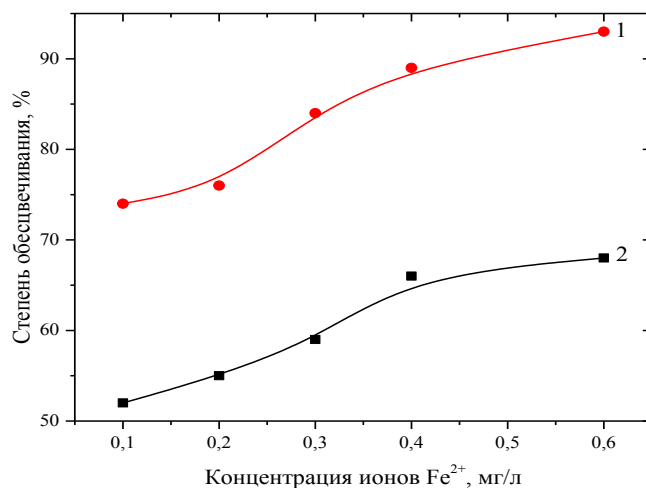


Рисунок 2 - Влияние концентрации ионов железа (II) на степень обесцвечивания раствора хромового коричневого: 1 – с УФ-облучением; 2 – без Уф-облучения ($C_{кр.} = 100$ мг/л, время обработки 30 минут, C пероксида водорода = 0,15 мг/л)

Как видно из рисунка 2, добавление ионов железа с концентрацией 0,1 мг/л приводит к увеличению степени окисления красителя ХК на 35% по сравнению с процессом окисления без добавления ионов железа (рис. 2). Одновременное облучение раствора красителя в присутствии реактива Фентона приводит к увеличению степени обесцвечивания на 50 % по сравнению с процессом окисления молекул ХК пероксидом водорода (рис. 2).

При сравнении процессов окисления красителя ХК пероксидом водорода и реактивом Фентона при облучении УФ светом, то в этом случае эффективность окисления увеличивается на 43 %.

С ростом концентрации ионов железа степень обесцвечивания раствора ХК также повышается в обоих случаях. Эта величина при осуществлении процесса окисления ХК реактивом Фентона увеличивается на 19% и 22% с ростом концентрации ионов железа (II) от 0,1 мг/л до 0,6 мг/л, без облучения и при облучении УФ-светом, соответственно.

Литература:

1. Тимофеева С.С. Химия и технология воды.1991, т. 13, с. 555-570.
2. Грушенко Я.И., Тимофеева С.С. Гигиена и санитария.1983, с. 75.
3. Киселев А.М. Росс. Хим. Журнал. 2002, т. XLVI, с. 20.
4. Kabita D., Sekhar B. J. Environ. Monit. 2002, v. 4, p. 754-760.
5. Munoz M., de Pedro Z.M., Casas J.A., Rodriguez J.J. Appl. Catal. B: Environ. 2015, v. 176, p. 249-265.
6. Punzi M., Anbalagan A., Börner R.A., Svensson B.M., Jonstrup M., Mattiasson, B. Chem. Eng. J. 2015, v. 270, p. 290-299.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ МЕДИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГЛИНОЙ

Ф.Г. Гасанова, А.К. Меджидов, Т.Р. Османов

ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет»
367000 Республика Дагестан, г. Махачкала ул. М. Гаджиева 43а
E-mail: fatimagasanova@mail.ru

Был изучен процесс очистки сточных вод от ионов меди. Определена адсорбционная емкость глины по ионам меди. Исследована зависимость степени сорбции от исходной концентрации ионов меди (II). Изучено влияние модификации глины на ее адсорбционную способность.

Ключевые слова: глина, модификация, ионы меди, очистка сточных вод

Sewage treatment process from copper ions was studied. Determined adsorption capacity of clay by copper ions. The dependence of the degree of sorption of the initial concentration of the copper ion (II). The influence of clay modification on its adsorption capacity.

Keywords: clay, modification, copper ions, sewage treatment

Хотя постоянно совершенствуются старые и создаются новые технологии, одним из наименее экологичных производств остается гальваническое. В этом производстве потребляется большое количество воды высокого качества и сбрасывается большое количества сточных вод. При работе гальванических цехов на предприятии образуются отработанные гальванические растворы. В них содержится много токсичных примесей. Наиболее опасны для окружающей среды ионы тяжелых металлов – кадмия, меди, цинка, хрома, никеля, свинца. Каждый год со сточными водами гальванических цехов теряется более 0,46 тысяч тонн меди, 3,3 тысяч тонн цинка, десятки тысяч тонн кислот и щелочей [1].

Соединения меди и цинка, которые поступают в водные экосистемы вместе со сточными водами из очистных сооружений гальванического производства, способны оказывать вредное влияние на окружающую среду. Если концентрация меди в сточных водах больше 1,9 мг/л тормозится процесс сбраживания осадков на очистных сооружениях. При концентрациях меди около 10,0 мг/л эффективность очистки становится меньше на 5 % [2].

Установлено, что соединения меди при концентрациях (более 0,004 г/л) вызывают токсическое воздействие на водную фауну. ПДК для меди (II) в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 1 мг/л, рыбо-хозяйственных водоёмов - 0,001мг/л[3].

Для очистки сточных вод, содержащих тяжелые металлы, применяют реагентные, мембранные, электрохимические, биохимические и сорбционные методы.

Была исследована очистка сточных вод от ионов меди адсорбционным методом. Для всех экспериментов использовали модельный раствор, содержащий различные концентрации Cu^{2+} . В колбу помещали 50 мл модельного раствора, добавляли 0,5 г адсорбента.

В качестве адсорбента использовалась глина Архитского месторождения. Месторождение представлено пластообразной залежью красных глин, приуроченных к толще верхней юры. Мощность глин 10-26 м, протяженность более 2км. Сорбент представляет собой твердую массу бледно-розового цвета. Для определения концентрации меди при большой конечной концентрации использовали фотометрический метод, основанный на образовании комплекса с аммиаком, при маленькой - экстракционно-фотометрический метод с применением раствора диэтилдитиокарбамата свинца.

Адсорбционную способность можно оценить, сравнивая значения исходной концентрации катиона в растворе с остаточной концентрацией иона металла в растворе после контакта с адсорбентом. Рассчитана адсорбция ионов меди (II) на глине. Полученная изотерма приведена на рисунке 1.

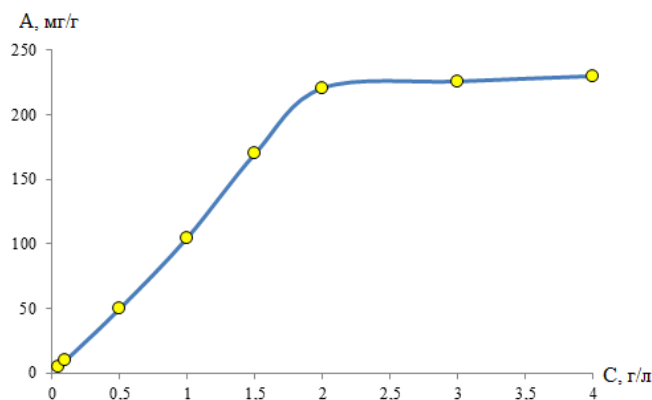


Рисунок 1 - Изотерма сорбции меди (II) на глине. $m_{\text{глины}} = 1 \text{ г}$, $t=60 \text{ минут}$, $T=293\text{K}$, $\text{pH}=3,0$

Данная изотерма относится к классу изотерм Ленгмюра. Им характерно насыщение адсорбционного слоя при определенной концентрации, выше этой концентрации адсорбция достигает предела. Максимальная адсорбционная емкость глины по ионам меди составляет 220 мг/г (3,44ммоль/г).

В таблице 1 приведена зависимость степени сорбции от исходной концентрации ионов меди (II).

Таблица 1 - Зависимость степени сорбции от исходной концентрации ионов меди ($m_{\text{глины}}=1 \text{ г}$)

C_0 , мг/л	C_k , мг/л	$S_{\text{сорб}}$, %
10	0,04	99,6
50	0,17	99,7
100	0,50	99,5
200	1,6	99,2
300	12,0	96,0
500	25,6	94,9
1000	87,0	91,3

Как видно из приведенных в таблице данных, при исходной концентрации ионов меди (II) 10-100 мг/л после адсорбционной очистки концентрация меньше значения ПДК_{Cu²⁺} для питьевой воды.

При адсорбционной очистке от ионов меди использовали глину без обработки и прошедшую модификацию карбонатом натрия, хлоридом натрия, соляной кислотой. Для модификации использовали растворы солей, с концентрацией 2%. Соотношение Т:Ж составляет 1:10. Растворы выдерживали при 50 °С в течении 6 часов. При модификации глины кислотой соотношение Т:Ж = 1:10. К 5 г глины добавляли 50 мл 2М соляной кислоты, обработку проводили до прекращения выделения пузырьков газа. Модифицированную глину отделяли декантацией, промывали несколько раз дистиллированной водой, затем высушивали. После высушивания использовали в процессе адсорбции. В 3 колбы помещали по 50 мл модельного раствора с содержанием Cu²⁺ 500 мг/л, добавляли по 0,5 г адсорбента, перемешивали в течении 30 минут. После проведения адсорбции поглотитель отделяли фильтрованием, затем в растворе определяли концентрацию Cu²⁺. Зная начальную и конечную концентрацию, рассчитывали степень сорбции. Полученные в результате эксперимента данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Влияние модификации на адсорбционные свойства глины (C_{Cu²⁺} = 500 мг/л, m_{глины} = 0,5 г)

Вещества для модификации	C _к , мг/л	S _{сорб} , %
без обработки	52,4	89,5
Хлорид натрия	49,6	90,1
Карбонат натрия	2,8	99,4
Соляная кислота	5,5	98,9

Как видно, из представленных в таблице данных степень адсорбции для глины без обработки и при модификации хлоридом натрия составляет около 90 %. Для глины, которую модифицировали карбонатом натрия, степень очистки составляет 99,4%. Для глины, которую модифицировали соляной кислотой, степень очистки составляет 98,9%.

Литература:

1. Скороходов В.Ф., Месяц С.П., Остапенко С.П. Горный журнал. – 2010. – № 9. – С. 106–108.
2. Дьяченко А.В., Ильин В.И. Экология промышленного производства. – 2009. – № 3. – С. 47– 49.
3. Морозов Д.Ю., Шулаев М.В., Храмова И.А., Хабибуллина Л.И. Химическая промышленность. – 2007. – Т. 84. – № 3. – С. 141–144.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ВОД АРТЕЗИАНСКИХ СКВАЖИН, РАСПОЛОЖЕННЫХ В СЕЛЕ НОВЫЙ БОРЧ БАБАЮРТОВСКОГО РАЙОНА

А.Т. Исаханова

Дагестанский государственный университет

E-mail: a.isakhanova@mail.ru

Проведен физико-химический анализ трех скважин, находящихся на территории села Новый Борч Бабаюртовского района. Полученные результаты показывают превышение содержания аммонийного азота в скважине 1 и 3 в 3,6 и 1,25 раз, соответственно. Во всех скважинах превышена перманганатная окисляемость. Установлено, что воды этих скважин относятся к гидрокарбонатным.

Ключевые слова: природная вода, показатели качества воды, физико-химический анализ.

The physico-chemical analyses of three wells in the territory of the village of New Borch Babayurtovsky District are investigated. The results obtained show excess ammonia nitrogen content in the well 1 and 3 in 3.6 and 1.25 times, respectively. All wells exceeded permanganate oxidation. It is found, that these water wells are bicarbonate type.

Keywords: natural water, indicators of water quality, physical and chemical analysis.

Вода является самой главной и необходимой частью жизни [1]. Нам она нужна везде - в быту, сельском хозяйстве и в промышленности. Вода важна организму в большей степени, чем все остальное, за исключением кислорода. Человек может прожить без пищи 3-4 недели, а без воды - всего лишь несколько дней [1].

Живой клетке вода требуется как для сохранения своей структуры, так и для нормального функционирования. Вода помогает регулировать температуру тела, также она служит в качестве смазки, которая облегчает движение суставов [2]. Вода играет важную роль в построении и восстановлении тканей тела.

Когда потребление воды резко сокращается, человек заболевает. Может случиться так, что организм начинает хуже функционировать. Вода нужна людям не только для питья, но и для того чтобы человек мог содержать себя в хорошем состоянии, с точки зрения гигиены [3].

Вода окружает нас везде. Она является самым распространенным веществом в мире и вместе с тем малоизученным в природе [4].

Почти $\frac{3}{4}$ поверхности земного шара покрыты водой. Это океаны, моря, реки и озера. Много воды находится в природе в газообразном состоянии, в виде

огромных масс снега и льда лежит она круглый год на вершинах высоких гор и в Заполярье. Она находится также и в недрах земли, пропитывает почву и горные породы.

Собственно говоря, воду тоже нужно использовать рационально. Нерациональное использование подземных вод является одной из самых актуальных проблем в Дагестане.

В виду отсутствия в настоящее время альтернатива артезианским водам, как источнику водоснабжения в Северном Дагестане, необходимо проведение детальных и системных исследований артезианских вод региона [5].

Данная работа посвящена анализу воды из трех артезианских скважин, расположенных на территории села Новый Борч Бабаюртовского района, население которого вынуждено использовать эту воду для питьевого водоснабжения.

Целью данной работы было проведение физико-химического анализа артезианских скважин села Новый Борч и дать сравнительную оценку после введения.

Анализ компонентов исследуемых объектов проводился методами атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе марки Contra 700 (Analitik Jena, Германия), фотометрическими методами на спектрофотометре SPECORD 210 (Analitik Jena, Германия), объемными методами и по другим Гостовским методикам. Полученные данные по трем скважинам сведены в табл.1.

1 - скважина № 1, 2 - скважина № 2, 3 - скважина № 3.

Таблица 1 - Физико-химический состав артезианских вод села Новый Борч

№	Компонент	1	2	3	ПДК
1	Прозрачность, см	>20	>20	>20	20
2	Цвет	0	0	0	20 ⁰
3	Запах	0	0	0	2 балла
4	Карбонаты, (CO ₃ ²⁻), мг/л	0	0	0	-
5	Гидрокарбонаты (HCO ₃ ⁻), мг/л	519	427	476	-
6	Хлориды (Cl ⁻), мг/л	23,0	25,7	26,6	350
7	Сульфаты (SO ₄ ²⁻), мг/л	269	480	423	500
8	Жесткость общая, ммоль/л	2,8	2,4	3,2	7,0
9	Кальций (Ca ²⁺), мг/л	36	24	32	-
10	Магний (Mg ²⁺), мг/л	17	15	15	-
11	Стронций (Sr ²⁺), мг/л	0,71	0,65	0,61	-
12	Литий (Li ⁺), мг/л	0,10	0,17	0,13	-
13	Калий (K ⁺), мг/л	5,0	8,5	6,1	-
14	Натрий (Na ⁺), мг/л	120	290	190	-
15	Железо общее (Fe ²⁺ , +Fe ³⁺), мг/л	0,14	0,091	0,16	0,3
16	Медь (Cu ²⁺), мг/л	0,00014	0	0,00011	2,0
17	Цинк (Zn ²⁺), мг/л	0	0,0021	0,0067	3,0
18	Свинец (Pb ²⁺), мг/л	0,00026	0	0	0,1
19	Кадмий (Cd ²⁺), мг/л	0,000006	0	0	0,001
20	Мышьяк (As об.), мг/л	0,0013	0,0045	0,0012	0,05
21	Ртуть (Hg), мг/л	0,000006	0,00004	0	0,0005

22	Азот нитратный (NO ₃ ⁻), мг/л	0,4	0	6,9	45
23	Азот нитритный (NO ₂ ⁻), мг/л	0	0	0,089	3,3
24	Азот аммонийный (NH ₄ ⁺), мг/л	7,2	1,9	2,5	2,0
25	Фториды (F ⁻), мг/л	0,33	0,23	0,16	1,5
26	Общая минерализация, мг/л	787	1088	795	1000
27	Перманганатная окисляемость, мгО/л ⁻¹	14,40	10,56	12,32	5,0
28	Реакция воды	6,2	7,8	7,7	6-9

Как видно из таблицы 1, воды исследованных трех скважин относятся к гидрокарбонатным водам. Только в скважине №2 минерализация превышает норму, это означает, что общее солесодержание повышено, и она относится к солоноватым водам.

Установлено, что длительное употребление высокоминерализованной воды приводит к развитию мочекаменной и желчнокаменной болезней.

В скважинах № 1 и 3 наблюдается превышение содержания аммонийного азота в 3,6 и 1,25 раз, соответственно.

Известно, что соединения азота в виде солей аммония могут оказывать отрицательное воздействие на организм. Они вступают в реакцию с белками, что приводит к их денатурации, нарушает дыхание клеток и тканей организма. Поражается центральная нервная система, печень, органы дыхания, наблюдаются сосудистые изменения. Регулярное использование воды с содержанием солей аммония более 1,5-2 мг/л приводит к ацидозу, нарушению кислотно-щелочного баланса из-за нарушения выделения органических кислот и организма.

Из табл. 1 также видно, что значение перманганатной окисляемости в трех пробах повышено в 2-3 раза, что говорит о наличии повышенных концентраций органических и минеральных веществ, окисляемых этим окислителем.

Таким образом, в случае применения этих вод для питья необходима предварительная их доочистка.

Литература:

1. ГОСТ-РФ 51232-98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методом контроля качества»
2. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка/Под ред. Г.И. Николадзе. М.: Изд. МГУ, 2003. с.669.
3. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01, М.: Минздрав России, 2002 г.
4. Самылина И.А., Пятигорская Н.В., Сапожникова Э.А., Митькина Л.И., Лавренчук Р.А., Багирова В.Л. Вода очищенная // Фармация №2, 2010 – с.4
5. Исаханова А.Т. Проблема качества питьевой воды в Дагестане.// Материалы Международной научно-практической конференции «Проблемы рационального использования природных ресурсов и охрана окружающей среды. Экологические и правовые аспекты» М. 2010, с.264-266.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

И.Х. Хизриева, Ш.Г. Аммаева
Дагестанский государственный университет
E-mail: shanaz.ammaeva@yandex.ru

Синтезирован кремнезоль с помощью природной сероводородной воды Талгинского месторождения Республики Дагестан, определены его физико-химические характеристики и возможность использования для сорбции ионов тяжелых металлов.

Ключевые слова: кремнезоль, коллоидный диоксид кремния, сорбция, тяжелые металлы.

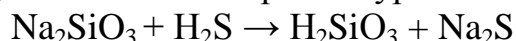
Silica sol synthesized using natural hydrogen sulfide water of Talgi field Dagestan Republic, determined its physical-chemical characteristics and it's use for the sorption of heavy metal ions.

Keywords: silica sol, colloidal silica, sorption, heavy metals.

Синтезу кремнезоль (силикагелей) посвящено большое количество исследований. Экспериментальный материал содержит множество приемов и методик, позволяющих получать кремнезоли с заданными параметрами структуры путем воздействия на коллоидную систему на всех стадиях перехода золя в гель.

Одним из способов получения коллоидного раствора диоксида кремния является метод нейтрализации силикатов щелочных металлов неорганическими кислотами [1].

Образец кремнезоля получали по соответствующей технологии [2] - взаимодействием сероводорода и силиката натрия по уравнению реакции:



Источником сероводорода служит сероводородная вода Талгинского месторождения Республики Дагестан, с достаточно высоким его содержанием (180 – 230 мг/л).

Было определено оптимальное соотношение силикат натрия - сероводородная вода как 1:4.

Полученный раствор с осадком фильтровали и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфид-ионы. Гель кремниевой кислоты высушивали при температуре 35-40°C.

В полученном кремнезоле определяли по известным методикам [1,3] следующие физико-химические характеристики: концентрации оксидов натрия и

кремния (методом титрования), средний радиус наночастиц золя (турбидиметрическим методом) и значение рН с помощью иономера И-120.2

Физико-химические характеристики образца кремнезоля представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические показатели образца коллоидного диоксида кремния

Характеристики	Кремнезоль полученный с использованием сероводородной воды
Концентрация Na_2O , %	25,94
Концентрация SiO_2 , %	71,03
Размер частиц дисперсной фазы, нм	100 - 250
рН	7,3

Для подтверждения предположения эффективности применения полученного кремнезоля в качестве сорбента для удаления ионов металлов из технологической воды был проведен эксперимент по удалению из модельной технологической воды ионов металлов данным кремнезолью и определена его сорбционная емкость [4].

В результате проведенных экспериментальных исследований получены следующие значения сорбционной ёмкости кремнезоля: по ионам меди - 2,40 – 2,45 мг/г; по ионам никеля - 2,42 – 2,49 мг/г; по ионам железа - 2, 48 мг/г и по ионам хрома - 2,26 – 2,35 мг/г при исходной концентрации каждого из ионов металлов в многокомпонентной модельной технологической воде 10 мг/л.

На рис. 1, полученные экспериментальные данные представлены в виде кинетических кривых адсорбции ионов тяжёлых металлов частицами кремнезоля.

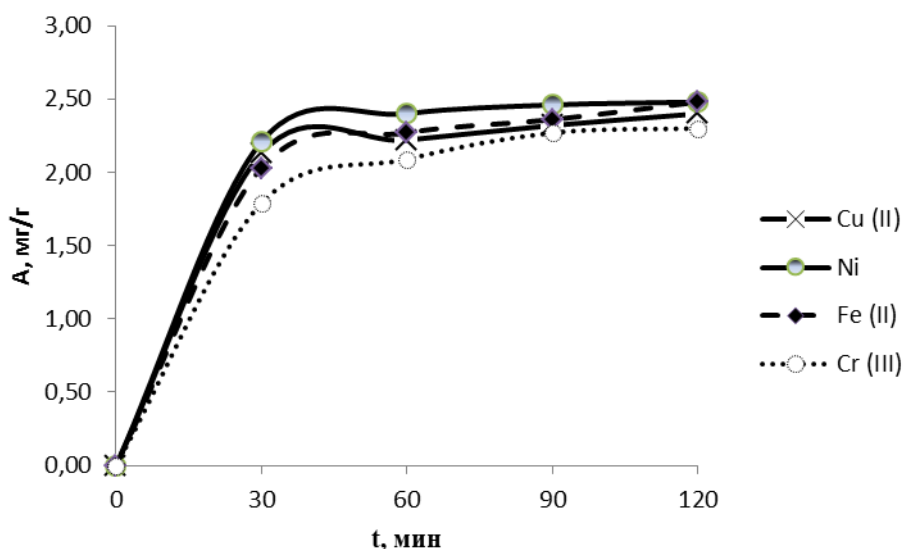


Рисунок 1 - Кинетические кривые сорбции ионов металлов кремнезолью

Для принятия решения о практическом использовании адсорбента пользуются важной характеристикой - степенью очистки. Значения степени очист-

ки многокомпонентного раствора от ионов металлов представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Степень очистки воды от ионов металлов

Ионы	$C_{исх}$, мг/л	$C_{равн}$, мг/л	α , %
Cu^{2+}	10	0,39	96,1
Ni^{+}	10	0,09	99,1
Fe^{2+}	10	0,10	99,0
Cr^{3+}	10	0,79	92,1

Проведенные исследования показали эффективный практический выход кремниевой кислоты. Полученный кремнезоль достаточно однороден и, может быть применен в качестве сорбента для удаления ионов тяжёлых металлов из технологической воды.

Проведенные исследования показали, что кремнезоль обладает достаточно хорошей сорбционной способностью.

Как следует из результатов проведенных исследований, обработка природной модельной технологической воды кремнезоль имеет достаточно высокую эффективность: хорошо сорбируются ионы Ni и Fe (II) – 99%, слабее ионы Cu (II) и Cr (III) – 92 – 96 %.

Литература:

1. Шабанова Н.А., Сарнисов П.Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем, М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012, - 328с.
2. Хизриева И. Х., Алиев З. М., Айдемирова З. О. Способ получения геля кремниевой кислоты. Патент № 2525087 РФ, 2014.
3. Семенов Ю. В. Лабораторный практикум по курсу: «Коллоидная химия» для студентов 2-го курса специальности «Инженерная защита окружающей среды». Московский государственный горный университет, 2005.- 49 с.
4. Хизриева И. Х., Аммаева Ш. Г. Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Экология и научно-технический прогресс. Урбанистика» Изд-во пермского национального исследовательского политехнического университета. 2013. - с. 273-275.

УДК 535.33:677.5

ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА

А.С. Редчук, А.М. Трушников, М.Л. Мараховская, Е.В. Левина, М.Е. Казаков
НПЦ УВИКОМ, г. Мытищи
E-mail: aredchuk@gmail.com

Исследованы термомеханические кривые вязкозного волокна и ИК спектры продуктов карбонизации. Показана связь между величиной деформации нагру-

женного и ненагруженного волокна в различных температурных интервалах и структурными изменениями, происходящими в процессе карбонизации.

Ключевые слова: углеродное волокно, вискоза, карбонизация, термомеханика, ИК спектр.

Thermomechanical curves of viscose fiber and IR spectra of its carbonization products are studied. A relation between the deformation value of the loaded and free fibers in various temperature ranges and the structural changes during carbonization is shown.

Keywords: carbon fibers, viscose, carbonization, thermomechanics, IR spectrum.

Целлюлозные волокна, в частности вискоза, остаются одним из основных видов сырья для производства углеродных волокон [1]. Не смотря на то, что карбонизация целлюлозы изучается очень давно [2,3], структурные превращения, лежащие в основе этого процесса, исследованы недостаточно. Целью настоящей работы было, с одной стороны, изучение изменения механических характеристик вискозного волокна в процессе карбонизации и, с другой стороны, исследование структурных изменений в отдельных температурных интервалах этого процесса методом ИК спектроскопии.

Материалы и инструменты. Исследовалось вискозное волокно Cordenka 700 Super 3 с линейной плотностью 368 текс (2000 филамент), пропитанное кремнийорганическим катализатором [4]. Термомеханические исследования выполнены на приборе TMA 402 F1, термический анализ – на приборе STA 449 F3 фирмы NETZSCH. На последнем также производили нагрев образцов до необходимых температур при исследовании ИК спектров. Во всех случаях волокна нагревали в атмосфере азота ОСЧ. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре Tenzor-27 фирмы Bruker.

Термомеханические исследования проводили в трех режимах статического нагружения волокна – 0,55 мгс/филамент (минимально возможная), 27 и 40 мгс/филамент. Полученные термомеханические кривые показаны на рис. 1.

Представленные на рисунке 1 кривые имеют характерные особенности, которые позволяют разделить каждую из них на четыре участка (зоны) с различным характером деформации. Температурные интервалы и значения деформации для каждой кривой приведены в таблице 1.

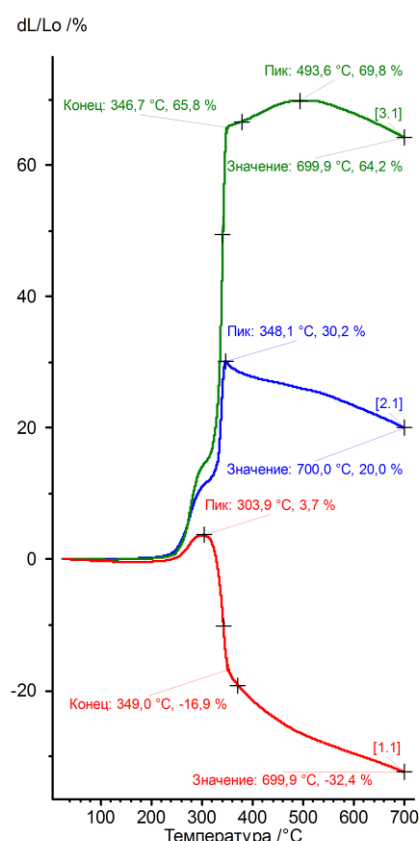


Рисунок 1 - Термомеханические кривые волокна Cordenka при нагрузках (снизу вверх) 0,55, 27 и 40 мг/фил-т

ратурные границы этих зон мало смещаются при изменении нагрузки на волокно.

Зона I (30 – 260°C). На начальном этапе нагрева деформация волокна незначительна. Скорость изменения деформации в этой зоне не превышает по модулю 0,007 %/°C

Зона II (260 – 290°C). В этой зоне, независимо от того, прилагается нагрузка или нет, деформация существенно усиливается и всегда положительна, даже при минимальной нагрузке. Скорость деформации составляет 0,08 до 0,4 %/°C и с увеличением нагрузки закономерно растет.

Зона III (330 – 350°C). Зона III характеризуется очень высокой скоростью изменения деформации и очень существенной зависимостью этой скорости от величины нагрузки. Даже при минимальной нагрузке скорость близка к 1 %/°C (в этом случае она отрицательна, то есть происходит быстрая усадка). При изменении нагрузки от 27 до 40 мгс/филамент скорость деформации растет более чем в два раза. Все это (и высокие скорости, и зависимость их величины и знака от нагрузки) позволяет предположить, что в этой зоне имеет место высокая подвижность структурных единиц волокна и волокно находится в вязкотекучем состоянии.

Сравнение кривых зависимости потери массы и деформации от температуры (Рис. 2) показывает, что начало зоны III практически совпадает с окончанием интенсивного разложения волокна. Области наиболее быстрой потери массы и максимальной деформируемости волокна смещены приблизительно на 20°, то есть структурные фрагменты волокна приобретают значительную подвижность только после завершения наиболее интенсивной стадии деструкции.

Промежуток между зонами II и III (температурный интервал 290 – 330°C), представляет собой переходный участок. На термомеханических кривых, полученных при минимальной нагрузке, здесь наблюдается максимум удлинения (302°C), а на кривых с нагрузкой 27 и 40 мгс/филамент – перегиб (при 312 и 316°C соответственно). Следует отметить также, что в этом интервале температур волокно наиболее нестабильно, на термомеханических кривых часто обнаруживаются скачки, шум.

Зона IV (350 – 700°C). Увеличение длины нагруженных образцов резко замедляется или останавливается при достижении некоторой температуры – в зависимости от нагрузки она меняется в относительно узком интервале 345 – 350°C. На кривых усадки при минимальной нагрузке при этих же температурах мы видим излом – уменьшение скорости усадки.

Поведение волокна при различных нагрузках в этой зоне различно. При нагрузке 27 мг/филамент выше 350°C происходит усадка волокна, которая протекает неравномерно. Вблизи 500°C наблюдается перегиб. Далее до 700°C усадка продолжается с большей скоростью. При нагрузке же 40 мгс/филамент при 350°C

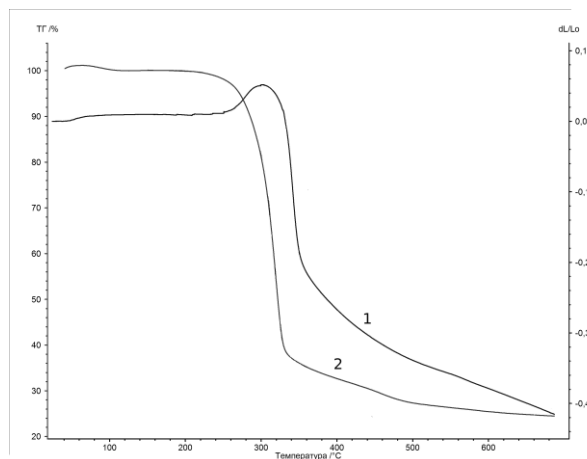


Рисунок 2 - Кривые ТМА (0,55 мг/фил-т, 1) и ТГ (2) волокна Cordenka

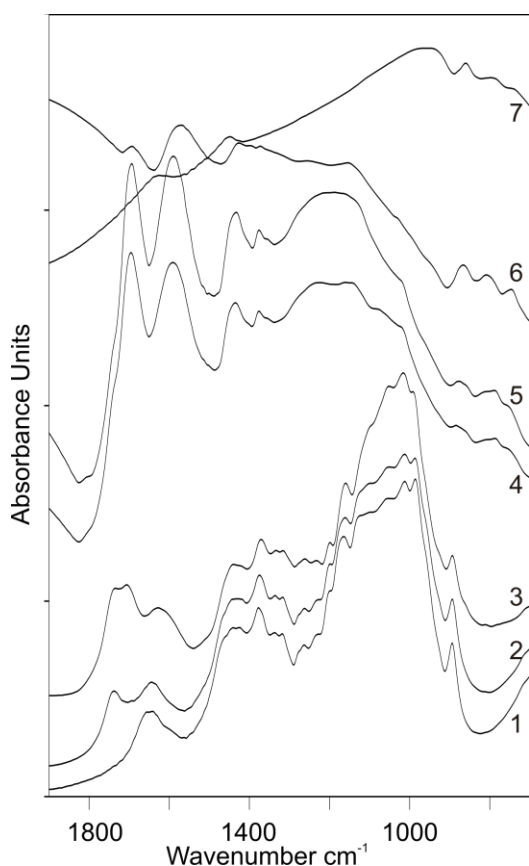


Рис. 3. ИК спектры волокна Cordenka: 1 – исходное волокно, 2 - 7 – волокно, нагретое до температур 260, 300, 330, 350, 500 и 700°C соответственно

свидетельствует ослабление полос колебаний пиранозных колец (895 см^{-1} и вблизи 1120 см^{-1}) и появление полосы 1707 см^{-1} , относящейся к валентным колебаниям карбонильной группы, сопряжённой с двойными связями. Максимум полосы поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ смещается в сторону низких частот, что говорит об увеличении длины цепей сопряжения.

При нагревании до температуры начала зоны III (330°C) и далее до 350°C полосы поглощения целлюлозы практически исчезают. В диапазоне $1800 - 1500\text{ см}^{-1}$ наблюдаются два относительно интенсивных пика – полоса валентных колебаний сопряжённых связей $\text{C}=\text{C}$ вблизи 1600 см^{-1} и полоса валентных колебаний связей $\text{C}=\text{O}$, сопряжённых с двойными связями при 1700 см^{-1} . Полоса колебаний карбонильной группы при 1738 см^{-1} ещё заметна в виде плеча на фоне полосы 1700 см^{-1} при 330°C , но к концу описываемого интервала температур практически исчезает, то есть карбонильные группы, не имеющие двойной связи в α,β -положении, отщепляются при пиролизе раньше, чем сопряжённые с двойными связями.

Произошедшие изменения в спектре говорят о том, что к этой температуре практически вся целлюлоза превращается в цепи атомов углерода, связанных сопряжёнными двойными связями, с периодическими включениями присоединённых к ним двойными связями атомов кислорода.

При дальнейшем повышении температуры (зона IV) ИК спектр становится всё менее структурированным. Полоса карбонильной группы и полоса сопряжённых

удлинение резко замедляется и далее кривые имеют колоколообразную форму: до температуры 500°C происходит незначительное удлинение (4 – 5%), затем такая же незначительная усадка.

Инфракрасные спектры образцов волокна Cordenka, нагретых до различных температур, представлены на Рис. 3.

При температурах обработки, соответствующих зоне I (до 260°C), ИК спектр волокна практически не изменяется, что говорит о незначительных изменениях структуры. Тем не менее, появление полосы поглощения карбонильной группы 1737 см^{-1} и смещение полосы сорбированной влаги 1650 см^{-1} в сторону низких частот говорят о начале деструкции. Смещение полосы 1650 см^{-1} в сторону низких частот происходит по причине постепенного замещения полосы сорбированной влаги расположенной в той же области спектра полосой двойных связей (валентные колебания $\text{C}=\text{C}$).

При дальнейшем нагревании волокна до 300°C (зона II) начинается разрушение основных молекулярных структур целлюлозы, о чем

ных двойных связей постепенно ослабевают, также исчезает и поглощение С–Н и О–Н связей в высокочастотной области (на рисунке не показаны).

В этом температурном интервале для спектра характерно наличие сплошного фонового поглощения с максимумом, который по мере роста температуры обработки смещается в сторону низких частот. Такие изменения в спектре свидетельствуют, по нашему мнению, о формировании в этом температурном интервале двумерных сеток из атомов углерода и постепенном увеличении их размеров. Следует отметить, что, как уже говорилось, на термомеханических кривых волокон Cordenka в температурном интервале 400 – 700°С, в особенности выше 500°С, имеется явная тенденция к усадке, что говорит об активном структурировании при этих температурах за счёт образования прочных углерод-углеродных связей.

Выводы. Температурный интервал, в котором происходит карбонизация вискозы, может быть разбит на несколько зон, существенно отличающихся по реакции волокна на нагружение. Максимальная деформируемость волокна Cordenka наблюдается в зоне III при температурах 330-350°С. Исследование ИК спектров волокон, прошедших термическую обработку, показывает, что каждой зоне соответствуют свои структурные особенности. В частности, для зоны максимальной деформируемости характерно наличие сопряженных систем двойных связей с небольшим количеством остаточных карбонильных групп, а для зоны IV (повышенная жесткость) – образование двумерных и пространственных сеток. Полученные данные могут быть использованы при разработке технологических процессов получения углеродных материалов.

Литература:

1. Кудрявцев Г.И., Варшавский В.Я., Щетинин А.М., Казаков М.Е. Армирующие химические волокна для композиционных материалов. – М.: Химия, 1992. – с.263.
2. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. – М.: Химия, 1974.– 376 с.
3. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. – М.: Варшавский, 2005. – 500 с.
4. Патент РФ № 2384657, 11.04.09.

УДК 532.13:536.22

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ВОДЫ «ИСТИ ИБАДИ» ЛЕНКЕРАНСКОГО РАЙОНА АЗЕРБАЙДЖАНА

М.А. Талыбов

Азербайджанский Технический Университет, Баку, АЗЕРБАЙДЖАН,
E-mail: misirkhan.talibov@yahoo.com

Приведены данные по теплофизическим свойствам геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района Азербайджана.

Для выявления химического состава и свойств геотермальной воды использованы: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II Optical Emission Spectrometer, *хроматограф DX-100*, установка Стабингера SVM 3000 и адиабатический калориметр.

Ключевые слова: термальные воды, плотность, теплоемкость, вязкость, измерительная ячейка, теплофизические свойства.

The data on thermophysical properties geothermal water "Isti ibadi" Lenkoran region of Azerbaijan. To identify the chemical composition and properties of geothermal water used: atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma IRIS Intrepid II Optical Emission Spectrometer, chromatograph DX-100, usclimate of Stabinger SVM 3000 and adiabatic calorimeter.

Keywords: thermal water, density, heat capacity, viscosity, the measuring cell, the thermophysical properties.

В рамках Государственной Программы по использованию альтернативных и возобновляемых источников энергии в Азербайджанской Республике, утвержденной распоряжением Президента Азербайджанской Республики от 21 октября 2004 года № 462 [1], в республике проводятся широкомасштабные работы по строительству ветряных, малых и больших гидротермальных и солнечных электростанций по использованию энергии биомассы, геотермальных вод и т.д.

В последние годы в связи с удорожанием традиционных источников энергии и их возможной нехваткой в будущем активно развиваются технологии, использующие термальные воды. До настоящего времени, исследования теплофизических свойств геотермальных и минеральных вод Азербайджана проводились в очень ограниченном интервале. В основном были изучены геологические и химические свойства этих вод [2-3]. Для использования геотермальных вод в различных энергетических установках необходимо знание их теплофизических свойств, которые почти не изучены. В течение последних нескольких лет в этом направлении ведутся работы на кафедре «Тепловая энергетика» Азербайджанского технического университета. В данной работе приводятся экспериментальные данные геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района, в южной части Азербайджана (рис.1).

Экспериментальная часть

Теплофизические свойства геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района изучены с использованием современных сертифицированных экспериментальных установок. Сначала был исследован химический состав воды в лабораториях кафедры «Техническая термодинамика» Ростокского Университета Германии с использованием атомно-эмиссионного спектрометра [5] с индуктивно-связанной плазмой IRIS Intrepid II Optical Emission Spectrometer производства Великобритании и *хроматографа DX-100* [6-7], принцип работы, которых приведены в [6, 8].

Полученные результаты приведены в таблице 1.



Рисунок 1 - Геотермальный источник «Исти Ибади», Ленкеран [4]

Таблица 1 - Химический состав геотермальной воды «Исти Ибади»
Ленкеранского района Азербайджана

Анализ катионов					
минералы	миллиграмм / литр	минералы	миллиграмм / литр	минералы	миллиграмм / литр
Al 1670	0.01	Hg 1849	0.02	S 1820	14.3
As 1890	0.01	K 7664	5.59	Sb 2175	0.02
B 2089	3.88	Li 6707	0.18	Se 1960	0.02
Ba 2304	0.01	Mg 2790	0.59	Si 2124	13.0
Ca 3181	240	Mn 2939	0.06	Sn 1899	0.01
Cd 2288	0.01	Mo 2020	0.01	Ti 3349	0.024
Co 2286	0.01	Na 8183	958	Tl 1908	0.05
Cr 2055	0.01	Ni 2316	0.01	V 2924	0.01
Cu 3247	0.01	P 2136	0.01	Zn 2062	0.01
Fe 2599	0.141	Pb 2203	0.01	Сәми:	1236.015
Анализ анионов					
Хлориды	794.1	Нитраты	2.4	Сульфаты	57.4

Для измерения плотности геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района при высоких давлениях и температурах была использована высокоточная экспериментальная установка, реализующая метод плотномера с вибрационной трубкой [9]. Данный метод в современной экспериментальной теплофизике отличается высокой точностью измерений, простотой, незначительными временными и экономическими затратами, а также возможностью автоматизации процесса измерений. Принцип работы экспериментальной установки приведен в работах [10-12]. Основным элементом экспериментальной установки плотномера с вибрационной трубкой DMA НРМ фирмы Anton-Paar – это измерительная ячейка, внутри которой имеется вибрационная трубка Hastelloy C-276, изготовленная из сплавов нержавеющей стали на основе никеля, имеющих высокую стойкость к коррозии. Температура в измерительной ячейке поддерживается с точностью 0.01 К и измеряется с помощью платинового термометра сопротивления (ITS-90) Pt100 (Тип 2141) с погрешностью ± 15 мК. Давление создается с помощью насоса НР и измеряется с помощью сенсоров давления Р-

10 класса точности 0.1 % и НР-1 класса точности 0.5 % от максимально измеренного значения. Сигналы измерителей давлений также передаются на контрольно-вычислительную систему компьютера. Погрешность измерения плотности при данных условиях составила $\Delta\rho/\rho = \pm(0.01 - 0.03) \%$. Измерения (p, ρ, T) зависимостей проводились по изотермам от минимально возможного давления для данной температуры, и далее увеличивая его с шагом примерно 10 МПа. Исследования проводились при температурах в интервале $T=(274.15 \text{ до } 413.15)$ К и давлениях до $p=100$ МПа. Часть полученных результатов по плотности геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Данные по плотности геотермальной воды «Исти Ибади»

p	ρ	T	κ_T	α_p	$c_p - c_v$	γ	p_{int}	c_p	c_v	u	κ_s
0.101	1002.42	274.15	488.7	-85.7	4.1	-0.1754	-48.2	4073.73	4069.62	1429.41	20279.81
1.000	1002.86	274.15	487.4	-84.0	4.0	-0.1724	-48.3	4069.18	4065.22	1431.02	2053.791
5.032	1004.81	274.13	481.6	-76.8	3.3	-0.1594	-48.7	4048.97	4045.64	1438.12	413.012
10.002	1007.20	274.15	474.6	-67.0	2.6	-0.1413	-48.7	4024.33	4021.75	1446.79	210.798
19.956	1011.91	274.13	461.6	-48.8	1.4	-0.1057	-48.9	3976.18	3974.78	1463.35	108.590
29.957	1016.55	274.16	449.6	-29.7	0.5	-0.0661	-48.1	3929.28	3928.75	1479.31	74.262
39.945	1021.10	274.15	438.6	-11.4	0.1	-0.0260	-47.1	3883.93	3883.85	1494.37	57.085
50.023	1025.59	274.15	428.3	7.3	0.0	0.0171	-45.3	3839.65	3839.62	1508.85	46.676
60.002	1029.95	274.16	418.9	26.0	0.4	0.0621	-43.0	3797.41	3796.98	1522.50	39.788
69.945	1034.21	274.15	410.3	44.5	1.3	0.1085	-40.2	3756.68	3755.40	1535.39	34.856
79.945	1038.40	274.15	402.3	63.5	2.6	0.1577	-36.7	3717.25	3714.61	1547.75	31.115
90.005	1042.52	274.17	394.8	83.1	4.6	0.2104	-32.3	3679.25	3674.65	1559.66	28.177
99.945	1046.50	274.15	388.0	102.2	7.1	0.2634	-27.7	3643.02	3635.97	1570.68	25.835
0.101	1002.67	278.35	481.2	-11.3	0.1	-0.0236	-6.7	4065.39	4065.32	1439.73	20577.84
0.750	1003.05	278.35	480.2	-10.2	0.1	-0.0213	-6.7	4062.34	4062.28	1440.94	2776.661
5.283	1005.12	278.37	473.6	-2.2	0.0	-0.0047	-6.6	4041.22	4041.21	1449.31	399.647
10.232	1007.37	278.39	466.8	6.4	0.0	0.0137	-6.4	4018.53	4018.51	1458.26	209.388
20.227	1012.09	278.37	453.8	22.7	0.3	0.0501	-6.3	3973.92	3973.60	1475.55	108.948
30.013	1016.61	278.36	442.1	38.8	0.9	0.0877	-5.6	3931.65	3930.72	1491.76	75.376

Метод измерения плотности приведен в [13].

С помощью установки DSA 5000M измеряли скорость звука в веществе при температурах 278.15 – 343.15 К, в интервале скорости звука 1000 - 2000 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ и с погрешностью 0.1 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Точность измерения для плотности была $\pm 0.000005 \text{ г/см}^3$, а для скорости звука $\pm 0.5 \text{ м/с}$. Полученные результаты плотности $\rho/\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$ и скорость звука $u/\text{м} \cdot \text{s}^{-1}$ геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района Азербайджана при атмосферном давлении и температурах $T=(278.15 - 343.172)$ К представлены в таблице 3, приведены на рисунках 1 и 2.

Таблица 3 - Результаты измерения плотности и скорости звука в геотермальной воде «Исти Ибади»

T	ρ	$\rho - \rho_w$	dv/dT	α_p	u	κ_s
278.131	1003.002	2.99	1.8093E-08	18.1	1435.67	483.71
283.151	1002.698	3.04	8.2628E-08	82.9	1451.22	473.54
293.141	1001.099	2.94	2.0050E-07	200.7	1479.71	456.22
298.150	999.902	2.88	2.5432E-07	254.3	1492.60	448.91
313.181	995.103	2.84	3.9462E-07	392.7	1524.74	432.26
333.181	986.010	2.82	5.3199E-07	524.5	1549.36	422.49
343.172	980.502	2.79	5.7952E-07	568.2	1552.47	423.16

При атмосферном давлении полученные значения плотности сравнивались со значениями плотности, измеренными на установке DSA 5000M. Полученные разными методами данные хорошо согласуются между собой в пределах $\Delta\rho/\rho = \pm 0.02\%$.

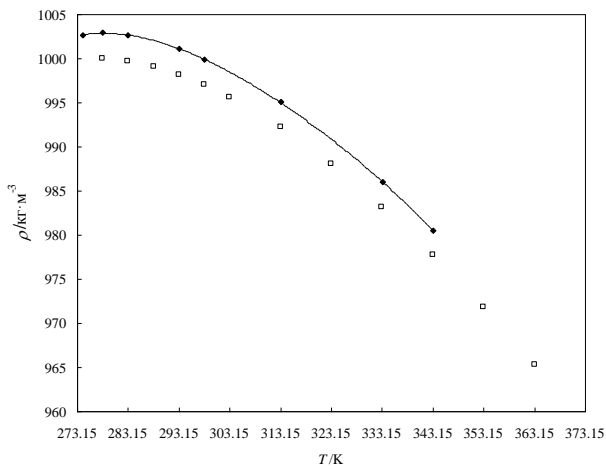


Рисунок 2 - Зависимость плотности $\rho/(\text{кг}\cdot\text{м}^{-3})$ термальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района Азербайджана от температуры T/K : (◆, «Исти Ибади»; □, IAPWS-95 чистая вода [14]).

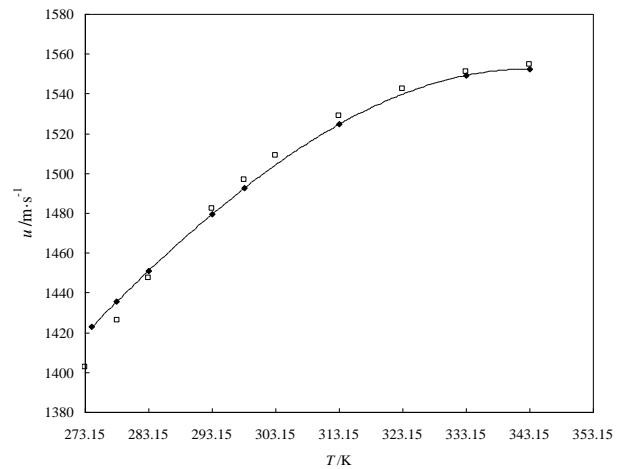


Рисунок 3 - Зависимость скорости звука $u/\text{м}\cdot\text{с}^{-1}$ термальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района Азербайджана от температуры T/K : (◆, «Исти Ибади»; □, IAPWS-95 чистая вода [14]).

Изобарная теплоемкость $c_p(p_0, T)/\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ геотермальной воды «Исти Ибади» при атмосферном давлении и температурах $T=(274.15 - 373.15)$ К, при давления насыщения и температурах $T=(383.15 - 413.15)$ К были измерены с помощью адиабатического калориметра [15]. Полученные данные приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Экспериментальные значения изобарной теплоемкости

T/K	$c_p(p_0, T)$
274.15	4074.01
278.15	4065.41
283.15	4057.92
293.15	4047.18
298.15	4042.72
303.15	4040.40
313.15	4038.26
323.15	4042.72
333.15	4049.50
343.15	4061.92
353.15	4076.56
363.15	4098.10
373.15	4121.52
383.15	4148.02
393.15	4182.03
403.15	4216.90
413.15	4255.96

Эксперименты по определению давления насыщенных паров геотермальной воды «Исти Ибади» проведены нами в лаборатории кафедры «Техническая термодинамика» Ростокского университета Германии на двух различных установках [16]:

- при $T=(274.15 - 323.15)$ К - реализующий абсолютный и дифференциальный статический метод,

- при $T=(323.15 - 413.15)$ К - реализующий абсолютный статический метод.

Полученные данные приведены в таблице 5.

Таблица 5 - Экспериментальные значения температуры T/K и давления насыщенных паров P/Pa геотермальной воды «Исти Ибади»

T/K	P/Pa	T/K	P/Pa
274.17	809	343.15	35500
278.15	1069	353.15	53414
283.10	1492	363.15	78341
294.24	3012	373.15	112265
303.57	5179	383.15	157510
313.30	8760	393.15	216755
323.06	14304	403.15	293039
333.15	22939	413.15	389765

Эксперименты по определению динамической вязкости геотермальной воды «Исти Ибади» были проведены с погрешностью 0.35 % на установке SVM 3000 Stabinger производства Австрии [17] в лаборатории «Техническая Термодинамика» Ростокского Университета Германии. Полученные данные приведены в таблице 6.

Таблица 6 - Экспериментальные значения температуры T/K , динамической $\mu \cdot 10^6/Pa \cdot s$ и кинематической $\nu \cdot 10^6/m^2 \cdot s^{-1}$ вязкости геотермальной воды «Исти Ибади»

T	μ	ν	T	μ	ν
274.153	1.7313	1.72663	313.154	0.71246	0.71603
278.147	1.6042	1.59960	323.151	0.5520	0.55709
283.152	1.3579	1.35427	333.152	0.4710	0.47766
293.151	1.1067	1.10542	343.151	0.4082	0.41632
298.155	0.94988	0.94993			

Теплофизические свойства геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеранского района Азербайджана были исследованы впервые, поэтому сравнение их с литературными данными не представляются возможным. Полученные данные были сопоставлены с теплофизическими свойствами чистой воды и выявлено, что поведение исследованных свойств имеют сходие с водой известные аномалии.

Литература:

1. Государственная Программа по использованию альтернативных и возобновляемых источников энергии в Азербайджанской Республике. Баку, 2004.
2. Гашкай М.А. Минеральные источники Азербайджана. Баку, 1952, 503 стр.

3. Тагиев И.И., Ибрагимова И.Ш., Бабаев А.М. Ресурсы минеральных и термальных вод Азербайджана. Баку, Чашыюглы, 2001, 168 стр.
4. GoMap, Online navigator.
5. <http://www.thermoscientific.com>
6. Талыбов, М.А. Химический состав (Катионы) геотермальных, минеральных и питьевых вод Ярдымлинского района Азербайджана, Мониторинг. Наука и технологии», 2012, №1 (10), 48-53.
7. DX-120 ion chromatograph operator's manual, ThermoFischer, 1998, 162 p.
8. Талыбов, М.А. Анализ анионов геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана, Журнал Научных трудов АзТУ, 2016, в печати.
9. Kratky, O., Leopold, H., Stabinger, H. H. Dichtemessungen an Flüssigkeiten und Gasen auf 10^{-6} g/cm³ bei 0.6 cm³ Präparatvolumen, Z. Angew. Phys., 1969, 27, 273-277.
10. Shahverdiyev, A.N., Safarov, J.T., Talibov, M.A., Aliyev, F.Sh. Vibration tube densimeter method for the measurements of (p, ρ, T) properties, Journal of Fundamental Sciences of Azerbaijan Technical University 2006, 5, 19, 21-22.
11. Abdulagatov, I. M., Aliyev, F. Safarov, J., Talibov, M., Shahverdiyev, A., Hassel, E. (p, ρ, T) Properties of 1-Propanol, Fluid Phase Equilibria 2008, 268, 21-33.
12. Safarov, J., Millero F.J., Feistel, R., Heintz, A. Hassel, E. Thermodynamic properties of standard seawater: extensions to high temperatures and pressures, Ocean Science 2009, 5, 235-246.
13. Талыбов, М.А. Плотность геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана, "Известия" НАН Азербайджана, Физика и астрономия, 2014, 34, 2, 130-136.
14. Wagner, W., Pruß, A. The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use, Journal of Physical Chemistry Referent Data 2002 31, 387-535.
15. Талыбов, М.А. Изобарная теплоемкость алифатических спиртов и их бинарных смесей при высоких давлениях//Автореферат диссертации кандидата технических наук, 1996, 22 стр., Баку, АЗЕРБАЙДЖАН.
16. Талыбов, М.А. Давление насыщенных паров геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана, Вестник Казанского технологического университета, 2014, Т.17, № 2, 114-118.
17. Талыбов, М.А. Измерения вязкости геотермальных и минеральных вод Ярдымлинского района Азербайджана, Научно-технический журнал, Мониторинг, Наука и Технологии, 2014, №1 (18), стр. 82-89.

УДК 544.351

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДНОЙ СРЕДОЙ
АНЕСТЕЗИНА И ЕГО ГЛИКОЗИЛИРОВАННОГО АНАЛОГА**

¹Т.Г. Волкова, ²И.О. Таланова, ¹А.И. Царькова

¹Ивановский государственный университет

²Ивановская государственная медицинская академия

E-mail: tgvolkova@yandex.ru

Проведено моделирование растворения анестезина и его гликозилированного аналога в воде и хлороформе. Полученные результаты подтверждают вывод о том, что модификация анестезина глюкозой приводит к увеличению его растворимости в воде. Моделирование исследуемых веществ в хлороформе дает результаты, которые противоречат данным ЯМР-спектроскопии.

Ключевые слова: анестезин, гликозилирование, растворение, моделирование методом РСМ

The simulation of the dissolution of benzocaine and its glycosylated analogues in aqueous solution and chloroform. The results support the conclusion that modification of benzocaine glucose leads to an increase in its solubility in water. Modeling of the compounds under investigation in chloroform medium gives results which contradict the NMR data.

Keywords: benzocaine, glycosylation, dissolution, modeling РСМ

Квантово-химические расчеты структурных и электронных характеристик в конденсированной фазе предполагают учет влияния среды, в качестве которой выступают растворитель, полимер или кристалл. Для химиков среда – это, прежде всего, растворитель и сольватация, т.е. разного рода взаимодействия между сольватом и растворителем. В континуальных подходах, в том числе и в модели поляризуемого континуума (РСМ), растворитель – непрерывная бесструктурная среда, поляризуемая сольватом, которая характеризуется скалярной диэлектрической проницаемостью. Энергия взаимодействия (сольватации) представляет собой сумму электростатических и дисперсионных взаимодействий, энергии кавитации и энергии, определяемой стерическими эффектами отталкивания электронных облаков. В полярных растворителях определяющее значение имеют электростатические взаимодействия.

Исследования последних лет показали, что многие вещества плохо растворимы в водных средах, что существенно снижает биодоступность препаратов. Количество таких соединений на стадии биологического тестирования достига-

ет порядка 70 %. При этом следует отметить, что для поддержания необходимого терапевтического эффекта требуется определенная концентрация соединения в зоне его действия.

В связи с этим получение растворимых форм веществ на основе модификации их структуры является актуальной задачей при создании лекарственных препаратов нового поколения.

Введение в структуру биологически активных соединений углеводных остатков приводит к резкому снижению их токсичности и к увеличению водной растворимости препаратов, что позволяет рекомендовать метод гликозилирования физиологически активного соединения как один из способов получения малотоксичных и хорошо растворимых лекарственных средств [1]. Известно [2], что в отличие от кокаина и дикаина анестезин плохо растворим в воде, в связи с чем применение его ограничено.

Нами было проведено моделирование анестезина и его гликозилированного аналога (этилового эфира *n*-(*N*- α -D-глюкопиранозид)-аминобензойной кислоты) (рис.) в воде.

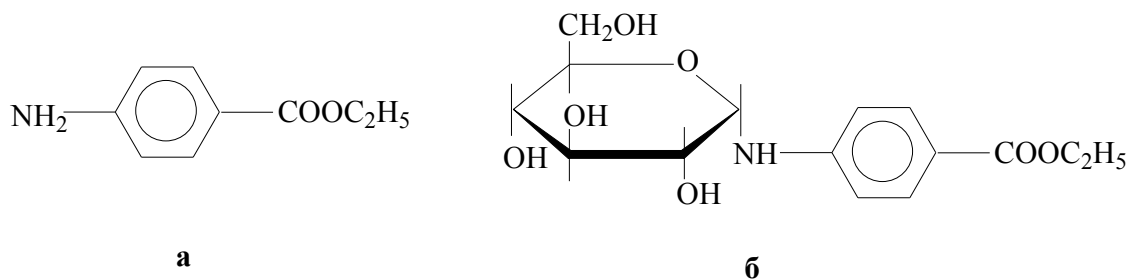


Рисунок - Структурные формулы анестезина (а) и этилового эфира *n*-(*N*- α -D-глюкопиранозид)-аминобензойной кислоты (б)

Расчеты проводились методом B3LYP/6-31G (p,d) с использованием модели PCM (PC GAMESS7.1) [3]. Результаты моделирования растворения в воде анестезина и его гликозилированного аналога представлены в таблице.

Величина энергии сольватации и термодинамические характеристики растворения анестезина и этилового эфира *n*-(*N*- α -D-глюкопиранозид)аминобензойной кислоты в воде

Соединение	E_c , ккал/моль	ΔH_{solv} , ккал/моль	ΔS_{solv} , ккал/моль · К ⁻¹	ΔG_{solv} , ккал/моль
	-10.93	0.24	2.95	-0.63
	-24.18	1.69	23.59	-5.07

С термодинамической точки зрения, образование раствора идет самопроизвольно ($\Delta G_{\text{solv}} < 0$). Растворение происходит с небольшим эндоэффектом ($\Delta H_{\text{solv}} > 0$), следовательно, условием растворения должна быть положительная величина изменения энтропии ($\Delta S_{\text{solv}} > 0$). Это означает, что энтропия раствора больше суммы энтропий растворителя и растворяемого вещества. В растворе наблюдается более равномерное распределение частиц по сравнению с исходным состоянием системы, что соответствует второму закону термодинамики.

Результаты моделирования исследуемых соединений в воде хорошо согласуются с данными сравнительного анализа их липофильных свойств [4] и подтверждают вывод о том, что модификация анестезина глюкозой приводит к увеличению его растворимости в воде.

Моделирование исследуемых веществ в хлороформе дает противоречивые результаты. Известно, что анестезин плохо растворим в воде и хорошо в хлороформе, а глюкоза не растворима в хлороформе [5]. Однако энергия сольватации анестезина в хлороформе меньше, чем в воде. По данным ЯМР ^1H -спектроскопии лучшей растворимостью в воде обладает гликозилированный анестезин, при использовании хлороформа в спектре присутствуют сигналы протонов только анестезина. Результаты квантово-химических расчетов свидетельствуют об обратном.

Литература:

1. Мулдахметов Ж.Х., Нуркенов О.А., Шеров К.Т., Саркенов Б.Б. Синтез новых химических материалов на основе углеводов // <http://group-global.org/ru/publication/18274-sintez-novyh-himicheskikh-materialov-na-osnove-uglevodov>
2. Машковский М.Д. Лекарственные средства. М.: Новая волна, 2012, 1216 с.
3. Granovsky A.A. PCGAMESS version 7.1, <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>
4. Volkova T.G., Talanova I.O., Ryzhakov A.M., Tsarkova A.I. // Book of abstracts 2nd Russian Conference on Medicinal Chemistry (MedChem 2015) July 5-10, 2015, Novosibirsk, Russia. P. 306.
5. Справочник фармацевта. 2-е изд., перераб. и доп., под ред. Тенцовой А.И. М.: Медицина, 1981, 383 с.

УДК 575.8.577.21

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЖИВЫХ СУЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ЭВОЛЮЦИИ

А.Г. Юсуфов

Дагестанский государственный университет

E-mail: yusufov-a.g.@mail.ru

Взаимодействием разнообразных физико-химических процессов возникают живые существа с молекулярным единством организации. Обсуждается во-

прос о значении организации для последующей дифференциации жизни в ходе эволюции.

Ключевые слова: живые существа, молекулярное единство, эволюция и дифференциация

The effects of physical and chemical conditions in connection with the state of the molecular organization of life-style are discussed. The value of a molecular organization and differentiation of life in the process of evolution is considered.

Keywords: life-style, the molecular organization, evolution, differentiation of life

Живым существам характерна строгая упорядоченность процессов жизнедеятельности [3, 6, 8, 9] и единство их организации [1]. Имеется богатая информация в этом направлении, но природа указанных явлений все еще нуждается в объяснении.

Из огромного множества физико-химических явлений неживой природы стабилизируется генетический код с участием нуклеиновых кислот из 4 нуклеотидов и разнообразных белков из 20 аминокислот. Факты свидетельствуют, что путь к этому оказался долгим [2] и все еще требуется в познании механизмов его возникновения с участием разных генов. Таким путем их хаоса возникает и порядок [5].

Генетический код в начале мог вообще не иметь отношения к ДНК. Важным этапом длительного его становления признан возникновение непосредственной связи РНК с белками. Репликация же ДНК на этой основе возникла входе эволюции позже, причем дважды у архей и бактерий [4: 86 и 95].

Для подготовки базы такой репликации значимым был переход среды к хиральной чистоте. Первичная среда планеты характеризовалась зеркальной симметрией с равным содержанием правых и левых изомеров аминокислот и сахаров (явление «рацемации»). Живым же существам характерно содержание в молекулах белков только «левых» аминокислот, а в нуклеиновых кислотах «правых» сахаров. Без возникновения хиральной чистоты трудно представить стабильность жизни как планетарного явления с последующей ее эволюционной дифференциацией в разных направлениях и приспособлениях.

Возможность сохранения и передачи информации посредством матричного принципа редупликации нуклеиновых кислот привела к созданию генетического кода и разных генотипов - основы многообразия живых существ. С матричным синтезом связана возможность их численного увеличения и изменчивость макромолекул в процессе воспроизведения («конвариантность»), что создает материал для действия естественного отбора [7].

Изменения последовательности расположения 4-х нуклеотидов в генетическом коде, его триплетный и неперекрываемый характер способствуют повышению вероятности синтеза функционально разных белков. Таким путем со-

здается дифференциация жизни в разных направлениях в ходе эволюции: формирование множества видов простейших, растений и животных разной сложности строения и функций на основе универсального единства их молекулярной организации. Следует также принять во внимание огромное количество вымерших таксонов живых существ. К тому же живые существа характеризуются наличием не только дивергенции, но и конвергенции состава белков, углеводов, липидов и веществ вторичного метаболизма. На одном и том же участке Земли обитают разные существа такого ранга.

Каждый из них занимает свою экологическую нишу и выполняет специфическую роль в круговороте веществ и энергии. В этом значимость дифференциации, стабильности и динамичности живых существ, которые вытекают из единства молекулярной организации.

Роль естественного отбора состоит в избирательном размножении особей в популяциях и экосистемах, отвечающих устойчивости круговорота веществ и энергии. Живые организмы при этом играют наиболее активную геохимическую роль в преобразованиях среды [1] собственной эволюции. При репликации макромолекул постоянно возникают спонтанные изменения в молекулярной организации живых существ как мутации. Однако их эволюционная судьба зависит от действия естественного отбора с оценкой роли в борьбе за существование. Отсюда, разнообразные изменения в молекулярной организации живых существ подвергаются анализу с точки зрения устойчивости к среде. Изучению роли таких изменений посвящены задачи специальной программы «Биосфера и человечество» [7].

Некоторые вопросы происхождения, организации и дифференциации живых существ все еще нуждаются в изучении, несмотря на уже достигнутые результаты в этих направлениях. Нередко доходят до отрицания естественных возможностей реализации таких явлений, обращая внимание на их случайный и сложный характер. При этом ссылаются и на отсутствие экспериментальных данных по реализации начальных этапов формирования жизни.

Возможности естественного возникновения жизни и специфики ее организации наука рассматривает с учетом единства и масштабности физико-химических процессов, характерных для неживой и живой природы. Принцип эволюционных преобразований стал методологическим подходом при объяснении разнообразных космических, биологических и социальных явлений [2, 8]. Отсюда задача состоит в конкретизации его условий, механизмов и последствий реализации для развития живых систем. При этом мы наблюдаем переход их из одного состояния в другое, что приводит к возникновению нового в процессе эволюции. Для дифференциации жизни основой стали единство и динамичность ее молекулярной организации – основные факторы для успеха в борьбе за существование.

Литература:

1. Вернадский В.И. Биосфера. М., Мысль, 1967, 376 с.
2. Гринина Л.Е., Маркова А.В. и др. Эволюция космическая, биологическая и социальная. М.: Книжный дом «Либерком», 2001, 368 с.

3. Крик Ф. Жизнь как она есть, ее зарождение и сущность. М.: Ин-т компьютерных исследований, 2002, 159 с.
4. Ник Лейн. Лестница жизни. Девять величайших изобретений эволюции. Москва, Изд-во АСТ: Corpus, 2014, 528 с.
5. Николис Т., Пригожин И. Познание сложного. Введение. М.: Едиториал УРСС, 2003, 344 с.
6. Ратнер В.А. Краткий очерк молекулярной эволюции (учебное пособие). Новосибирск, НГУ, 1992, 64 с.
7. Тимофеев-Ресовский Н.В. Генетика, эволюция. Значение методологии в естествознании. Екатеринбург: Токмас-пресс, 2009, 240 с.
8. Эбелинг В. Энгель А., Файстель Р. Физика процессов эволюции. Синергетический подход. М.: УРСС, 2001, 326 с.
9. Эйген М., Винклер Р. Игра жизни. М.: Наука, 1997, 95 с.

УДК 591.111.1.05

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПИНЕАЛОНА НА КИСЛОТНУЮ РЕЗИСТЕНТНОСТЬ ЭРИТРОЦИТОВ И ПРОЦЕССЫ ПОЛ В КРОВИ АЛКОГОЛИЗИРОВАННЫХ КРЫС

М.Б. Саидов, Р.Г. Щейхова
Дагестанский государственный университет
E-mail: smagras@mail.ru

Исследовано влияние алкоголизации на кислотную резистентность эритроцитов и процессы ПОЛ в эритроцитах и плазме крови крыс на фоне введения пептидного препарата пинеалона. Введение контрольным животным препарата пинеалона приводит к некоторым количественным изменениям в популяциях эритроцитов. При алкоголизации существенно снижается кислотная резистентность мембран эритроцитов и увеличивается содержание продуктов ПОЛ как в плазме, так и в эритроцитах. Пинеалон способствует в определенной степени нормализации обнаруженных изменений, проявляя антиоксидантные свойства.

Ключевые слова: пинеалон, мембрана эритроцита, алкоголизация, перекисное окисление липидов, малоновый диальдегид

The effect of alcohol abuse on the acid resistance of erythrocytes and lipid peroxidation processes in the erythrocytes and blood plasma of rats with administration of the peptide drug pinealona. Introduction of control animals pinealona drug leads to some quantitative changes in red blood cell populations. When alcoholization acid resistance is significantly reduced erythrocyte membrane and increases the content of LPO products in both plasma and erythrocytes. Pinealona helps to some extent normalize the detected changes, showing antioxidant properties.

Keywords: pinealon, erythrocyte membrane, alcoholism, lipid peroxidation, malondialdehyde.

Внешние факторы оказывают на организм самые разнообразные влияния. В одних случаях они способствуют формированию адаптивных механизмов, в других случаях они способствуют формированию механизмов ведущих к нарушению как структуры, так и функций клеток. Необычные факторы окружающей среды (алкоголь, усиленная физическая нагрузка), способные оказывать неблагоприятные воздействия на организм, являются стрессовыми факторами.

Перекисное окисление липидов (ПОЛ) – универсальный процесс, протекающий в органах и тканях, который активируется при многих патологических состояниях. В нормальных условиях активность этих процессов находится на невысоком уровне, но при стрессовых ситуациях происходит усиление образования активных форм кислорода, которые приводят к неконтролируемой активации процессов ПОЛ [1].

В связи с важнейшей ролью процессов ПОЛ в развитии стресс – реакции в том числе и стресса, обусловленного приёмом алкоголя [2] возникает необходимость изучения роли свободно-радикальных процессов и устойчивых характеристик мембран эритроцитов в развитии алкогольной патологии.

В настоящее время внимание исследователей приковано изучению роли коротких пептидов, обладающих множеством фармакологических и биологических эффектов [3].

Исходя из вышеизложенного, представляется интересным проведение экспериментального исследования влияния одного из коротких пептидов – пинеалона на интенсивность свободно-радикальных процессов и кислотную резистентность эритроцитов при приёме алкоголя.

В связи с этим, целью данного исследования явилось изучение влияния алкоголизации на состояние свободно-радикальных процессов в плазме крови и эритроцитах, кислотную резистентность эритроцитов, а также установление возможности коррекции обнаруженных изменений введением пинеалона.

Эксперименты проводились на беспородных белых крысах – самцах массой 150-200 г, содержащихся в условиях вивария на обычном рационе. Алкоголь крысы получали интрагастрально в разбавленном виде (95% этанол разводили дистиллированной водой до 10 %). Алкоголизация крыс длилась в течение 2,5 месяцев.

В норме мембрана эритроцита устойчива к окислительному стрессу. Это достигается как за счет структурной организации мембраны, так и за счет наличия в ней липофильных антиоксидантов.

Значение процессов ПОЛ для функционирования эритроцитарных мембран становится понятным, если принять во внимание, что эритроциты содержат мощный катализатор ПОЛ – гемоглобин, а в крови поддерживается высокая концентрация негеминового железа и различных форм липидов. В эритроцитах процессы пероксидации идут интенсивно, но система антиоксидантов в

норме эффективно контролирует процессы ПОЛ и предупреждает повреждения мембраны, при возникновении которых изменяется метаболизм клетки, что в первую очередь отражается на нарушениях энергетического обмена.

Полученные нами результаты показывают, что в крови контрольных животных определяются все популяции эритроцитов и наиболее представленной является популяция среднестойких клеток. На их долю приходится около 48 % эритроцитов. Время выхода основного пика эритрограммы, характеризующего максимум гемолиза наступает на 4 минуте. Продолжительность гемолиза при этом составляет 10,5 минут. Содержание малонового диальдегида (МДА) в плазме крови и эритроцитах интактных животных составляет 1,81 и 61,1 мкмоль/л соответственно, что находятся в удовлетворительном согласии с данными литературы. Введение контрольным животным препарата пинеалона приводит к некоторым количественным изменениям в популяциях эритроцитов. Так, достоверно увеличивается при этом процентное содержание сверхвысокостойких эритроцитов, а популяции высокостойких и повышенностойких клеток уменьшается примерно в два раза. Содержание среднестойких и пониженностойких эритроцитов существенно не изменяется. Наблюдается смещение пика эритрограммы в правую сторону и увеличение продолжительности гемолиза до 12 минут. Смещение пика эритрограммы в правую сторону и увеличение продолжительности гемолиза при введении пептида можно объяснить значительным увеличением содержания сверхвысокостойких эритроцитов в крови, обладающих высокой стойкостью к кислотному гемолитику. Возможно, пинеалон способствует усилению эритропоэза и выбросу в кровь из кровяных депо молодых эритроцитов, устойчивых к гемолизу. Содержание МДА достоверно не изменяется в плазме крови и эритроцитах при введении пинеалона.

Популяционный состав эритроцитов крови алкоголизованных крыс существенно отличается от популяционного состава эритроцитов контрольных животных. При этом экспериментальном состоянии на 100% увеличивается доля эритроцитов, подвергшихся сферуляционным изменениям. Популяция пониженностойких эритроцитов увеличивается на 102%. Доля среднестойких клеток при этом уменьшается на 70%. Значительно увеличивается концентрация сверхвысокостойких эритроцитов при алкоголизации (в 17,5 раз). Время выхода основного пика сокращается до 3,5 минут, а продолжительность гемолиза увеличивается до 12 минут.

Таким образом, алкоголизация, приводит к значительному перераспределению популяций эритроцитов в крови.

Увеличение доли эритроцитов с низкой устойчивостью к гемолитику при алкоголизации на наш взгляд является следствием нарушений, возникших в эритроцитарной мембране под действием систематического употребления алкоголя.

Важной причиной снижения кислотной резистентности эритроцитов может быть активация реакций перекисного окисления липидов и белков мембран эритроцитов под действием активных форм кислорода, усиленно образующихся при алкоголизации [4]. Всё это способствует повреждению мембран эритро-

цитов, на что указывает достоверное увеличение уровня МДА, промежуточного продукта перекисного окисления липидов. Содержание этого метаболита в эритроцитах и плазме крови алкоголизованных крыс достоверно превышает аналогичный уровень у контрольных животных. Увеличение продолжительности гемолиза, возможно, связано с многократным повышением популяции сверхвысокостойких эритроцитов при алкоголизации.

Введение животным, подвергнутым алкоголизации пептидного регулятора пинеалона способствует снижению выраженности процессов перекисидации липидов мембран эритроцитов и плазмы крови. Так, содержание МДА при этом снижается на 11 и 43% в плазме крови и эритроцитах соответственно.

Таким образом, алкоголизация приводит к интенсификации процессов ПОЛ в плазме крови и эритроцитах, а пинеалон способствует в определенной степени нормализации обнаруженных изменений, проявляя антиоксидантные свойства.

Литература:

1. Хавинсон В.Х., Баринов В. А., Арутюнян А.В., Малинин В.В. Свободно-радикальное окисление и старение. Санкт-Петербург: Наука, 2003. – 327 с.
2. Данилов А.В. Структурно-функциональные особенности мозжечка крыс при действии алкоголя и физической нагрузки. Автореф. дис...канд. биол. – Уфа, 2009. – 22 с.
3. Анисимов В. Н. Молекулярные и клеточные механизмы старения //В кн.: Молекулярные и физиологические механизмы старения (изд. 2-е, дополненное). – Санкт-Петербург: Наука, 2008. – 268 с.
4. Петушок Н.Э., Гроховская Т.Ч., Мельниченко Н.Г., Пронько С.П. Влияние систем метаболизма этанола на интенсивность процессов перекисного окисления липидов в пищеварительной системе крыс // Биомедицинская химия. – 2013. – Т.59, №1. – С. 76-80.

УДК 591.481.1.05

АКТИВНОСТЬ КАТАЛАЗЫ В МОЗГЕ КРЫС ПРИ ПРОЛОНГИРОВАННОЙ УМЕРЕННОЙ ГИПОТЕРМИИ

А.З. Муртазаева, З.М. Шихамирова, М.Д. Астаева

Дагестанский государственный университет

E-mail: mashia@mail.ru

Было проведено исследование активности каталазы в синапсосомах коры головного мозга крыс при пролонгированной умеренной гипотермии. Установлено, что кратковременная умеренная гипотермия приводит к снижению активности каталазы, в то время как пролонгирование гипотермии приводит к увеличению активности фермента.

Ключевые слова: каталаза, синапсосомы, гипотермия, пролонгирование, крысы.

A study was conducted catalase activity in synaptosomes of rat cortex at prolonged moderate hypothermia. It is found that short-term moderate hypothermia reduces catalase activity, while prolonging hypothermia increases the enzyme activity.

Keywords: catalase, synaptosomes, hypothermia, prolongation, rats.

Случайная или непреднамеренная гипотермия развивается у гомойотермных животных, в том числе и человека, под влиянием неблагоприятных внешних условий (метеорологических или при погружении в холодную воду), достаточных по интенсивности для снижения внутренней температуры тела [1].

Однако в последнее время искусственную гипотермию используют в медицине для защиты мозга и сердца от повреждающего действия ишемии и реперфузии [2], а также при травмах мозга и операциях на внутренних органах.

Вместе с тем известно, что на начальном этапе снижения температуры тела происходит усиление свободнорадикальных процессов в тканях [3. 4]. Пролонгирование умеренной гипотермии может рассматриваться как процесс адаптации к действию низкой температуры, который может привести к изменению скорости генерации активных форм кислорода и скорости их обезвреживания антиоксидантной системой.

Важнейшим звеном антиоксидантной системы организма является фермент каталаза, действие которого направлено на устранение перекиси водорода, которая может при определенных условиях привести к образованию гидроксильного радикала.

Целью настоящей работы явилось определение активности каталазы в синапсосах коры головного мозга крыс при умеренной пролонгированной гипотермии.

Опыты были выполнены на белых беспородных крысах-самцах, массой 200-230 г. Гипотермию вызывали в холодильной камере, в рубашке которой циркулировала вода с температурой 4-5°C. Температуру тела животных снижали равномерно и медленно, так что за 30 мин она достигала 30°C. В некоторых сериях температуру тела животных поддерживали на уровне 30°C в течение 60, 90 и 180 минут.

Синапсосы выделяли методом низкоскоростного центрифугирования [5]. Активность каталазы определяли в супернатанте, полученном после осмотического шока синапсосом, методом М.А. Королюка и др. [6].

Статистическую обработку результатов осуществляли с помощью пакетов прикладных программ Statistica-6.0 (Windows XP) и Microsoft Excel с использованием методов одномерной статистики.

Полученные нами результаты показали, что активность каталазы в синапсосах из коры головного мозга крыс составляет $0,969 \pm 0,018$ мкмоль H_2O_2 / мг белка/мин. При кратковременной умеренной гипотермии активность каталазы снижается на 24,5% относительно контроля. Пролонгирование умеренной гипотермии в течение 60 минут приводит к увеличению активности каталазы на

10% относительно уровня при гипотермии 30°C, но при этом она остается ниже контроля на 17%. Дальнейшее пролонгирование приводит к еще большему увеличению активности каталазы, умеренная гипотермия в течение 180 минут приближает активность каталазы к уровню контроля.

В условиях кратковременной умеренной гипотермии создаются предпосылки для возникновения окислительного стресса. При снижении температуры тела у животных с постоянной температурой тела для сохранения температурного гомеостаза увеличивается уровень термогенеза [7, 8]. Потребление кислорода увеличивается, что приводит к росту уровня активных форм кислорода и активации окислительных процессов в тканях [9].

Клеточная защита от действия свободных радикалов включает неферментативное и ферментативное звено [10]. Ключевыми ферментами антиоксидантной защиты являются супероксиддисмутаза и каталаза. Супероксиддисмутаза катализирует реакции дисмутации двух молекул супероксиданионрадикала с образованием одной молекулы кислорода и одной молекулы перекиси водорода. Перекись водорода относится к свободным радикалам, поскольку способна окислять разные группы в белках. Кроме того, перекись водорода способна проникать через клеточные мембраны и вступать в реакции с теми компонентами клетки, которые удалены от места ее синтеза [11].

Несмотря на то, что перекись водорода имеет не очень высокую реакционную способность, ее накопление опасно для клетки, так как она в присутствии металлов переменной валентности (таких как Fe^{2+} или Cu^{1+}) является источником гидроксильного радикала [12]. Этот радикал имеет время полужизни $\approx 10^{-9}$ сек при 37°C и окисляет органические соединения практически всех классов, находящихся вблизи места его образования. Гидроксильный радикал вызывает необратимые изменения в нуклеиновых кислотах и белках, а также инициирует цепные реакции перекисного окисления липидов, что приводит к нарушению целостности мембран клеток. Именно по этой причине содержание перекиси водорода в клетках должно строго контролироваться компонентами антиоксидантной защиты.

Увеличение активности каталазы при пролонгировании умеренной гипотермии, вероятно, связано с тем, что при этом происходят адаптивные перестройки метаболических процессов, которые направлены на снижение интенсивности свободнорадикальных процессов.

Снижение активности каталазы при кратковременной гипотермии 30°C, вероятно, связано с ее окислением. Было показано, что активные формы кислорода могут ингибировать активность ферментов-антиоксидантов: перекись водорода тормозит активность супероксиддисмутазы, а супероксиданион радикал – активность каталазы [14]. Кроме того, при умеренной гипотермии может возникать недостаток восстановленного НАДФН, который, как известно, входит в состав молекулы каталазы.

Литература:

1. Polderman, K.H. Mechanisms of action, physiological effects, and complications of hypothermia / K.H. Polderman // Crit. care Med. – 2009. – V. 37(7). – P. S186-

S202.

2. Tang, X. Hypothermia as a cytoprotective strategy in ischemic tissue injury / X. Tang, M.A. Yenari // *Ageing Res. Rev.* – 2010. – V. 9(1). – P. 61-74.
3. Львова, С. П. Влияние гипотермии и даларгина на перекисное окисление липидов в тканях крыс / С.П. Львова, Т. Ф. Горбунова, Е. М. Абаева // *Вопр. мед. химии.* – 1993. – Т. 39, вып. 3. – С. 21-24.
4. Кличханов, Н.К. Интенсивность окислительной модификации белков плазмы крови при гипотермии на фоне введения даларгина / Н.К. Кличханов, Ж.Г. Исмаилова, Э.З. Эмирбеков // *Бюл. эксперим. биол. и мед.* – 2001. – Т.131, № 3. – С. 281-284.
5. Hajos, F. An improved method for the preparation of synaptosomal fractions in high purity / F. Hajos // *Brain Res.* – 1975. – V. 93, N. 3. – P. 485-489.
6. Королюк, М.А. Метод определения активности каталазы / М.А. Королюк, Л.Н. Иванова, И.Г. Майорова, В.Е. Токарев // *Лаб. дело.* – 1988. – № 1. – С. 16-19.
7. Эмирбеков, Э.З. Механизмы биохимических изменений при низких температурах тела. / Э.З. Эмирбеков, С.П. Львова // *Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ.* – 1985. – 80 с.
8. Тимофеев, Н.Н. Нейрохимия гипобиоза и пределы криорезистентности организма / Н.Н. Тимофеева, Л.П. Прокопьева. – М.: Медицина, 1997. – 208 с.
9. Волжина, Н.Г. Углеводный и энергетический обмен головного мозга при адаптации к переохлаждениям: автореф. дис. ... доктора биол. наук: 03.00.04 / Волжина Надежда Григорьевна. – Ростов-на-Дону, 1992. – 36 с.
10. Young, I.S. Antioxidants in health and disease / I.S. Young, J.V. Woodside // *J. Clin. Pathol.* – 2001. – V. 54. – P.176-186.
11. Salvador, A. Hydroperoxyl, superoxide and pH gradients in the mitochondrial matrix: a theoretical assessment / A. Salvador, J. Sousa, R.E. Pinto // *Free Radic. Boil. Med.* – 2001. – V. 31. – P. 1208-1215.
12. Cadenas, E. Mitochondrial free radical generation, oxidative stress, and aging / E. Cadenas, K.J.A. Davies // *Free Rad. Biol. Med.* – 2000. – V. 29. – P. 222-230.
13. Zwart, L.L. Biomarkers of free radical damage applications in experimental animals and in humans / L.L. Zwart, G.H.N. Merman, G.N.M. Kommandeur, N.P.I. Vermeulen // *Free Rad. Biol. Med.* – 1999. – V. 26, N. 5. – P. 202-225.
14. Арчаков, А.И. Модификация белков активным кислородом и их распад / А.И. Арчаков, И.М. Мохосоев // *Биохимия.* – 1989. – Т. 54, вып. 2. – С. 179-186.

ВЛИЯНИЕ ПРОЛОНГИРОВАННОЙ УМЕРЕННОЙ ГИПОТЕРМИИ НА СОДЕРЖАНИЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ГЛУТАТИОНА В МОЗГЕ КРЫС

З.М. Шихамирова, Д. Налибиева, М.Д. Астаева

Дагестанский государственный университет

E-mail: mashia@mail.ru

Было исследовано содержание восстановленного глутатиона в синапсосомах и сульфгидрильных групп в белках мембран синапсосом коры головного мозга крыс при пролонгированной умеренной гипотермии. Установлено, что кратковременная умеренная гипотермия приводит к снижению содержания восстановленного глутатиона и сульфгидрильных групп в синапсосомах крыс, тогда как пролонгирование гипотермии приводит к увеличению этих параметров.

Ключевые слова: восстановленный глутатион, сульфгидрильные группы, синапсосомы, гипотермия, пролонгирование, крысы.

Content was investigated in synaptosomes reduced glutathione and sulfhydryl groups in proteins synaptosomal membranes of rat cerebral cortex in prolonged moderate hypothermia. It is found that short-term moderate hypothermia reduces the content of reduced glutathione, and sulfhydryl groups in rat synaptosomes, while hypothermia prolongation leads to an increase of these parameters.

Keywords: reduced glutathione, sulfhydryl groups, synaptosomes, hypothermia, prolongation, rats.

Одним из важнейших факторов, оказывающих влияние на жизнедеятельность организмов, является температура. У гомойотермных животных даже небольшое снижение температуры может привести к серьезным изменениям метаболизма [1].

Вместе с тем, гипотермия используется в медицине для снижения кислородных запросов тканей и устранения ишемических и гипоксических явлений при травме мозга, инсультах, инфаркте миокарда, а также при обширных операциях на мозге, сердце, печени [2, 3].

Однако установлено, что на начальных этапах гипотермии и при умеренной гипотермии происходит активация свободно-радикальных процессов в тканях и снижение антиоксидантной защиты организма [4, 5]. Это приводит к окислительному повреждению различных макромолекул клетки – белков, липидов, нуклеиновых кислот. Пролонгирование умеренной гипотермии может изменить скорость генерации активных форм кислорода и скорость их удаления антиоксидантной системой.

Антиоксидантная система организма включает два звена: ферментативное и неферментативное. Одним из важнейших компонентов неферментативной ан-

тиоксидантной защиты является восстановленный глутатион.

Целью настоящей работы явилось определение содержания восстановленного глутатиона в синаптосомах коры головного мозга крыс при пролонгированной умеренной гипотермии.

Опыты были выполнены на белых беспородных крысах-самцах, массой 200-230 г. Гипотермию вызывали в холодной камере, в рубашке которой циркулировала вода с температурой 4-5°C. Температуру тела животных снижали равномерно и медленно, так что за 30 мин она достигала 30°C. В некоторых сериях температуру тела животных поддерживали на уровне 30°C в течение 60, 90 и 180 минут.

Синаптосомы выделяли методом низкоскоростного центрифугирования [6]. Содержание восстановленного глутатиона в синаптосомах определяли методом Элмана [7]. Концентрацию SH-групп в мембранных белках измеряли колориметрическим методом, описанным Хабиб [8]. Статистическую обработку результатов осуществляли с помощью пакетов прикладных программ Statistica-6.0 и Microsoft Excel с использованием методов одномерной статистики.

Исследования показали, что в синаптосомах головного мозга крыс содержание восстановленного глутатиона составляет $0,428 \pm 0,018$ мкмоль/мг белка. Кратковременная умеренная гипотермия приводит к снижению уровня восстановленного глутатиона на 47% по сравнению с контролем. Пролонгирование гипотермии 30°C в течение 60 минут приводит к увеличению содержания восстановленного глутатиона на 30,5% по сравнению с уровнем при кратковременной гипотермии. Гипотермия 30°C, пролонгированная в течение 90 минут, приводит к еще большему увеличению содержания восстановленного глутатиона в синаптосомах головного мозга крыс. После пролонгированной в течение 180 минут гипотермии 30°C уровень восстановленного глутатиона превышает уровень кратковременной умеренной гипотермии на 80% и приближается к контрольному уровню.

Восстановленный глутатион является важнейшим внутриклеточным антиоксидантом, и снижение его уровня при кратковременной умеренной гипотермии и при гипотермии 30°C связано, вероятно, с тем, что он расходуется при нейтрализации АФК и восстановлением тиоловых групп белков.

Одной из причин снижения уровня восстановленного глутатиона может быть недостаток НАДФН, который необходим для восстановления глутатиона из окисленной формы. Так, было показано, что кратковременное снижение температуры тела до 28°C приводит к существенному снижению активности глюкозо-6-фосфат дегидрогеназы, образующей НАДФН [9]. Кроме того, авторы полагают, что НАДФН может быть активатором и других ферментов антиоксидантной защиты, количество его возрастает в условиях низкотемпературных воздействий, но на «всех» его, видимо, не хватает.

В норме в мозге поддерживается высокое соотношение восстановленный глутатион/глутатион дисульфид для антиоксидантной защиты. Уменьшение уровня общего глутатиона и снижение указанного соотношения являются мар-

кером для окислительного стресса.

Анализ содержания SH-групп в белках мембран синапсом из коры головного мозга крыс показал, что при кратковременной умеренной гипотермии их концентрация снижается на 24% по сравнению с контролем.

Пролонгирование умеренной гипотермии в течение 60 минут приводит к увеличению содержания SH-групп в белках мембран синапсом относительно умеренной гипотермии, но при этом оно остается ниже контроля на 19%. Гипотермия 30°C в течение 90 минут приводит к росту сульфгидрильных групп белков мембран синапсом на 18% относительно уровня при кратковременной гипотермии. Пролонгирование умеренной гипотермии в течение 180 минут приближает содержание SH-групп в белках мембран синапсом к контрольному уровню.

Оксиданты и алкилирующие агенты способны модифицировать тиоловые группы мембранных белков. *In vivo* окисление тиоловых групп мембранных белков происходит под действием перекиси водорода [10]. В условиях окислительного стресса уменьшение доступных SH-групп и образование дисульфидных мостиков может привести к повышению доли агрегированных мембранных белков, что может повлиять на проницаемость мембраны синапсом.

Кратковременная умеренная гипотермия приводит к интенсификации процессов образования АФК в синапсомах. Пролонгирование умеренной гипотермии приводит к активизации антиоксидантной защиты. Полученные нами данные свидетельствуют о том, что при пролонгировании умеренной гипотермии в синапсомах происходит адаптивная перестройка метаболических процессов, направленная на снижение интенсивности свободнорадикальных процессов.

Литература:

1. Мищук, Н.Е. Холодовая болезнь (гипотермия) / Н.Е. Мищук // Медицина неотложных состояний. – 2006. – Т. 4(5). – С. 42-47.
2. Усенко, Л. В. Искусственная гипотермия в современной реаниматологии / Л.В. Усенко, А. В. Царев // Общая реаниматология. – 2009, Т. V. № 1. – С. 21-23.
3. Григорьев, Е.В. Терапевтическая гипотермия: возможности и перспективы / Е. В. Григорьев, Д.Л. Шукевич, Г.П. Плотников, Н. С. Тихонов // Клиническая медицина. – 2014. – № 9. – С. 9-16.
4. Дорохина, Л.В. Эффект картинина и L-аргинина на свободнорадикальное окисление липидов тканей при глубокой гипотермии / Л.В. Дорохина, В.В. Зинчук // Вестник Смоленской медицинской академии. – 2004. – № 3. – С. 12-15.
5. Эмирбеков, Э.З. Свободнорадикальные процессы и состояние мембран при гипотермии. / Э.З. Эмирбеков, Н.К. Кличханов. – Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2011. – 200 с.
6. Hajos, F. An improved method for the preparation of synaptosomal fractions in high purity / F. Hajos // Brain Res. – 1975. – V. 93, N. 3. – P. 485-489.
7. Арутюнян, А.В. Методы оценки свободно-радикального окисления и антиоксидантной системы организма. Методические рекомендации / А.В. Арутюнян,

- Е.Е. Дубинина, Н.Н. Зыбина. – СПб.: ИКФ «Фолиант», 2000. – 104 с.
8. Habeeb, A.F.S.A. Reaction of protein sulfhydryl groups with Ellman's reagent / A.F.S.A Habeeb // *Meth. Enzymol.* – 1972. – Vol. 34. – P. 457-464.
9. Dede, S. Effect of short-term hypothermia on lipid peroxidation and antioxidant enzyme activity in rats / S. Dede, Y. Deger, I. Mera // *J. Vet. Med.* – 2002. – Vol. A 49. – P. 286-288.
10. LoConte, M. The chemistry of thiol oxidation and detection / *Oxidative stress and redox regulation* / M. LoConte, K. S. Carroll, U. Jakob, ed. – New York: Springer, 2012. – Chapter 1. – P. 1-42.

УДК 591.111.1.05

ВЛИЯНИЕ ЦЕРЕБРАЛЬНОЙ ИШЕМИИ НА ОКИСЛИТЕЛЬНУЮ МОДИФИКАЦИЮ БЕЛКОВ ЭРИТРОЦИТОВ КРЫС

А.А. Джалиев, С.И. Исаева, Ж.Г. Исмаилова
Дагестанский государственный университет
E-mail: jamilja@mail.ru

Исследована степень окислительной модификации белков по накоплению карбонильных групп в мембранах эритроцитов при моделировании ишемии/реперфузии. Полученные данные указывают на активацию окислительной деструкции белков, что свидетельствует об усилении свободно-радикальных процессов при этих состояниях.

Ключевые слова: окислительный стресс, активные формы кислорода, окислительная модификация белков, карбонильные группы, крысы, ишемия, реперфузия.

Rate of oxidative modification of proteins for the accumulation of carbonyl groups in membranes of erythrocytes at modeling of ischemia/reperfusion is investigated. The obtained data indicate activation of the oxidative degradation of proteins that demonstrates strengthening of free radical processes at these states.

Keywords: oxidative stress, reactive oxygen species, oxidative modification of proteins, carbonyl group, rat, ischemia, reperfusion.

Патобиохимический каскад повреждений при ишемии, наряду с другими нарушениями в метаболизме, включает в себя, и окислительный стресс [1, 2]. Окислительный стресс сопровождается повышением образования активных форм кислорода (АФК) [3]. Интенсификация генерации АФК приводит к окислительной деструкции клеток, перекисному окислению липидов, окислительной модификации белков (ОМБ) и других макромолекул [4, 5]. В силу особенностей своего строения белки являются одними из основных мишеней АФК [5]. В связи с разнообразием химического строения, особенностями структурной организации белков процесс ОМБ носит сложный и специфический характер,

что сопряжено с образованием большого количества окисленных продуктов радикальной и нерадикальной природы [6, 7]. Окисление боковых радикалов белков приводит к образованию таких продуктов, как карбонильные группы, дисульфиды, битирозины, которых используют в качестве маркеров окислительного повреждения белков [5].

Поскольку ОМБ носит избирательный и специфический характер, а ее продукты являются маркерами раннего окислительного стресса, то исследование этого процесса при ишемии/реперфузии представляет определенный интерес. Нами было исследовано накопление карбонильных групп в мембранах эритроцитов при ишемии/реперфузии, как показатель степени окислительной модификации. Опыты были проведены на белых беспородных крысах-самцах, весом 200–230 г., содержащихся в обычных условиях вивария. Ишемия головного мозга осуществлялась полной перевязкой обеих сонных артерий в течение 60 мин. Для создания реперфузионной модели ишемического повреждения у части животных после 60 минутной окклюзии двух сонных артерий моделировали реперфузию путем снятия лигатуры. Продолжительность реперфузии составила 60 минут. ОМБ оценивали по содержанию карбонильных групп, прореагировавших с 2,4-динитрофенилгидразином.

Содержание карбонильных групп в контрольной серии составляет $3,08 \pm 0,05$ нмоль/мг белка. Ишемия увеличивает содержание карбониллов в мембранных белках на 34,4%. В период реперфузии исходное содержание карбонильных групп в белках мембран эритроцитов повышается относительно состояния ишемии в три раза. Такое повышение, видимо, связано с тем, что при реперфузии происходит резкое усиление окислительных процессов при истощении системы антиоксидантной защиты, что приводит к развитию окислительного стресса, являющегося одним из универсальных механизмов повреждения тканей организма [8, 9, 10].

Интерес вызывает исследование скорости накопления карбониллов в присутствии прооксидантов в белках мембран эритроцитов крыс при ишемии и реперфузии. Нами получены данные по накоплению карбониллов в суспензии мембран синаптосом в присутствии ОН-радикалов, генерируемых в среде Фентона. Субстратами этих радикалов являются именно те аминокислотные остатки, которые расположены вблизи мест связывания комплекса железо-ЭДТА с белком. Ишемия приводит к накоплению карбониллов (на 21,5%) в присутствии системы Фентона, генерирующей ОН-радикалы. Реперфузия почти не влияет на накопления карбониллов в белках мембран, что, возможно, обусловлено тем, что число мишеней для ОН-радикалов снижено вследствие их окисления *in vivo*.

Таким образом, изучение показателей ОМБ при моделировании ишемии/реперфузии выявило активацию этого процесса, что согласуется с литературными данными об усилении свободно-радикального окисления при этих состояниях [3, 11, 12].

Литература:

1. Bilenko, M.V. Ischemia and Reperfusion of Various Organs Injury Mechanisms, Methods of Prevention and Treatment / Bilenko M.V. // Huntington, NY: Nova Sci-

ence Publishers, 2001. – Pp 1–68.

2. Дремза, И.К. Некоторые методические подходы к исследованию митохондрий / Современный проблемы биохимии: учебное пособие; под ред. А.П. Солодкова и А.А. Чиркина / И.К. Дремза, Е.А. Лапшина, В.Т. Чещевик, И.Б. Заводник // – Витебск: Изд-во «УОВГУ им. П.М. Машерова», 2010. – С. 123–135.
3. Warner, D. S. Oxidants, antioxidants and the ischemic brain / Warner D. S., Sheng H., Vatnic-Haberle I. // J. Exp. Biol. 2004. - V. 207. - P. 3221-3231.
4. Хавинсон, В.Х. Свободнорадикальное окисление и старение / В.Х. Хавинсон, В.А. Баринов, А.В. Арутюнян с соавт.- СПб.: Наука, 2003. - С. 10-122
5. Дубинина, Е.Е. Продукты метаболизма кислорода в функциональной активности клеток. Жизнь и смерть, созидание и разрушение / Е.Е. Дубинина. – СПб.: Издательство Медицинская пресса, 2006. – 400 с.
6. Дубинина, Е.Е. Пустыгина А.В. Окислительная модификация протеинов, ее роль при патологических состояниях / Е.Е. Дубинина, А.В. Пустыгина // Укр біохім журн. – 2008. – № 80 (6). – С. 1–18.
7. Муравлева, Л.Е. Окислительная модификация белков проблемы перспективы исследования / Молотов-Луначарский В.Б., Ключев Д.А. // Фундаментальные исследования 2010; 1: 74–78.
8. Гусев, Е.И. Скворцова В.И. Ишемия головного мозга / Е.И. Гусев, В.И. Скворцова. – М.: Медицина, 2001. – С. 326–328.
9. Мжельская, Т.Н. Биологическая функция церулоплазмينا и их дефицит при мутациях генов, регулирующих обмен меди и железа / Н.Т. Мжельская // – Бюлл. эксп. биол. мед., – 2000. 130 (8),124-132.
10. Potapovich, M.V. Kinetics of catalase inactivation, induced by ultrasonic cavitation / Potapovich M.V, Eremin A.N., Metelitsa D.I. // Prikl.Biokhim.Mikrobiol., 2003, 39(2), 160-166.
11. Чеснокова, Н.П. Молекулярно-клеточные механизмы индукции свободно-радикального окисления в условиях патологии / Чеснокова Н.П., Понукалина Е.В., Бизенкова М.Н // Современные проблемы науки и образования № 6 2006 с. 21-26.
12. Li Chuanyu, Reactive species mechanisms of cellular hypoxia-reoxygenation injury / Li Chuanyu, Jackson R.M. // Am. J. Physiol. Cell Physiol. 2002. -Vol.282. - P.227-241.

УДК 591.481.1.05

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В МОЗГЕ КРЫС ПРИ ПРОЛОНГИРОВАННОЙ УМЕРЕННОЙ ГИПОТЕРМИИ

Н.М. Абдуселимова, Р.С. Рамазанова, Д.М. Алиева, Ж.Г. Исмаилова
Дагестанский государственный университет
E-mail: jamilja@mail.ru

Исследована интенсивность процессов перекисного окисления липидов в синапсоммах коры мозга крыс в динамике пролонгирования. Обнаружено по-

вышение интенсивности перекисного окисления липидов в синапсосомах мозга при умеренной гипотермии и ее снижении при пролонгировании.

Ключевые слова: перекисное окисление липидов, малоновый диальдегид, крысы, мозг, гипотермия, окислительный стресс, активные формы кислорода.

Intensity of lipid peroxidation in synaptosomes of the cortex in rats in dynamics of prolongation is investigated. Detected increased intensity of lipid peroxidation in the brain synaptosomes with moderate hypothermia and its reduction at prolongation.

Key words: lipid peroxidation, malondialdehyde, rat, brain, hypothermia, oxidative stress, reactive oxygen species.

Гипотермия – как метод активно используется в различных областях медицины. Установлено, что воздействие умеренной гипотермии предотвращает гипоксические и ишемические повреждения мозга. Однако механизмы этого процесса еще не конца изучены [1]. Вместе с тем гипотермия, являясь стрессорным раздражителем, способствует активации гипоталамо-гипофизарно-надпочечниковой системы [2]. Сигналом для запуска стресс-реакции служит смещение прооксидантно-антиоксидантного равновесия в направлении активации процесса перекисного окисления липидов (ПОЛ) в биологических мембранах и жидкостях.

Изучение динамики ПОЛ в мозге при пролонгировании гипотермии является важной составляющей в выяснение механизмов свободно-радикальных процессов в норме и патологии.

Опыты выполнены на белых беспородных крысах-самцах, массой 200-250 г. Животных содержали в стандартных условиях вивария. Гипотермию вызывали в холодной камере, в рубашке которой циркулировала вода с температурой 4-5°C. Температуру тела животных снижали равномерно и медленно, так что за 30 мин она достигала 30°C. Животные были разбиты на следующие группы (по 4-6 животных в группе): контроль (ректальная температура $t_r=37^\circ\text{C}$); умеренная (30°C) кратковременная гипотермия; умеренная (30°C) пролонгированная 60 мин. гипотермия; умеренная (30°C) пролонгированная 90 мин. гипотермия; умеренная (30°C) пролонгированная 180 мин. гипотермия. Об интенсивности пероксидации липидов в синапсосомах судили по содержанию малонового диальдегида (МДА). Количественное определение МДА в суспензии синапсосом проводили по реакции с тиобарбитуровой кислотой [3]. При этом определяли исходный уровень МДА и его накопление *in vitro* в присутствии инициаторов ПОЛ – Fe^{2+} -аскорбат.

Содержание МДА в синапсосомах головного мозга у контрольных групп составляет $0,94 \pm 0,14$ нмоль/мг белка. При умеренной (30°C) кратковременной гипотермии накопление МДА возрастает на 63%. Полученные данные свидетельствуют, что на начальной стадии гипотермии происходит активация процессов ПОЛ, что выражается в накоплении МДА в синапсосомах головного

мозга. Ранее было показано, что при кратковременной умеренной гипотермии в коре головного мозга крыс существенно увеличивается содержание продуктов ПОЛ, свидетельствующее о развитии окислительного стресса [4].

В норме образование пероксидов липидов происходит лишь в количествах, необходимых для жизнедеятельности организма. При физиологических условиях ПОЛ протекает при обновлении биологических мембран, регуляции активности мембраносвязанных ферментов и в других физиологических процессах. Пероксиды жирных кислот образуются при синтезе простагландинов с участием циклооксигеназы. При этом арахидоновая кислота превращается в соответствующий гидропероксид, получивший название простагландин G. При интенсивном действии химических и физических факторов свойственные физиологическим условиям процессы ПОЛ многократно усиливаются и при недостатке антиоксидантов в организме развивается окислительный стресс. При этом усиление ПОЛ приводит к развитию патологических процессов [5].

Умеренная (30°C) пролонгированная 60 мин. гипотермия, в отличие от однократной умеренной гипотермии, приводит к уменьшению содержания МДА, но при этом остается выше контрольных значений на 8,5%. Дальнейшее пролонгирование этой гипотермии снижает накопление МДА относительно контроля на 17% и 42,5%.

Полученные нами данные свидетельствуют о снижении окисления липидов после 60, 90, 180 мин воздействия умеренной гипотермии.

Обнаруженные нами эффекты пролонгирования гипотермии, видимо, связаны с тем, что пролонгирование гипотермии приводит к истощению пула активных форм кислорода (АФК), а также к увеличению активности антиоксидантной системы [6].

Далее были проведены эксперименты, в которых создавалась условия для индукции АФК. Для стимуляции процессов пероксидации мы использовали смесь Fe^{2+} -аскорбат. Инкубация проб в системе Fe^{2+} -аскорбат при 37°C в течение 10 мин синапсом головного мозга крыс приводит к увеличению ПОЛ на всех этапах гипотермии. Исследования показали, что умеренная (30°C) гипотермия дает прирост МДА на 29,5%. Пролонгирование умеренной (30°C) гипотермии 60 минут увеличивает накопление МДА в индуцируемой среде на 8,5%. Пролонгирование умеренной (30°C) гипотермии 90 и 180 минут снижает этот показатель на 5 и 9,6% относительно контроля. Таким образом, накопление МДА в исходном и уровне и прирост их при индукции имеют схожую динамику. И в том и в другом случае происходит усиление ПОЛ при умеренной гипотермии. Наибольший всплеск наблюдается именно при однократной умеренной гипотермии. Пролонгирование 60 минут гипотермии в обоих уровнях тоже ведет к увеличению ПОЛ, хотя и остается ниже значений однократной умеренной гипотермии. Пролонгирование во времени (90 и 180 минут) снижает процессы пероксидации липидов.

Полученные данные, возможно, связаны еще и с тем фактом, что при пролонгировании гипотермии замедляется метаболизм, уменьшается потребление кислорода мозгом уменьшается аккумуляция молочной кислоты [7], тем самым

проявляется нейропротективный эффект.

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют о том, что кратковременная умеренная гипотермия стимулирует окислительные процессы липидов, а пролонгирование ее снижает интенсивность этих процессов в мозге.

Литература:

1. Takadera, T. Temperature-dependent N-methyl-d-aspartate receptor-mediated cytotoxicity in cultured rat cortical neurons. / T. Takadera, T. Ohayashi // *Neurosci Lett.* – 2007. – V. 9, №423(1). – P. 24-8.
2. Кулинский, В.И. Две адаптационные стратегии в неблагоприятных условиях – резистентная и толерантная. Роль гормонов и рецепторов / В.И. Кулинский, И.А. Ольховский // *Усп. совр. биол.* – 1992. – Т. 112, № 5-6. – С. 697-714.
3. Лысакова, Т.И. Влияние факторов ишемического повреждения на перекисное окисление липидов в синапсоммах мозга крыс / Т.И. Лысакова, С.Л. Аксенцев, С.В. Федорович, А.В. Левко, А.А. Ракович, С.Г. Самойленко, А.С. Федулов, С.В. Конев // *Биофизика.* – 1997. – Т. 42, вып. 2. – С. 408-411.
4. Кличханов, Н.К. Биохимические изменения в мембранах млекопитающих при зимней спячке и гипотермии: автореферат диссертации... док биол. наук / Кличханов Нисред Кадинович. – Ростов-на-Дону, 2005. – 46 с.
5. Мартинович, Г.Г. Окислительно-восстановительные процессы в клетках: Монография / Г.Г. Мартинович, С.Н. Черенкевич. – Мн.: БГУ. – 2008. – 159 с.
6. Аль-Рабии, М.А.М. Свободнорадикальные процессы в крови крыс при умеренной гипотермии разной длительности / М.А.М. Аль-Рабии, М.Д. Астаева, Н.К. Кличханов // *Экспериментальная физиология, морфология и медицина. Естественные науки.* – 2015. – № 1(50). – С. 35-42.
7. Григорьев, Е.В. Терапевтическая гипотермия: возможности и перспективы / Е.В. Григорьев, Д.Л. Шукевич, Г.П. Плотников, Н.С. Тихонов // *Клиническая медицина.* – 2014. – № 9. – С. 9-16

УДК 61:577.1

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ПРООКСИДАНТНОЙ И АНТИОКСИДАНТНОЙ СИСТЕМ КРОВИ У БОЛЬНЫХ ХРОНИЧЕСКИМ БРУЦЕЛЛЕЗОМ

Р.А. Халилов, А.М. Джафарова

Дагестанский государственный университет

E-mail: albina19764@mail.ru

Исследована интенсивность перекисного окисления липидов (ПОЛ) и состояние низкомолекулярной и белковой тиолдисульфидных систем в крови больных хроническим бруцеллезом. Обнаружено, что содержание продуктов ПОЛ в крови при бруцеллезе значительно увеличивается. Это сопровождается снижением концентрации низкомолекулярных и белковых сульфгидрильных групп, что указывает на истощение неферментативной антиоксидантной системы крови при бруцеллезе

Ключевые слова: бруцеллёз, окислительный стресс, кровь, перекисное окисление липидов, сульфгидрильные группы

Intensity of lipid peroxidation and state low-molecular and proteins the tioldisulfides of systems in the blood of patients with chronic brucellosis is investigated. It was found that the blood levels of lipid peroxidation products increased substantially with brucellosis. This is accompanied by a decrease in the concentration of low molecular weight and protein sulfhydryl groups, indicating that depletion of non-enzymatic antioxidant system of patients with brucellosis.

Keywords: brucellosis, oxidative stress, blood lipid peroxidation, sulfhydryl groups

Бруцеллёз – это инфекционно-аллергическое заболевание, имеющее склонность к хроническому течению, характеризующееся длительной лихорадкой, поражением опорно-двигательного аппарата, нервной, сердечно-сосудистой, мочеполовой и других систем организма [2].

Происходящие изменения социально-экономического уклада в сельском хозяйстве в Российской Федерации, связанные с увеличением количества фермерских хозяйств, развитием малого и среднего бизнеса в сельскохозяйственной отрасли, продолжающаяся реализация сельскохозяйственных животных с нарушением санитарно-ветеринарных норм и правил, способствуют ухудшению эпизоотической и эпидемической обстановки по бруцеллезу [4]

Все это указывает на необходимость дальнейшего изучения бруцеллеза с разработкой методики прогнозирования его течения и профилактики осложнений путем раннего начала лечебных мероприятий. Несмотря на многочисленные исследования, посвященные изучению различных аспектов бруцеллеза до настоящего времени нет единой теории его этиологии и патогенеза позднего [5]. Указанное в значительной степени затрудняет своевременную диагностику, оценку степени тяжести и проведение профилактических мероприятий, являясь основой развития и прогрессирования этого заболевания [2].

В качестве универсального неспецифического механизма при всех клинико-патологических проявлениях бруцеллеза может рассматриваться окислительный стресс. Окислительный стресс влечет за собой дисбаланс между прооксидантами и антиоксидантами в сторону преобладания процессов окисления, что приводит к повреждению биоструктур [3]. Целью настоящей работы явилось исследование состояния про-и антиоксидантной системы крови, оцениваемое по содержанию продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) и компонентов неферментативной антиоксидантной системы (низкомолекулярных и белковых сульфгидрильных (SH)-групп), крови больных хроническим бруцеллезом

Методы исследования

Объектами исследования были больные - мужчины в возрасте от 35 до 54-х лет, поступившие на стационарное лечение в Республиканскую центральную инфекционную больницу г. Махачкалы. В качестве контроля были использова-

ны лабораторные параметры крови доноров (10 человек), не имеющих в анамнезе каких-либо серьезных респираторных, сердечно-сосудистых и эндокринных заболеваний.

Об интенсивности пероксидации липидов в плазме крови и эритроцитах судили по содержанию одного из промежуточных продуктов ПОЛ – малонового диальдегида (МДА). Количественное определение МДА проводили по реакции с тиобарбитуровой кислотой [1]. Содержание SH-групп в плазме крови и эритроцитах определяли методом амперометрического титрования [6]. Статистическую обработку полученных данных проводили с помощью компьютерной программы Statistica. При сравнительной оценке двух величин вычисляли критерий достоверности Стьюдента. Различия считались достоверными при $p < 0,05$.

Результаты исследования

Исследование показало, что при бруцеллезе в крови существенно (на 88,8%) повышается содержание МДА. Повышение концентрации МДА в сыворотке крови свидетельствует об интенсификации процессов пероксидации липидов мембран клеток эндотелия сосудов. Накопление гидрофильных продуктов пероксидации может стать причиной нарушения целостности эндотелия сосудов, что приведет к повышению его проницаемости для электролитов и белков. Впоследствии это может привести к дисфункции внутриклеточных метаболических процессов, способствовать развитию и прогрессированию полиорганной недостаточности.

Проявлению повреждающего действия свободных радикалов и перекисных соединений на ранних этапах препятствует сложная многокомпонентная антиокислительная система, состоящая из неферментативного и ферментативного звеньев. Неферментативное звено, главным образом, представлено антиоксидантами небелковой природы, к которым, в частности, относится низкомолекулярная тиолдисульфидная система на основе глутатиона. Исследование показало, что при бруцеллезе сульфгидрильные группы низкомолекулярных компонентов антиоксидантной защиты являются наиболее уязвимыми для свободных радикалов: их концентрация в крови больных снижается на 40,4%.

В меньшей степени произошли изменения содержания сульфгидрильных групп белков. Так анализ содержания белковых SH-групп в цельной крови больных бруцеллезом показал, что концентрация SH-групп уменьшается на 18,8% и такое уменьшение, в основном, связано со снижением содержания доступных сульфгидрильных групп белков на 30,5%. При этом уменьшение скрытых сульфгидрильных групп незначительно. Предположено, что SH-группы белков также являются составной частью антиоксидантной защиты. Расположенные на поверхности белковой молекулы SH-группы могут инактивировать АФК, окисляясь до дисульфидов, тем самым, защищая внутренние участки белка от повреждения [7].

Нами было вычислено соотношение количества доступных сульфгидрильных групп белков к количеству скрытых. Оказалось, что это соотношение при бруцеллезе уменьшается (на 27%). Можно предположить, что окисление поверхностных SH-групп белков, способно индуцировать конформацион-

ные переходы в белках крови, что приведет к перераспределению скрытых и поверхностных SH-группировок. Следовательно, соотношение доступных SH-групп в белках к скрытым может служить показателем таких переходов.

Таким образом, результаты исследования указывают на то, что при бруцеллезе происходит интенсификация процессов ПОЛ и истощение антиоксидантной системы, что снижает адаптационные возможности организма и ведет к формированию хронического оксидативного стресса, как одного из ведущих звеньев патогенеза заболевания.

Литература:

1. Андреева Л.И. Модификация метода определения перекисей липидов в тесте с тиобарбитуровой кислотой // Лаб. дело - 1988.- № 11.- С. 41-43
2. Борисов В.А., Малов И.В., Аитов К.А. Избранные инфекционные заболевания в общей врачебной практике: учебное пособие. Иркутск, 2009, 230 с.
3. Гладина Е.Г. Хронический бруцеллез: клинико-диагностическое и прогностическое значение параметров системы липопероксидации, цитокинового профиля и маркеров синдрома эндогенной интоксикации. Автореф. дисс., Саратов, 2006. – 28 с. Режим доступа: www.dissercat.com/content/khronicheskiibrutsellez-kliniko-diagnosticheskoe-i-prognosticheskoe-znachenie-parametrov-si#ixzz3bjv3eMg9
4. Лямкин Г.И., Тихенко Н.И., Манин Е.А., Вилинская С.В., Головнева С.И., Русанова Д.В., Куличенко А.Н. Эпизоотолого-эпидемиологическая обстановка по бруцеллезу в Российской Федерации в 2010 г и прогноз на 2011г. // Проблемы особо опасных инфекций. – 2011. - В. 107. - С. 20-25.
5. Нурлыганова Г.А. Диагностическая ценность и разрешающая способность реакции иммунодиффузии в аграрном геле (РИД) при бруцеллезе крупного рогатого скота // Ветеринарная патология.- 2013. - Вып.2. – С. 27-30.
6. Соколовский В.В. Амперометрический метод определения низкомолекулярных и белковых сульфгидрильных групп // Вопр. мед. химии. – 1977. – № 3. – С. 15-20.
7. Levine R. L., Barlett V. S., Moskovitz J., Mosoni L. Methionine residues may protect proteins from critical oxidative damage // Mech. Ageing Develop. – 1999. – V. 107, N. 3. – P. 323-332.

УДК 613.2.099

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ СВОБОДНО-РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В КРОВИ У БОЛЬНЫХ С ОСТРЫМИ ПИЩЕВЫМИ ТОКСИКОИНФЕКЦИЯМИ

П.Н. Гаджимусаева, С.И. Хизриева
Дагестанский государственный университет
E-mail: saimat140992@mail.ru

Проведен анализ интенсивности процессов перекисного окисления липидов (ПОЛ), а также содержания SH-групп низкомолекулярных соединений и белков в крови беременных женщин при гестозе различной степени тяжести. Результаты исследования показывают, что при пищевых токсикоинфекциях

развивается истощение антиоксидантной системы, что снижает адаптационные возможности организма и ведет к формированию хронического оксидативного стресса.

Ключевые слова: пищевые токсикоинфекции, оксидативный стресс, свободно-радикальные процессы, окисление белков и липидов, антиоксидантная система.

The analysis of the intensity of lipid peroxidation (LPO) and the content of SH-groups of low molecular weight compounds and proteins in the blood of pregnant women with gestosis of varying severity. Results of the study show that in developing nutritional diseases depletion of the antioxidant system, which reduces the adaptive capacity of the body and leads to the formation of chronic oxidative stress.

Keywords: foodborne, oxidative stress, free-radical processes, antioxidant system

Проблема острых кишечных инфекций остается одной из наиболее актуальных в современной инфекционной патологии человека [2]. Наиболее распространенными заболеваниями кишечной группы являются пищевые токсикоинфекции (ПТИ).

ПТИ – полиэтиологическая группа острых кишечных инфекций, развивающихся после употребления пищи, контаминированной патогенными и условно-патогенными микроорганизмами с накоплением их токсинов, характеризующаяся кратковременными клиническими симптомами поражения верхних отделов желудочно-кишечного тракта (гастрит, гастроэнтерит), интоксикацией и обезвоживанием [4].

Пусковым механизмом в развитии синдрома интоксикации при пищевых токсикоинфекциях являются бактериальные липополисахариды - эндотоксины грамотрицательных микроорганизмов. Эндотоксин грамотрицательных бактерий активирует простагландиновый каскад, активирующие процессы перекисного окисления липидов (ПОЛ), продукты которого обладают прямым цитотоксическим эффектом [3].

Свободные радикалы могут привести к окислительной модификации белков. Наиболее чувствительными к окислению являются серосодержащие (метионин, цистеин) и ароматические (гистидин, триптофан, тирозин и фенилаланин) аминокислотные остатки белков [1].

Интенсивность свободно-радикальных процессов мы оценивали по содержанию конечного продукта ПОЛ – малонового диальдегида (МДА) и концентрации сульфгидрильных групп (SH-групп) низкомолекулярных и высокомолекулярных (белки) компонентов крови, являющиеся важными компонентами неферментативной антиокислительной системы организма.

Определение низкомолекулярных и белковых сульфгидрильных групп в крови было произведено амперметрическим методом [5]. Исследование интен-

сивности ПОЛ проводили в результате определения одного из промежуточных продуктов перекисного окисления – малонового диальдегида (МДА) с помощью тиобарбитуровой кислоты (ТБК).

Исследование показало, что в крови больных ПТИ увеличивается содержание МДА (в 2,21 раз) (таблица 1). При этом концентрация низкомолекулярных сульфгидрильных групп уменьшается на 50,1%. Уменьшение содержания суммарных белковых сульфгидрильных групп происходит, главным образом, за счет снижения концентрации поверхностных (доступных) SH-групп белков (на 39,2%). При этом изменения скрытых SH-групп белков незначительны, что приводит к снижению соотношения доступные /скрытые SH-группы белков на 37,0%.

Таблица 1 - Содержание МДА и SH-групп в крови больных с острыми пищевыми токсикоинфекциями

Группы	МДА (мкмоль/л)	низкомолекулярные SH-группы (мкмоль/л)	белковые SH-группы (мкмоль/л)			дост /скрыт
			суммарные	доступные	скрытые	
Контроль (n=10)	16,2 ±0,96	250,7 ±11,8	2186,6 ±55,5	986,2 ±53,2	1200,6 ±152,3	0,82 ±0,032
больные ПТИ (n=25)	35,9 ±3,4*	125,3 ±10,6*	1754,1 ±137,07*	599,6 ±36,4*	1154,5 ±78,9	0,52 ±0,024*

*-P < 0,05 по сравнению с контрольной группой

Накопление гидрофильных продуктов пероксидации может стать существенной причиной нарушения целостности эндотелия сосудов, что приведет к повышению его проницаемости для электролитов и белков. Впоследствии это может привести к дисфункции внутриклеточных метаболических процессов, способствовать развитию и развитию полиорганной недостаточности. Таким образом, при ПТИ, развивается истощение антиоксидантной системы, что снижает адаптационные возможности организма и ведет к формированию хронического оксидативного стресса, как одного из ведущих звеньев патогенеза заболевания.

Литература:

1. Барабой В.А., Брекман И.И., Глотин В. И., Кудряшов Ю.Б. перекисное окисление липидов и стресс- Л., Наука, 1991.-180с.
2. Малеев В.В., Полякова А.М., Кравченко А.В. Нарушения гемостаза при инфекционных заболеваниях. -М.:ДеНово. 2005. - 152 с.
3. Малый В.П., Лядова Т.И., Шустваль Н.Ф. Пищевые токсикоинфекции и интоксикации: монография. Харьков: «Апостроф», 2011: 212.

4. Чеснокова Н.П., Афанасьева Г.А., Понукалина Е.В., Киричук В.Ф. Липопероксидация и антиоксидантная система крови в динамике чумной и холерной интоксикации. Патологическая физиология и экспериментальная терапия. – 2001. -№3.- с. 17-18.
5. Соколовский В. В. Тиолсульфидное соотношение крови как показатель состояния неспецифической резистентности организма // Учебное пособие. - СПб. - 1996. - С. 5.

УДК 57.577.344

АКТИВНОСТЬ ФЕРМЕНТА-КАТАЛАЗЫ В БЕЛОЙ МЫШЕЧНОЙ ТКАНИ РЫБ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

У.Г-Г. Магомедова, М.К. Гусейханов
Дагестанский государственный университет
E-mail: uma_73@mail.ru

Изучили активность каталазы белой мышечной ткани мальков кутума и русского осетра в возрасте 4 месяцев. При облучение светом гелий-неонового лазера мальков кутума с интенсивностью 1,49 мВт/см² и длительностью облучения от 1 до 4 минут показало уменьшение активности каталазы, а при облучении с интенсивностью 0,90 мВт/см² и 2,92 мВт/см² выявлено значительное повышение активности каталазы. При облучении светом лазера белой мышечной ткани мальков осетра (4-х месячных) выявлено, что более высокие дозы облучения приводят к повышению активности каталазы, а малые дозы облучения угнетают активность фермента.

Ключевые слова: фермент, каталаза, лазерное излучение, мышечная ткань, облучение

We have studied the white muscular tissue catalase activity of kutum young fish and russian sturgeon in the age of 4 months. At irradiation of kutum young fish by light of helium-neon lazer with intensity 1,49 mВт/sm² and duration of the irradiation from 1 to 4 minutes has shown the reduction of catalase activity, but at irradiation with intensity 0,90 mВт/sm² and 2,92 mВт/sm² are revealed significant increasing of catalase activity. At irradiation of white muscular tissue of sturgeon young fish (4-h month) by light of the lazer has revealed that more high doses of the irradiation bring about increasing of the catalase activity, but small doses of the irradiation oppress the activity of the ferment.

Keywords: ferment, catalase, laser radiation, muscle tissue, irradiation

Лазерное излучение обладает монохроматичностью (узкополосностью) пространственной и временной когерентностью и поляризованностью. Благодаря этим свойствам оно оказывает стимулирующее действие на кровообращение, мембранный клеточный обмен веществ, активизирует нейрогуморальные

факторы, иммунокомпонентные системы, гармонизирует гормональные факторы обмена веществ [1].

Наиболее широко в медицине и в биологии в настоящее время используется гелий-неоновый лазер, длина излучения которого составляет 632,8 нм. Применительно к этому источнику лазерной энергии в литературе высказывается одно из предположений, что хромофорами в красной области спектра могут быть порфирины и их производные [2].

Один из возможных механизмов действия света на свободно-радикальные процессы в клетке может быть прямое поглощение света каталазой, поскольку этот фермент имеет полосу поглощения в красной области спектра [3]. Повышение активности каталазы в результате облучения красным светом положительно влияет на антиоксидантную систему организма с последующим физиологическими эффектами при тех или иных заболеваниях.

Целью настоящего исследования является изучение активности антиоксидантного фермента каталазы в белой мышечной ткани мальков кутума и русского осетра.

Материал и методика

Объектом исследования служили мальки кутума (*Rutilus fresii kutum* Kamensky), и русского осетра (*Acipenser gueldenstaedti* Brandt) в возрасте 4 месяцев полученные на Сулакском рыбноводном осетровом заводе (Республика Дагестан).

Опыты на мальках проводили в лаборатории Биологии моря ДГУ в аквариумах при t 18⁰С – 19⁰С. Икру кутума и русского осетра облучали светом гелий-неонового лазера ($\lambda = 632,8$ нм), продолжительность облучения в разных экспериментах составляла от 1-4 минут. Плотность мощности падающего на объект излучения варьировала в диапазоне от 2,92 мВт/см² – 0,90 мВт/см². Контрольные партии содержали в тех же условиях, что и опытные, но без облучения. Для определения активности каталазы использовали метод [4], основанный на способности перекиси водорода образовывать с солями молибдена окрашенный в желтый цвет стойкий комплекс. Полученные результаты были подвергнуты статистической обработке с использованием интегрированного пакета статистической обработки информации STATGRAPHICS.

Результаты и их обсуждения

Результаты исследования каталазной активности белой мышечной ткани мальков кутума в возрасте 4 месяцев облученных на стадии гастрюляции представлены на рисунке 1. Облучение светом гелий-неонового лазера с интенсивностью 1,49 мВт/см² и длительностью облучения 1-4 минуты показало уменьшение активности каталазы по сравнению с контролем при 1 минуте - в 0,50 раза, 2 минутах – 0,16 раза, 3 минутах – приближено к контрольным значениям, 4 минутах – 0,66 раза. При облучении с интенсивностью 0,90 мВт/см² в тех же экспозициях выявлено повышение активности каталазы при 1 минуте – в 3,16 раза, 2 минутах – 3,33, 3 минутах – 4,33 и в 4 минутах – 4,00 раза. При воздействии с интенсивностью 2,92 мВт/см² во всех экспозициях данные выше контрольных значений в 1,16 – 1,83 раза, при двух минутах облучения данные приближены к контрольным значениям.

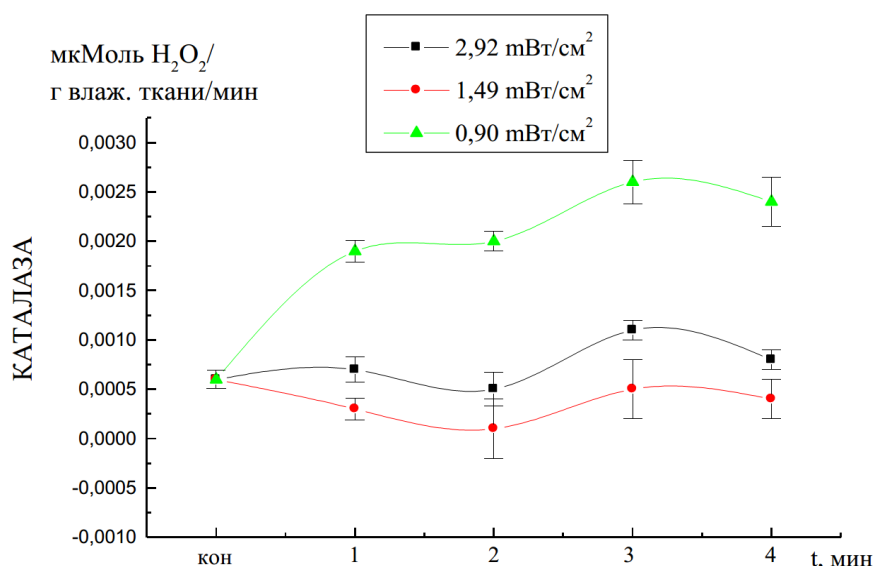


Рисунок 1 - Зависимость активности каталазы в белой мышечной ткани молоди кутума от времени и мощности облучения

Таким образом, кратковременное одноразовое воздействие светом гелий-неонового лазера на белую мышечную ткань мальков кутума (4-х месячных) показало, что при интенсивности $2,92 \text{ мВт/см}^2$ и $0,90 \text{ мВт/см}^2$ приводит к повышению активности каталазы. Облучение с интенсивностью $1,49 \text{ мВт/см}^2$ угнетает активность фермента.

Исследование влияния лазерного облучения на активность антиоксидантно фермента в белой мышечной ткани мальков русского осетра (4-х месяцев) облученные на стадии органогенеза представлены на рисунке 2.

Из приведенных результатов видно, что при облучении с интенсивностью $2,92 \text{ мВт/см}^2$ с экспозицией в 1 минуту значения в 3,35 раза выше контроля, а в 3 и 4 минутах значения 1,33 и 1,83 раза выше по сравнению с контролем. В двухминутном облучении данные приближены к контрольным значениям.

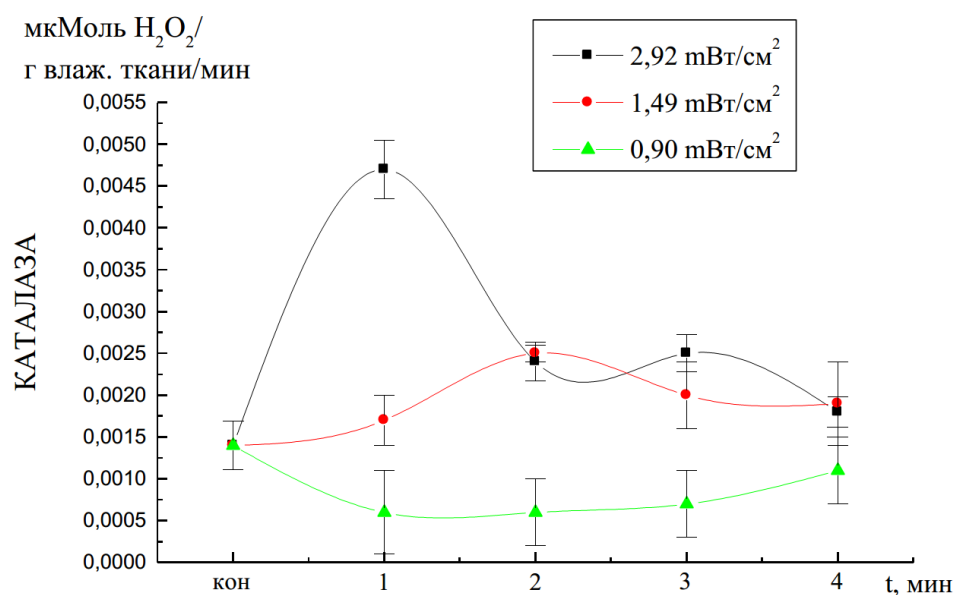


Рисунок 2 - Зависимость активности каталазы в белой мышечной ткани молоди русского осетра от времени и мощности облучения

Облучение с интенсивностью $1,49 \text{ мВт/см}^2$ во всех экспозициях значения от 1,21 до 1,78 раза выше контрольных значений. При воздействии с интенсивностью $0,90 \text{ мВт/см}^2$ в тех же экспозициях показатели ниже контрольных значений от 0,42 до 0,78 раза.

Кратковременное воздействие светом гелий-неонового лазера на белую мышечную ткань мальков осетра (4-х месячных) выявило, что более высокие дозы облучения приводят к повышению активности каталазы, а малые дозы облучения угнетают активность фермента.

По данным Клебанова и др., 1997 [5] акцепторами НИЛИ являются такие ферменты, как церулоплазмин, супероксиддисмутаза, каталаза, НАДФ-Н-оксидаза, глутатион-S-трансфераза, глутатионпероксидаза, дегидрогеназы, фосфотазы, цитохромоксидазы, а также некоторые органические соединения, являющимися составной частью ферментов – протопорфирины и их производные. Следует обратить внимание, что из приведенных ферментов церулоплазмин, супероксиддисмутаза, каталаза, глутатионпероксидаза, глутатион-S-трансфераза, являются антиокислительными ферментами. Молекулы этих веществ имеют металлосодержащие простетические группы, что и позволяет им быть первичными акцепторами. Энергия лазерного излучения первично поглощается этими ферментами, они переходят в активное состояние и запускают систему антиперекисной защиты.

Полученные результаты совпадают с ранее сделанным выводом: кратковременное однообразное воздействие светом гелий-неонового лазера на икру кутума, русского осетра среднего рыбоводного качества повышало выживаемость, ускоряло и синхронизировало эмбриональное развитие, стимулировало линейно-весовой рост личинок [6.]

Дальнейшие исследования в этом направлении должны дать ответ на вопрос о механизмах, лежащих в основе биостимулирующего действия низкоинтенсивного лазерного излучения, а также обеспечить выбор оптимальных условий его практического применения.

Литература:

1. Кольман Е.В. Лазерная стимуляция биологических объектов как процесс взаимодействия неравновесных открытых систем // Сб. трудов Второй Российской конференции. Екатеринбург, 2001 С. 1-3
2. Kary T. Primary and secondary mechanisms of action of visible and near infra red radiation on cells // J. Photochem. Photobiol, 1999 V. 49, N1, p. 1-17.
3. Каплан М.А. Лазерная терапия – механизмы действия и возможности // Мед. радиол. науч. центр. РАМН г, Обнинск, 2000г.
4. Королюк М.А., Иванова Л.Н., Майорова И.Г., Токарева В.Е. Метод определения активности каталазы // Лаб. дело. – М.1988, №1, с.16-19.
5. Клебанов Г.И., Теселкин Ю.О., Бабенкова И.В., Башкуева Т.Ю., Модестова Т.М., Стеклова Л.С., Владимиров Ю.А. Влияние низкоинтенсивного лазерного излучения на функциональный потенциал лейкоцитов // Бюлл. Эксп. Биол. мед, 1997, Т. 123, № 4, с. 395 – 398.

6. Магомедова У.Г.-Г., Исуев А.Р., Гусейханов М.К. Исследования действия лазерного облучения на эмбриональное и постэмбриональное развитие рыб.// Успехи современного естествознания. 2006, №2, с. 47.

УДК 544.723

АДСОРБЦИЯ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ УГОЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ

Т.В. Алыкова, Т.И. Каирбаева

Астраханский государственный университет

E-mail: tata201488@mail.ru

Изучена сорбция желчных кислот на угольных сорбентах с диаметром частиц 1 мм (АК-1) и 0,5 мм (АК-0,5), полученных путем карбонизации скорлупы абрикосовых косточек. Активный уголь из абрикосовых косточек АК-0,5 обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к желчным кислотам $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г при 20°C , $10,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г при 40°C .

Полученные результаты позволяют считать, что активный уголь из абрикосовых косточек АК-0,5 может быть использован для регулирования желчных кислот в организме.

Ключевые слова: желчные кислоты, угольные сорбенты, сорбция, энтеросорбент, гемосорбент.

The sorption of bile acids on carbon sorbents particles with a diameter of 1 mm (АК-1) and particles with a diameter of 0,5 mm (АК-0,5), obtained by carbonization of apricot pits. Active carbon from apricot pits АК-0,5 has a high sorption capacity with respect to bile acids of $1,25 \cdot 10^{-4}$ mol/g at 20°C , $10,0 \cdot 10^{-4}$ mol/g at 40°C .

The results suggest that active carbon from apricot pits АК-0,5 can be used used to regulate the bile acids in the body.

Keywords: bile acids, carbon sorbents, sorption, enterosorbent, hemosorbent.

Важнейшими компонентами живой материи являются липиды. К физиологически-активным веществам липидной природы относятся производные холестерина. Холестерин – обязательный и неотъемлемый элемент нормальной жизнедеятельности организма. Он поддерживает стабильность клеточных мембран и является предшественником в биосинтезе других стероидов (желчных кислот, половых гормонов, витаминов). Желчные кислоты (ЖК), синтезируемые в печени человека и животных, осуществляют эмульгирование жиров, активацию липаз и других пищеварительных ферментов, способствуют всасыванию жирных кислот. Различные заболевания почек, гипертония, изменение активности некоторых ферментов в сыворотке крови и гемолиз, а также некрозы связаны с нарушением биосинтеза холестерина.

В настоящее время в медицинской практике для регулирования содержания ЖК в организме используются адсорбенты (секвестранты ЖК). Они относительно безопасны, не всасываются в кровь, лишены системного действия [1].

Нами использовался сорбент, полученный путем карбонизации скорлупы абрикосовых косточек. Для получения угольных сорбентов скорлупу абрикосовых косточек прокачивали при температуре 750 – 800⁰С в течение 30 мин, затем высыпали в холодную дистиллированную воду.

Далее высушили и измельчили уголь, поместили на сутки в раствор разбавленной азотной кислоты (1:10). Полученный уголь промыли дистиллированной водой до достижения рН ~ 4. Далее высушили на стекле до воздушно-сухого состояния, после этого высушивали в сушильном шкафу при температуре 105 – 110⁰С до влажности 2 %. Из полученного образца ситовым методом отбирали частицы с диаметрами 0,5 мм и 1,0 мм (сорбент АК-0,5, АК-1 соответственно).

Для проведения исследований готовили 6 %-ный раствор желчи сазана. С целью отделения от взвешенных частиц, полученный раствор отфильтровали через час через капроновый фильтр.

Сорбцию желчных кислот на сорбенте, полученного путем карбонизации скорлупы абрикосовых косточек, изучали при трех температурах (278 К, 293 К, 313 К). Для каждой температуры проводили по шесть параллельных опытов.

Были рассчитаны основные термодинамические характеристики сорбции желчных кислот:

для сорбента АК-0,5: $\Delta H = 14,30$ кДж/моль; $\Delta G_{278} = -11,8$ кДж/моль; $\Delta G_{293} = -12,3$ кДж/моль; $\Delta G_{313} = -11,4$ кДж/моль; $\Delta S_{278} = 93,9$ Дж·моль/К; $\Delta S_{293} = 90,7$ Дж·моль/К; $\Delta S_{313} = 82,1$ Дж·моль/К; $K_{278} = 80,0$, $K_{293} = 153,5$, $K_{313} = 164,6$;

для сорбента АК-1: $\Delta H = 13,12$ кДж/моль; $\Delta G_{278} = -10,7$ кДж/моль; $\Delta G_{293} = -11,7$ кДж/моль; $\Delta G_{313} = -13,8$ кДж/моль; $\Delta S_{278} = 85,7$ Дж·моль/К; $\Delta S_{293} = 84,6$ Дж·моль/К; $\Delta S_{313} = 85,9$ Дж·моль/К; $K_{278} = 103,5$, $K_{293} = 120,6$, $K_{313} = 198,4$.

С увеличением размеров частиц сорбента его сорбционная емкость уменьшается.

Γ_{∞} (в моль/г) для сорбента АК-0,5: при 278 К – $1,25 \cdot 10^{-4}$ моль/г, при 293 К – $2,63 \cdot 10^{-4}$ моль/г, при 313 К – $10,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г;

Γ_{∞} (в моль/г) для сорбента АК-1: при 278 К – $1,18 \cdot 10^{-4}$ моль/г, при 293 К – $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/г, при 313 К – $4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/г.

Была исследована **кинетика сорбции** ЖК на сорбентах АК-0,5, АК-1. Сорбция ЖК на изучаемых сорбентах протекает достаточно быстро в течение первых 15 минут.

С помощью графиков в координатах « $\ln K - 1/T$ », рассчитали $E_{\text{акт}}$ для сорбентов АК-0,5 и АК-1 (18,85 и 18,69 кДж/моль соответственно).

Были найдены основные характеристики кинетики сорбции желчных кислот:

для сорбента АК-0,5: $\ln PZ_0 = -0,4$; $\Delta S_{278}^{\#} = -136,2$ Дж/(моль·К), $\Delta S_{293}^{\#} = -136,7$ Дж/(моль·К), $\Delta S_{313}^{\#} = -137,2$ Дж/(моль·К); $K_{278} = 1,94 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $K_{293} = 2,78 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $K_{313} = 4,84 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$;

для сорбента АК-1: $\ln PZ_0 = -0,1$; $\Delta S_{278}^{\#} = -133,7$ Дж/(моль·К), $\Delta S_{293}^{\#} = -134,2$ Дж/(моль·К), $\Delta S_{313}^{\#} = -134,7$ Дж/(моль·К); $K_{278} = 2,81 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, $K_{293} = 4,32 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $K_{313} = 6,94 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Полученный наш сорбент проявил себя как эффективный поглотитель желчных кислот. Этот факт является обнадеживающим стимулом для использования данного сорбента для регулирования содержания желчных кислот в организме.

Литература:

1. Роик Н.В. Адсорбенты желчных кислот / Поверхность. – 2010. – вып. 2 (17). – С. 298-320.
2. Алыкова Т.В. Моделирование механизмов адсорбции ряда органических веществ на алюмосиликатах / Т.В. Алыкова, Н.М. Алыков, К.П. Пащенко, Н.И. Воронин, Н.Н. Алыков // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – № 6. – С. 31-34.

УДК 615.217.5:547.943

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАПАВЕРИНА ГИДРОХЛОРИДА В ТАБЛЕТКАХ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНОБАРБИТАЛ И ТЕОБРОМИН

**С.Д. Мехтиханов, Д.П. Бабаева, Б.И. Шапиев, З.М. Алимирзоева,
М.А. Магомедова, З.М. Магомедова**

Дагестанский государственный медицинский университет

Разработаны методики идентификации и количественного определения фенобарбитала, теобромина и папаверина гидрохлорида в комбинированных таблетках. Предлагаемые методики отличаются от фармакопейных быстротой и простотой выполнения, доступностью используемых реактивов, отсутствием токсических растворителей.

Ключевые слова: фенобарбитал, теобромин, папаверина гидрохлорид, идентификация, ТСХ, УФ-спектрофотометрия.

The methods of identification and quantitative determination of phenobarbital, theobromine and papaverine hydrochloride in combined tablets have been developed. The proposed method has some advantages (faster, ease for implementation, availability of reactants, and not toxic solvent) in compare with pharmacopoeia.

Keywords: phenobarbital, theobromine, papaverine hydrochloride, identification, TLC, UV spectrophotometry.

В медицинской практике широко используется папаверина гидрохлорид в сочетании с фенобарбиталом и теобромином как спазмолитического средство при спазмах гладкой мускулатуры органов брюшной полости (1).

В аптечной практике часто встречаются прописи: а) папаверина гидрохлорида и фенобарбитала по 0,02г и теобромина 0,25г; б) папаверина гидрохлорида 0,02г и теобромина 0,25г. и другие. Возникает необходимость при отпуске лекарственных форм из аптеки больному проводить соответствующий контроль качества препарата, то есть проводить идентификацию ингредиентов и количественное определение их.

Приведенные в литературе (2,3) методики идентификации и количественного определения папаверина гидрохлорида в отдельности или в сочетании с фенобарбиталом и теобромином или папаверина гидрохлорида с теобромином в таблетках, - требуют длительного времени, применения токсических растворителей (метанола, хлороформа, бензола) и дорогостоящих приборов (хроматографы различных марок, спектрофотометры и т.д.).

Целью нашей работы является разработки методик идентификации ингредиентов, входящих в состав, указанных выше таблеток и количественное определение их в отдельности, используя доступные реактивы и растворители.

Идентификацию ингредиентов в лекарственных формах проводили методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках силуфол УФ-254 (Чехия).

Оптимальные условия разделения папаверина гидрохлорида, фенобарбитала и теобромина были достигнуты при хроматографировании в системе: хлороформ – изопропанол - уксусная кислота(85:10:5). При этом получены компактные пятна определяемых веществ с четко различающимися значениями величин R_f . Указанная система обладает невысокой летучестью и может быть использована в течение 5 суток.

Методика. 0,3 г порошка растертой таблетки (пропись-а) помещали в склянку на 15 мл, добавляли 5 мл изопропанола и нагревали в течении 5 мин на водяной бане при периодическом взбалтывании. Извлечение фильтровали через двойной бумажный фильтр. Микропипеткой наносили по 0,02 мл фильтрата на стартовую линию пластинки силуфол УФ-254. Расстояние между пятнами составляло 2,5-3,0 см. Затем пластинку с нанесенными пятнами высушивали на воздухе в течении 5 мин и помещали в хроматографическую камеру. Хроматографировали восходящим способом и когда фронт растворителя доходил до отметки 10 см, пластинку вынимали, высушивали и просматривали в УФ-свете. На хроматограмме обнаруживали три зоны: голубого цвета (фенобарбитал) с R_f 0,68, темно-серого цвета (теобромин) с R_f 0,24 и желтого цвета (папаверина гидрохлорид) с R_f 0,43.

Идентификацию осуществляли с помощью «свидетелей» - лекарственных средств: фенобарбитала, теобромина и папаверина гидрохлорида, отвечавшие

требованиям ГФХ. Хроматографирование проводили в тех же условиях, что и анализируемые ингредиенты таблетки прописи «а».

Количественное определение. Наши исследования показали, что без предварительного отделения фенобарбитала от сопутствующих ингредиентов, его непосредственно в растворе определить нельзя, так как в области 220-270 нм могли происходить наложения полос поглощения папаверина гидрохлорида ($\lambda=237$ нм). Поэтому для количественного определения фенобарбитала в таблетках было использовано титрование в изопропанолe (индикатор – тимолфталейн).

При количественном определении папаверина гидрохлорида и теобромина в качестве растворителя использовали 0,1 н раствор HCl. В этой кислоте при нагревании эти лекарственные средства растворяются хорошо. При этом спектр поглощения теобромина имеет четко выраженный максимум при 272 нм, а папаверина гидрохлорида – при 309 нм и 237 нм. Следовательно, содержание папаверина гидрохлорида в растворе можно определить в присутствии теобромина при 237 нм.

Нами установлено, что подчинение закону Ламберта – Бера наблюдается в пределах концентрации 2-30 мкг/мл.

Методики. 1. *Фенобарбитал.* Около 0,3г (точная навеска) порошка растертых таблеток помещали на фильтр и обрабатывали диэтиловым эфиром (4 раза по 5 мл), собирая фильтрат в колбе вместительностью 50 мл.

Эфир выпаривали, к остатку прибавляли 10 мл изопропанола, взбалтывали и нагревали на водяной бане при 50-60°C до полного растворения. Затем охлаждали и титровали 0,05 н раствором NaOH до голубого окрашивания (индикатор – 10 капель раствора тимолфталейна). Параллельно проводили контрольный опыт.

2. *Теобромин.* Фильтр с осадком помещали в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляли 150 мл 0,1 н HCl, нагревали до кипения и кипятили в течении 5 мин. Горячий раствор фильтровали в мерную колбу вместимостью 500 мл, фильтр обрабатывали 3 раза по 50 мл 0,1 н раствором HCl, добавляли 100 мл той же кислоты, охлаждали и доводили объем колбы до метки тем же растворителем и перемешивали (раствор А).

2 мл раствора А переносили в мерную колбу на 100 мл и доводили объем до метки 0,1 н раствором HCl (раствор Б).

Оптическую плотность раствора Б измеряли на спектофотометрию СФ-46 при длинах волн 272 и 327 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм, относительно 0,1 н раствора HCl.

Параллельно измеряли оптическую плотность стандартного раствора Б теобромина.

Содержание теобромина в одной таблетке в граммах (Хтеобр.) вычисляли по формуле (3):

$$X(\text{теобр}) = \frac{(D^{272} - 0,8D^{327}) * 500 * 100 * a_0 * 2 * v}{D_0^{272} * a * 2 * 250 * 100} =$$

$$= \frac{(D^{272} - 0,8D^{327}) * 2 * a_0 * v}{D_0^{272} * a}$$

где D^{272} , D^{327} – оптические плотности раствора Б при 272 и 327 нм;

D_0^{272} – оптическая плотность стандартного раствора Б теобромина;

2, 100, 250, 500 – разведения

a – точная масса порошка таблеток, г;

a_0 – точная масса теобромина, взятого для приготовления стандартного раствора, г;

v – средняя масса таблеток, г;

0,8 – отношение величин оптических плотностей стандартного раствора теобромина, измеренных при 272 и 327 нм.

3. *Папаверина гидрохлорид*. Около 0,3 г (точная масса) порошка растертых таблеток препарата обрабатывали аналогично определению теобромина до получения раствора А. Оптическую плотность полученного раствора измеряли при длине волны 327 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм.

Параллельно определяли оптическую плотность стандартного раствора папаверина гидрохлорида.

Содержание папаверина гидрохлорида в одной таблетке в граммах ($X_{\text{папав}}$) вычисляли по формуле:

$$X(\text{папав}) = \frac{D * 500 * a_0 * 5 * v}{D_0 * 250 * a} = \frac{D * a_0 * v}{D_0 * 10 * a}$$

Где D и D_0 – оптические плотности анализируемого и стандартного растворов соответственно,

5, 250, 500 – разведения

a – точная масса порошка таблеток, г;

a_0 – точная масса папаверина гидрохлорида, взятого для приготовления стандартного раствора, г;

v – средняя масса таблеток, г.

Сравнительные результаты количественного определения фенобарбитала, папаверина гидрохлорида и теобромина в таблетках прописи–а приведены в таблице.

Из данных, приведенных в таблице видно, что относительная ошибка методик количественного определения фенобарбитала, папаверина гидрохлорида и теобромина находится в пределах, соответствующей требованиям ГФХ (4).

Таблица - Сравнительные результаты количественного определения фенобарбитала, теобромина и папаверина гидрохлорида в таблетках прописи–а

Найдено					
Теобромин		Фенобарбитал		Папаверина гидрохлорид	
По предлагаемой методике	По ГФХ	По предлагаемой методике	По ГФХ	По предлагаемой методике	По ГФХ
0,249	0,249	0,0189	0,0180	0,0190	0,0180
0,251	0,253	0,0191	0,0184	0,0195	0,0176
0,250	0,256	0,0198	0,0192	0,0185	0,0184
0,245	0,252	0,0200	0,0188	0,0185	0,0172
0,250	0,258	0,0198	0,0190	0,0194	0,0170
Метрологическая характеристика					
$\bar{x} = 0,249$	$\bar{x} = 0,254$	$\bar{x} = 0,0195$	$\bar{x} = 0,0187$	$\bar{x} = 0,0190$	$\bar{x} = 0,0176$
$S = 2,78 \cdot 10^{-3}$	$S = 3,53 \cdot 10^{-3}$	$S = 4,87 \cdot 10^{-4}$	$S = 4,82 \cdot 10^{-4}$	$S = 3,19 \cdot 10^{-4}$	$S = 5,74 \cdot 10^{-4}$
$S_{\bar{x}} = 1,24 \cdot 10^{-3}$	$S_{\bar{x}} = 1,58 \cdot 10^{-3}$	$S_{\bar{x}} = 2,17 \cdot 10^{-4}$	$S_{\bar{x}} = 2,15 \cdot 10^{-4}$	$S_{\bar{x}} = 1,42 \cdot 10^{-4}$	$S_{\bar{x}} = 2,56 \cdot 10^{-4}$
$E(0,95) = 3,44 \cdot 10^{-3}$	$E(0,95) = 4,39 \cdot 10^{-3}$	$E(0,95) = 6,04 \cdot 10^{-4}$	$E(0,95) = 5,97 \cdot 10^{-4}$	$E(0,95) = 3,96 \cdot 10^{-4}$	$E(0,95) = 7,12 \cdot 10^{-4}$
$A = \pm 1,38\%$	$A = \pm 1,72\%$	$A = \pm 3,09\%$	$A = \pm 3,20\%$	$A = \pm 2,08\%$	$A = \pm 4,04\%$

Выводы: разработаны методики идентификации и количественного определения фенобарбитала, теобромина и папаверина гидрохлорида в комбинированных таблетках. Предлагаемые методики отличаются от фармакопейных быстротой и простотой выполнения, доступностью используемых реактивов, отсутствием в анализе токсических растворителей.

Литература:

1. Машковский М. Д. Лекарственные средства: в 2-х томах.-М.: Медицина, 1988, - 644с.
2. Беликов В. Г. Фармацевтическая химия. – М: МБД – пресс – информ, - 2009, - 606.
3. Арзамасцев А.П., Печенников В.М., Родионова Г.М. Анализ лекарственных смесей. – М.: Компания Спутник⁺, - 2000, - 275 с.
4. Государственная фармакопея СССР. 10-е издание (ГФХ), М., 1968, - 1068с.

УДК 615.322.011

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИКОЗИДОВ (ГОРЕЧЕЙ) В РАСТИТЕЛЬНОМ СЫРЬЕ АЛОЭ, ПОЛЫНИ И ПЛОДАХ КАЛИНЫ

Х.А. Мирзаева, Ф.М. Юнусова, А.Г. Алиева
Дагестанский государственный университет

Определены доброкачественность, показатель горечи и количественное содержание их в лекарственном растительном сырье, собранном в Ботлихском

районе Республики Дагестан. Получен сухой экстракт полыни горькой для дальнейшего исследования их методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектроскопическим детектированием.

Ключевые слова: горечи, показатель горечи, лекарственное растительное сырье, доброкачественность

Identified benign figure of bitterness and quantitative content in their medicinal herbs, collected in the Botlikh district of Dagestan. Prepared dry extract of wormwood for further investigation of the method of gas-liquid chromatography with mass spectral detection.

Keywords: bitterness, bitterness index, medicinal herbs, goodness

Горечи относятся к веществам, имеющим многовековую историю применения в официальной и народной медицине. Исследования фармакологических свойств горечей, выделенных из растений, показали, что они обладают широким спектром биологической активности, в частности, противовоспалительной, противомикробной, спазмолитической, противоопухолевой, противовирусной, противоаллергической и др [1].

Целью исследования является фармакогностический и фитохимический анализ лекарственного растительного сырья (трава полыни горькой, плоды калины, листья алоэ), произрастающего в Ботлихском районе.

Объектом исследования служит трава полыни горькой (*Artemisia absinthium* L), листья алоэ (*Aloe*), плоды калины (*Fructus viburni*), высушенные и свежие, произрастающие в Ботлихском районе Республики Дагестан, в которых содержится комплекс биологически активных веществ, таких как гликозиды (горечи) и т.д.

Доброкачественность сырья определяли по полученным значениям числовых показателей – влажность, зола общая, зола нерастворимая в 10% HCl, экстрактивные вещества, извлекаемые 70% спиртом. Для определения числовых показателей сырья использовались методики, приведенные в ГФХИ [2]. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Числовые показатели лекарственного растительного сырья

Числовые показатели, %	Экспериментальные данные							
	Полынь	ГФ	Алоэ	ГФ	Плоды калины (сухие)	ГФ	Плоды калины (свежие)	ГФ
Влажность	7.65	Не более 13%	94.3	Не менее 92%	13.3	Не более 15%	75.5	-
Зола общая	7.7	Не более	1.5	-	3.7	Не более	1.1	-

		13%				10%		
Зола, нерастворимая в 10%НCl	0.21	Не более 3%	0.02	-	0.2	-	0.005	-
Экстрактивные вещества, извлекаемые 70% спиртом	29.6	Не менее 20%	38.5	-	59	-	63	-

Как видно из табл. 1, исследуемое сырье соответствует требованиям ГФ XI.

При этом следует отметить, что в соответствующих статьях ГФ XII отсутствуют данные по числовым показателям алоэ (зола общая, зола нерастворимая в 10%НCl, экстрактивные вещества), плодов калины сухих (зола нерастворимая в 10%НCl, экстрактивные вещества), плодов калины свежих (влажность, зола общая, зола нерастворимая в 10%НCl, экстрактивные вещества).

Важнейшей характеристикой лекарственного растительного сырья, содержащего горькие гликозиды, является показатель горечи.

Показатель горечи (ВI) – величина, обратная максимальному разведению исследуемого вещества, жидкости или экстракта, в которых еще ощущается горький вкус. Он определяется органолептически (на вкус), сравнением приготовленного образца извлечения из сырья, с хинина гидрохлоридом, разведение которого 200000 не имеет горького вкуса [3]. Показатель горечи рассчитывали по формуле:

$$VI = \frac{Y \times K}{X \times 0.1}, \text{ где } Y - \text{ фактор разведения, } K - \text{ поправочный коэффициент, } X - \text{ количество мл, } 0,1 - \text{ пересчет на 10мл и представлены в таблице 2.}$$

Таблица 2 - Показатели горечи лекарственного растительного сырья

Сырье	K	Y	X	VI
Полынь горькая	1.32	10000	6	22000
Плоды калины	1.32	50000	3	220000
Плоды калины свежие	1.32	10000	2	66000
Листья алоэ	1.32	1000	2	6600

Цифровые величины показателя горечи (ВI) располагаются по мере возрастания в ряду: алоэ – полынь - плоды калины свежие – плоды калины сухие и равны соответственно: 6600 – 22000 – 66000 – 220000.

Количественное определение горечей проводили спектрофотометрическим методом, основанном на реакции с раствором гидросиламина и хлорида железа(III) [4]. Содержание суммы гликозидов в пересчете на гарпагида ацетат и абсолютно сухое сырье (в%) вычисляли по формуле:

$$X = \frac{A \times 25}{56 \times m \times 5},$$

где A – оптическая плотность испытуемого раствора, 56 – удельный показатель поглощения стандартного образца гарпагида ацетата, m – масса навески, г, и представлены в таблице 3.

Таблица 3 - Данные по содержанию горечей в лекарственном растительном сырье

Сырье	A	m	$X, 10^{-3}, \%$
Полынь горькая	0.375	5.1124	6.54
Плоды калины	0.366	5.0194	6.51
Плоды калины свежие	0.276	5.1269	4.81
Листья алоэ	0.235	5.0248	4.17

Из табл. 2 следует, что в сырье всех испытуемых лекарственных растений достаточно высокое содержание горечей. Одинаково их содержание в полыни горькой и плодах калины сухих ($6.51 \times 10^{-3}\%$). Несколько меньше в плодах калины свежих ($4.81 \times 10^{-3}\%$), и меньше всего в листьях алоэ ($4.17 \times 10^{-3}\%$).

Получен сухой экстракт горечей сырья полыни горькой для последующего определения состава их методом газо-жидкостной хроматографии с масс-спектроскопическим детектированием.

Литература:

1. В.Н. Ковалева. Практикум по фармакогнозии. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. Харьков. Издательство НФаУ «Золотые страницы». 2003. С. 467.
2. Государственная Фармакопея СССР XI издания. Т.1.-М.:1989.-400с.
3. И.А. Самылина, А.А. Сорокина. Руководство к практическим занятиям по фармакогнозии. – М.:Миа, 2007. С.379.
4. В.А. Иванов, М.В. Момотова, Т.Б. Борисова, Б.Д. Левин // Оптимизация процесса извлечения иридоидов из коры калины обыкновенной.// Химия растительного сырья. 2008. №4. С.101-103.

УДК 615.332.015.2:547.722.5.074

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛЕВОМИЦЕТИНА В ПРОПИСЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ФУРАЦИЛИН, ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

¹С.Д. Мехтиханов, ¹Г.С. Баркаев, ²М.А. Гарумова, ²Т.А. Ибрагимов

¹Дагестанский государственный медицинский университет

²Дагестанский государственный университет

E-mail:medi-76@mail.ru

Разработана методика количественного определения левомецетина в лекарственных формах, содержащих фурацилин, которая может быть использо-

вана для контроля качества препаратов химиками - аналитиками контрольно-аналитических лабораторий аптечных управлений.

Ключевые слова: левомицетин, фурацилин, количественное определение, лекарственная форма, йодометрический метод.

Methodology of quantitative determination of laevomycetini is worked out in medicinal forms, containing furacilinum, that can be used for control of quality of preparations by chemists - analysts of control-analytical laboratories of pharm managements.

Keywords: laevomycetinum, furacilinum, quantitative determination, medicinal form, iodimetry method.

В аптечной рецептуре часто встречается прописи, содержащие левомицетин в сочетании с фурацилином. Указанные сочетания применяются в прописях глазных капель, мази «Фулевил», инфузионных растворов, - что вызывает необходимость контроля их качества.

В литературе для определения левомицетина в многокомпонентных лекарственных формах приведены различные методы анализа [1].

Государственная фармакопея X издание предлагает для определения левомицетина нитрометрический метод [2]. Однако количественное определение левомицетин в смеси, особенно в сочетании с фурацилином до настоящего времени ждет своего решения.

Нами был использован и усовершенствован куприметрический метод, суть которого заключается в образовании в щелочной среде и разложении в разведенной серной кислоте комплексного соединения Cu^{2+} - левомицетин. Образующиеся при этом Cu^{2+} -ионы определяются йодометрическим способом.

Для сравнительной характеристики методики ГФ X и предложенного метода количественного определения левомицетина были приготовлены модельные растворы, содержащие 0,01% фурацилина и 0,15; 0,20% левомицетина (табл.1).

Таблица 1 - Сравнительные результаты количественного определения левомицетина в присутствии фурацилина в модельных растворах

Концентрация левомицетина в модельных растворах, %	Содержание левомицетина в анализируемом объеме, г	Найдено			
		По ГФХ		По предлагаемой методике	
		г	%	г	%
0,1500	0,0150	0,0154	102,8	0,0151	101,0
0,1500	0,0150	0,0156	106,5	0,0153	102,3
0,1500	0,0150	0,0155	104,3	0,0148	98,0
0,1500	0,0150	0,0154	102,8	0,0148	98,0
0,1500	0,0150	0,0158	107,6	0,0150	100,0
0,2000	0,0200	0,0215	109,0	0,0202	101,0

0,2000	0,0200	0,0214	108,0	0,0198	98,0
0,2000	0,0200	0,0210	105,0	0,0194	97,0
0,2000	0,0200	0,0208	104,6	0,0196	97,6
0,2000	0,0200	0,0213	107,0	0,0206	105,0
метрологические характеристики					
			$\bar{x}=105,7$ $S=1,64$ $S_{\bar{x}}=5,72$ $A=\pm 1,29$		$\bar{x} = 99,6$ $S = 1,54$ $S_{\bar{x}} = 5,51$ $A=\pm 1,19$

Из таблицы 1 видно, что по методике ГФ Х полученные результаты несколько завышены, видимо это связано с побочными реакциями, протекающими с фурацилином или продуктами его разложения.

Разработана методика количественного определения левомицетина в лекарственных формах, содержащих фурацилин, которая может быть использована для контроля качества препаратов химиками – аналитиками в аптеках и в контрольно – аналитических лабораториях.

В ходе исследований нами установлены, что возможные побочные процессы Cu^{2+} -ионов с фурацилином или продуктами его разложения можно устранить применением ацетатной буферной системы (рН 5,0-6,0). В таких условиях достигается селективное разложение комплекса Cu^{2+} - левомицетин. На этом и основан усовершенствованный нами селективный способ определения левомицетина в присутствии фурацилина.

МЕТОДИКА. К 10мл водного раствора содержащего 0,1 - 02% левомицетина прибавляли 0,5мл 10% раствора NaOH и 0,5 % раствора CuSO_4 . Смесь перемешивали в течение 4-5 мин, фильтровали через ватный тампон (не очень плотный, входящий на 1,0-1,5см в отросток воронки) и промывали водой очищенной 3 раза по 3мл. К фильтрату прибавляли 0,25 мл разведенной уксусной кислоты (до рН 5,0-6,0), избыток калия йодида (1,0г) и через 5 мин выделившийся йод оттитровали 0,01Н раствором натрия тиосульфата (индикатор – крахмал).

1мл 0,01Н раствора натрия тиосульфата соответствует 0,00646г левомицетина.

Результаты анализа левомицетина в лекарственных формах, содержащих фурацилин, приведены в табл.2.

Следует отметить, что мазь «Фулевил» перед определением в ней содержания левомицетина, обработали следующим образом: 2,0 мази (точная масса) помещали в коническую колбу вместимостью 50 мл, прибавляли 5 мл воды, нагревали на кипящей водяной бане до расплавления основы, взбалтывали 4-5 мин и фильтровали через бумажный фильтр в мерную колбу вместительностью 50 мл. Извлечение повторяли 5 раз по 5 мл. Объем фильтрата (приблизительно 30 мл) доводили водой очищенной до метки. Далее анализировали, как указано выше.

Таблица 2 - Результаты количественного определения левомецетина в лекарственных формах, содержащих фурацилин

№ п / п	Пропись	Для анализа взято, мл	Содержание левомецетина во взятом объеме, г	Найдено		Метрологические характеристики
				г	%	
1	Левомецетина 0,50г Фурацилина 0,05г Натрия хлорида 4,50г Воды очищенной 500,0г	10,0	0,0100 0,0100 0,0100 0,0100 0,0100	0,0100 0,0092 0,0098 0,0103 0,0106	100,0 92,0 98,0 103,0 106,0	$\bar{x} = 100,0$ $S = 1,65$ $S_{\bar{x}} = 2,03$ $A = \pm 2,02$
2	Левомецетина 0,03г Кислоты борной 0,03г Кальция хлорида 0,05г Раствора 0,02% фурацилина 10,0г	10,0	0,0300 0,0300 0,0300 0,0300 0,0300	0,0296 0,0320 0,0292 0,0320 0,0298	99,0 101,4 97,6 101,4 99,6	$\bar{x} = 99,5$ $S = 1,40$ $S_{\bar{x}} = 0,63$ $A = \pm 1,75$
3	<u>Мазь «Фулевил»</u> Левомецетина 2,00г Фурацилина 0,10г Раствора ретинола ацетата 3,44% - 10,0г 6,88% - 5,0г 8,60% - 4,0г Ланолина безвод. до 100,0г	10,0	0,0080 0,0080 0,0080 0,0080 0,0080	0,0082 0,0088 0,0080 0,0076 0,0072	101,0 105,0 100,0 97,0 95,0	$\bar{x} = 99,8$ $S = 2,54$ $S_{\bar{x}} = 1,06$ $A = \pm 2,66$

Из таблицы 2 видно, что содержание левомецетина в анализированных лекарственных формах найдено в пределах, отвечающих требованиям НТД [2].

ВЫВОДЫ. Разработана методика количественного определения левомецетина в лекарственных формах, содержащих фурацилин. Методика может быть использована для контроля качества препаратов химиками - аналитиками контрольно-аналитических лабораторий аптечных управлений.

Литература:

1. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. М.: МБД-пресс-информ., 2009, 606с.
2. Государственная фармакопея СССР, X изд., М., 1968 – с. 389-390.

УДК 581.14.032.3:633.11

НАКОПЛЕНИЕ ПРОЛИНА КАК БИОХИМИЧЕСКИЙ МАРКЕР РЕАКЦИИ СОРТОВ ПШЕНИЦЫ И ТРИТИКАЛЕ НА ЗАСОЛЕНИЕ

¹ Н.А. Хабиева, ¹ З.А. Алиева, ¹ З.М. Алиева, ² К.У. Куркиев

¹ Дагестанский государственный университет

² Дагестанская опытная станция ВИР им. Н.И. Вавилова

E-mail: zalieva@mail.ru

Изучена устойчивость разных сортов пшеницы и тритикале к засолению. В качестве диагностического теста использован биохимический маркер – содер-

жание пролина. Представлены данные о содержании пролина в листьях и корнях проростков сортов пшеницы и тритикале при засолении 85-200 мМ NaCl. Проведенные исследования позволили выявить более интенсивное накопление пролина у устойчивых сортов.

Ключевые слова: пшеница, тритикале, засоление, пролин, биохимические маркеры, устойчивость

The tolerance of the different varieties of wheat and triticale to salinity was study. Biochemical marker such as proline content in the tissues of seedlings used to assess the resistance of plants to sodium chloride. Presents results on the proline content in the leaves and roots of seedling wheat and triticale under salinity 85-200 mM NaCl. Studies revealed a more intensive accumulation of proline in resistant varieties.

Keywords: wheat, triticale, salinity, proline, biochemical markers, stability

Адаптивные возможности растений, определяющие их устойчивость к стрессовым воздействиям, связаны с изменением многих параметров. Существуют цитогенетические (оценка частоты хромосомных нарушений и митотической активности в меристемах) и биохимические (изменение активности ферментов, интенсивности перекисного окисления липидов и накопления пролина в тканях, состояния пигментной системы и сбалансированность элементного состава) методы оценки устойчивости, разрабатываются физиологические и молекулярные ее маркеры [1, 9, 12, 13]. К антистрессорным реакциям относятся активация поглощения солей из среды для восстановления потока воды в растении и аккумуляция в клетках совместимых осмолитов [10, 11] Одним из механизмов биохимической адаптации живых организмов является приспособление микросреды, в которой функционируют макромолекулы [6]. Стрессиндуцируемый биосинтез низкомолекулярных органических соединений, в том числе аминокислот, является одним из основных механизмов солеустойчивости у морских беспозвоночных, бактерий, высших растений и микроводорослей [2]. Одним из наиболее распространённых и важных осмолитов является пролин. При водном и солевом стрессе он играет роль осморегулятора, протектора [11] или выступает маркером стрессовых ситуаций [5, 6].

Увеличение содержания пролина является количественной мерой стрессового фактора. При этом у одних видов интенсивнее накапливают пролин более устойчивые, а у других – более чувствительные сорта. Поскольку повышение его содержания в тканях наблюдается при различных стрессовых воздействиях: засухе, почвенном засолении, действии тяжелых металлов, полагают, что он накапливается вследствие стресса и не является маркером устойчивости [1, 3, 6].

В наших опытах изучено влияние засоления на накопление пролина в тканях проростков сортов пшеницы (*Triticum aestivum* L.) и тритикале (*Triticosecale* Wittm., *A. Camus*) из коллекции Дагестанской опытной станции

ВИР им. Н.И. Вавилова. У проростков, выращенных в условиях засоления, пролин определяли по методике Bates et al. (1973).

Высокое содержание пролина в листьях по сравнению с корнями является обычным для злаковых культур [4]. В наших опытах в условиях засоления 100 мМ NaCl интенсивность накопления пролина в корнях более устойчивого сорта Васса и менее устойчивого сорта Ростовчанка была примерно одинаковой, а в листьях – значительно более интенсивной у сорта Васса. Наибольшее содержание пролина и большая интенсивность его накопления как в корнях, так и в наземной части в условиях сильного (150 и 200 мМ) засоления обнаружено у сорта Ростовчанка. Так, в листьях проростков, культивируемых в растворе 200 мМ NaCl, его уровень составлял у этого сорта 389% по отношению к контролю в листьях и 674% – в корнях. У сорта Васса эти показатели составили 310 и 311% соответственно. В то же время при слабом (50 мМ) засолении пролин интенсивнее накапливался у сорта Васса.

У более устойчивых сортов тритикале содержание пролина в корнях и листьях опытных и контрольных растений было более высоким, чем у чувствительных. Так, у устойчивого сорта Triskell в растворе NaCl 85 мМ содержание пролина в 8 раз превышало контрольный показатель (0,8 мкМ/г), тогда как у чувствительного сорта ПРАГ 7 его содержание возрастало лишь в 3,2 раза.

Таким образом, для устойчивых сортов характерно более интенсивное накопление пролина, находящееся в зависимости от интенсивности засоления. Это может быть использовано как биохимический маркер для оценки воздействия засоления на сорта как пшеницы, так и тритикале.

Литература:

1. Вихрева, В.А. Способ оценки солеустойчивости растений / В.А. Вихрева, А.Ф. Блинохватов, А.П. Стаценко, В.Н. Хрянин. Пат. 2181240. Российская Федерация, заявитель и патентообладатель Пенз. гос. сельскохозяй. академия.-№ 2001102330/13; заявл. 25.01.01; опубл. 20.04.02, Бюл. № 11. – 6 с
2. Кузнецов, Вл. В. Пролин при стрессе: биологическая роль, метаболизм, регуляция / Вл. В. Кузнецов, Н.И. Шевякова. // Физиология растений. – 1999. – Т.46. – №2. – С.321-336.
3. Мохамед, А.М. Аккумуляция осмолитов растениями различных генотипов рапса при хлоридном засолении / А.М. Мохамед, Г.Н.Ралдугина, В.П. Холодова, Вл.В. Кузнецов // Физиология растений. – 2006. – Т.53. – №5. – С.732-738.
4. Терлецкая, Н.В. Неспецифические реакции зерновых злаков на абиотические стрессы *in vivo* и *in vitro* / Н.В. Терлецкая. – Алматы, 2012. – 208 с.
5. Франко, О.Л. Осмопротекторы: ответ растений на осмотический стресс / О.Л. Франко, Ф.Р. Мело // Физиология растений. – 2000. – Т.47. – №1. – С.152-159.
6. Хочачка, П. Биохимическая адаптация / П. Хочачка, Дж. Сомеро. – М.: Мир, 1988. – 568 с.

7. Шевякова, Н.И. Метаболизм и физиологическая роль пролина в растениях при водном и солевом стрессе / Н.И. Шевякова // Физиология растений. – 1983. – Т.30. – Вып.4. – С.768-783.
8. Шевякова, Н.И. Стресс-индуцируемая аккумуляция пролина в связи с солеустойчивостью интактных растений и изолированных клеток / Н.И. Шевякова, В.Ю. Ракитин, Л.М. Музыкачко, Вл.В. Кузнецов // Прикладная биохимия и микробиология. – 1998. – Т.34. – №3. – С.320-325.
9. Ashraf, Muhammad. Some impotent physiological selection criteria for salt tolerance in plants / Muhammad Ashraf // Flora. – 2004. – №199. – P.361-376.
10. Bahmani, K. Molecular mechanisms of plant salinity tolerance: a review / Kaivan Bahmani, Ahmad Sadat Noori Seyed, Darbandi Ali Izadi, Akbari Azam // Australian Journal of Crop Science. – 2015. – №9 (4). – P. 321-336.
11. Greenway, H. Mechanisms of salt stress tolerance in nonhalophytes / H. Greenway, Rana Munns // Annual Review of Plant Physiol. – 1980. – V.31. – P.149-190.
12. Gupta, Braskar. Mechanism of Salinity Tolerance in Plants: Physiological, Biochemical, and Molecular Characterization / Braskar Gupta, Bingru Huang // International Journal of Genomics. – V.2014 (2014). –Article ID 701596. – 18 p.
13. Munns, R. Mechanisms of Salinity Tolerance / R. Munns, M. Tester // Annu. Rev. Plant Biol. – 2008. – V.59. – P. 651-681.

УДК 615.322.001.53:543.851/.851.5

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЭФИРНОГО МАСЛА ШАЛФЕЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО

¹С.Р. Каибова, ¹Г.С. Баркаев, ²М.А. Гарумова, ³Т.А. Ибрагимов

¹Дагестанский государственный медицинский университет

²Дагестанский государственный университет

E-mail: sabina0278@mail.ru

Проведено изучение компонентного состава эфирного масла шалфея лекарственного, выращенного в Дагестане, методом газожидкостной хроматографии.

Ключевые слова: шалфей лекарственный, газожидкостная хроматография, цинеол, количественное определение.

The study of component composition of essential oil of *Salvia officinalis*, grown in Daghestan, is conducted, by the method of gas-liquid chromatography.

Keywords: clary medicinal, gas-liquid chromatography, cineole, quantitative determination.

В средние века люди верили, что это растение исцеляет почти от всех болезней, употребление чая из его листьев продлевает жизнь. Растение это назы-

вается шалфеем лекарственным. В условиях России шалфеем лекарственным культивируется, получив признание как противовоспалительное средство.

Шалфеем лекарственным, *Salvia officinalis* L., сем. яснотковые (Lamiaceae) – полукустарник с мощным деревянистым корнем и многочисленными четырехгранными стеблями высотой до 50-80 см, густо облиственный, от длинных волнистых волосков беловато-шерстистый. Листья супротивные, продолговатые или эллиптические длиной 4-8 см, шириной до 4 см, по краю мелкогородчатые с сильно выступающими жилками на нижней поверхности пластинки; при основании закругленные или клиновидные; верхние - сидячие, а средние и нижние - на черешках; прицветные - сидячие, ланцетные, в несколько раз меньше стеблевых. Соцветия ветвистые или простые, с 6-7 расставленными десятию-цветковыми ложными мутовками; чашечка в длину 1 см, почти до половины надрезанная; венчик длиннее чашечки в два раза, фиолетовый; рыльце с 2 неравными лопастями. Цветет в июне - июле со второго года, растение перекрестноопыляющееся. Плоды – почти шаровидные орешки, диаметром 2-3 мм, тёмно-бурые, сухие, состоят из 4 долей. Семена созревают в августе - сентябре и сохраняют всхожесть 3 года [2; 4].

Листья шалфея обладают вяжущим, дезинфицирующим, противовоспалительным, мягчительным и кровоостанавливающим действием. Традиционно применение теплого настоя шалфея для полосканий при острых ангинах и хронический тонзиллитах, стоматитах, гингивитах, кровоточащих деснах, афтозных поражениях полости рта в виде ингаляций, примочек и влажных турунд[3].

Согласно различным литературным источникам в листьях шалфея содержится эфирного масла до 2,5%. В состав эфирного масла входят монотерпеноиды (цинеол, камфора, 1- α -туйон, α - β -туйон), сесквитерпены (кариофиллен), d- α -пинен, сальвен, d-борнеол, цедрен, лимонен, гумулен [4]. Химический состав листьев шалфея, культивированного в условиях Дагестана, мало изучен.

Целью исследования является определение содержания эфирного масла в листьях шалфея лекарственного, изучение его компонентного состава методом ГЖХ. Объектом изучения явились высушенные листья шалфея лекарственного, отвечающие требованиям ГФ XI изд. [1], выращенного и собранного в 2014г в Левашинском районе селении Цудахар.

Количественное определение эфирного масла шалфея лекарственного проводили традиционным методом II, описанным в ГФ XI (метод Клевенджера модифицированный Лошкаревым).

Полученное эфирное масло представляет собой подвижную желто-зеленую жидкость со специфическим запахом и составило 2,69%.

Анализ компонентного состава эфирного масла проводили на газожидкостном хроматографе Agilent 7890 GC, совмещенном масс-селективным детектором с ионизацией электронным ударом 5975C производства Agilent Technologies, энергии ионизации – 70 эВ. Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке с малополярной неподвижной фазой HP-5 ms (Agilent, США; 30м*0,25мм, толщина пленки 0,25 мкм) при следующем режиме программирования температуры: изотерма 80°C 5 мин, нагрев до 100°C со скоро-

стью 2°C/мин, нагрев до 150°C со скоростью 10°C/мин, изотерма 5 мин, нагрев до 240°C со скоростью 10°C/мин, изотерма 5 мин. Температура испарителя 250°C. Температура ионного источника 230°C; температура квадруполя 150°C. В качестве газоносителя использовали гелий. Поток газа в колонке 1см³/мин; режим ввода – Split 1:20; объем вводимой пробы 0,5мкл. идентификация компонентов проводилась с использованием библиотеки спектров NIST 11 [5]. Диапазон сканирования 45 – 500 m/z.

В результате хроматографирования эфирного масла шалфея лекарственного было найдено 21 компонент, из них идентифицированы 8 – цинеол (53,2%), сальвен (4,1%), α-пинен (1,7%), цедрен (3,7%), камфора (10%), d-борнеол (7%), кариофиллен (2,3%), 1-α-туйон (1,2%).

Таблица 1 - Компонентный состав эфирного масла шалфея лекарственного

№	Время	Название компонента	Содержание, %
1	4,392	сальвен	4.1
2	4,909	α-пинен	1.7
3	6,691	цинеол	53.2
4	7,563	цедрен	3.7
5	11,357	камфора	10.0
6	12,436	d-борнеол	7.0
7	12,970	кариофиллен	2.3
8	13,583	1-α-туйон	1.2

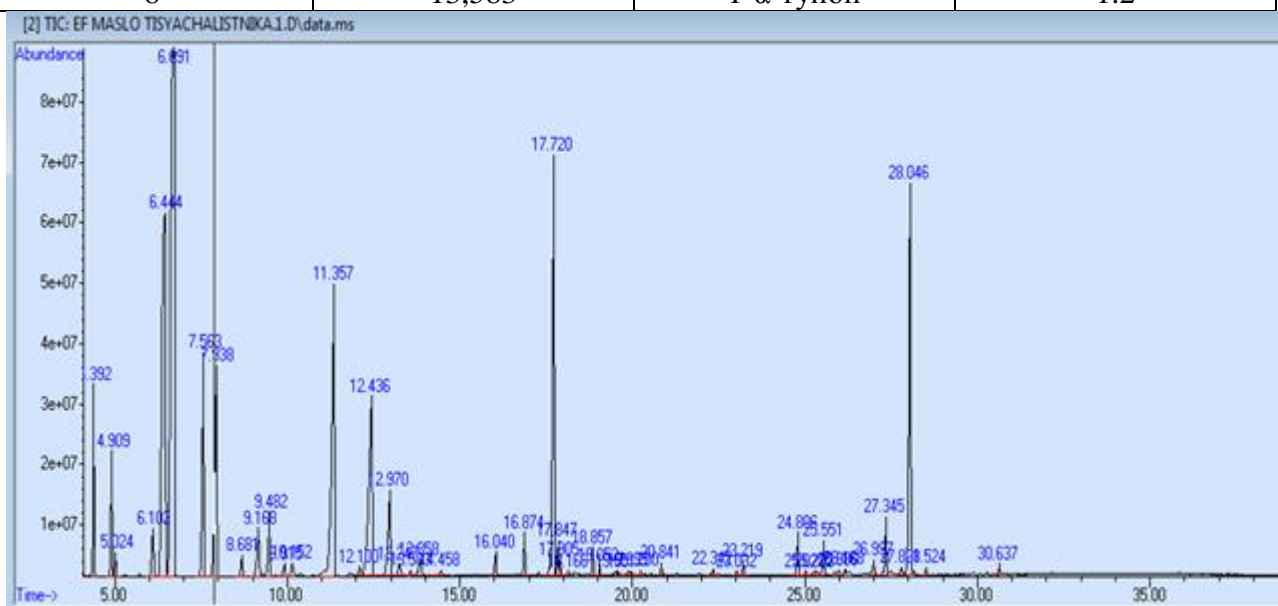


Рисунок 1 - Хроматограмма эфирного масла шалфея лекарственного (*Salvia officinalis* L.), образец 2014г

Таким образом, наше исследование подтвердило наличие ценных компонентов в эфирном масле листьев шалфея лекарственного, культивируемого в Дагестане в значительном количестве. Фармакотерапевтический потенциал лекарственных растений, произрастающих в Дагестане, используется далеко не полностью. Несмотря на это, листья шалфея имеют перспективу для дальней-

ших исследований, разработки комбинированных лекарственных форм, сочетающих антимикробное, противовоспалительное, гемостатическое, обезболивающее, вяжущее и обволакивающее действия.

Литература:

1. Государственная Фармакопея СССР. XI издание. В 2ч. Выпуск 1. Общие методы анализа. – М.: Медицина, 1987, 335с.
2. Губанов И.А. Лекарственные растения: Справочник. – М.: Изд-во МГУ, 1998, 272с.
3. Дубровин И.И. Целебный шалфей. – М.: ЗАО изд-во ЭКСМО-Пресс, 2000, 118с.
4. Курочкин Е.И. Лекарственные растения. – Самара: Парус, 1998, 511с.
5. Селлар В. Энциклопедия эфирных масел. – М.: ФИАР-Пресс, 2004, 400с.

УДК 61

АНАТОМО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЛИСТЬЕВ И СТЕБЛЯ ДЕРЕЗЫ РУССКОЙ

Э.Л. Исаева, Е.Б. Хлебцова
Чеченский государственный университет
E-mail: elina6868@mail.ru

В статье дан анализ биоморфологических особенностей *Lycium ruthenicum* Murr и анатомо-морфологических особенностей листьев и стебля дерезы.

Ключевые слова: растение, вид, лист, стебель, эпидерма.

In the article the analysis of biomorphological features of *Lycium ruthenicum* Murr and anatomo-morphological features of stem and leaf of *Lycium*.

Keywords: plant, leaf, stem, epidermis.

Испокон веков для излечения от различных физических и душевных недугов человек использовал лекарственные препараты. Причем многие из них готовились с использованием растительного сырья. На самом деле, растения играют очень большую роль в подборе самых действенных лечебных средств, которые помогают не только лечить, но и предотвратить многие заболевания.

Растительные лекарственные средства рационально используются в целях сохранения и укрепления здоровья людей как жизненно важный источник питания, энергии и склад биологически активных веществ, т.к. содержат витамины, ферменты, органические кислоты, масла, растительные антибиотики, фитонциды, гликозиды, тонины. Кроме того, лекарственные растения имеют целый ряд бесспорных преимуществ: многофункциональность, взаимозаменяемость, дешевизну, доступность и экологичность.[3]

Одним из семейств, широко изучаемых фармакологами, является семейство Пасленовые, представители которого используются для лекарственных, декоративных и технических целей.

Пасленовые (лат. *Solanaceae*) – семейство спайнолепестных растений класса двудольных. Это травянистые растения, полукустарники и кустарники (иногда лазающие), а в тропиках даже небольшие деревья.[5].

В семействе довольно много полезных пищевых, лекарственных, наркотических и декоративных растений, широко культивируемых в настоящее время по всему земному шару не только в тёплых регионах, но и в странах с умеренным и даже холодным климатом.[2]

Рассмотрим некоторые биоморфологические особенности Пасленовых. Внешне представители семейства очень разнообразны, но все они обладают общими отличительными признаками.

Цветки обычно собраны в пазушные верхушечные соцветия, чаще всего в завитках, обоеполые, актиноморфные или реже слегка зигоморфные. Обычно встречается 5-лопастная или 5-раздельная чашечка, остающаяся, часто при плодах она увеличена. Венчик спайнолепестный, пятичленный, колосовидный, трубчатый, блюдцевидный или ширококолокольчатый, 5-лопастный, редко двугубый. К трубке венчика, чередуясь с его зубцами, изнутри прирастает 5 тычинок, а в зигоморфных цветках их меньше (4-2); вскрытие пыльников происходит продольно или верхушечными порами. Нектарный диск обычно развит. Гинецей состоит чаще всего из 2 плодолистиков, реже встречаются с 5 плодолистиками, обычно с верхушечным простым столбиком и двулопастным или двураздельным рыльцем; завязь верхняя обычно двугнездная (иногда встречается ложно-3 или 5-гнездная) или редко 5-гнездная, обычно с многочисленными семязачатками. Плоды или ягода, или септицидная коробочка, редко плод распадающийся. Семена с эндоспермом. [4]

Во флоре Чечни встречается один вид из рода *Lycium* – *Lycium ruthenicum* Murr – Дереза русская.

Ранее нами были исследованы анатомо-морфологические особенности корневой системы Дерезы русской.[1] Нынешнее исследование было посвящено анализу анатомо-морфологического строения листьев и стеблей данного растения.

Лист дерезы

Листья у дерезы русской очередные, закладываются на стебле по спирали, закрученной по часовой стрелке. Листья от узкоэллиптических до продолговато-ланцетных, на коротких черешках, наиболее широкие в средней части, на верхушке они заостренные, у основания клиновидно-суженные.

Листовая пластинка обычно покрыта большим числом железистых волосков (рис. 1 а, д), Нижняя и верхняя стороны листовой пластинки покрыты бесцветными клетками эпидермиса. Под ними располагается один слой клеток гиподермы, который может быть окрашен антоцианом (рис. 1 з).

Устьица простые, без побочных клеток. Сразу под эпидермой располагаются 2-4 слоя столбчатых клеток мезофилла, ниже - несколько слоев округлых

клеток губчатого мезофилла, между которыми видны большие межклетники (рис. 1 б). Нижняя эпидерма состоит из клеток сложной формы, бесцветных, среди которых хорошо видны устьица с хлоропластами.

Форма клеток эпидермы причудлива, причём в наибольшей степени это относится к клеткам нижней стороны листа (рис. 1 г, к). Устьица имеются как на нижней, так и на верхней стороне листа, причём на нижней стороне их количество намного больше.

Поверхность листьев покрыта с нижней и верхней стороны многочисленными многоклеточными волосками. Наиболее крупные волоски располагаются вдоль центральной жилки. Железистые волоски встречаются в основном на нижней поверхности листа. Столбчатая паренхима состоит из призматических клеток, губчатая - из округлых. Количество хлоропластов в клетках велико (рис. 1 ж), что обеспечивает высокую интенсивность фотосинтеза.

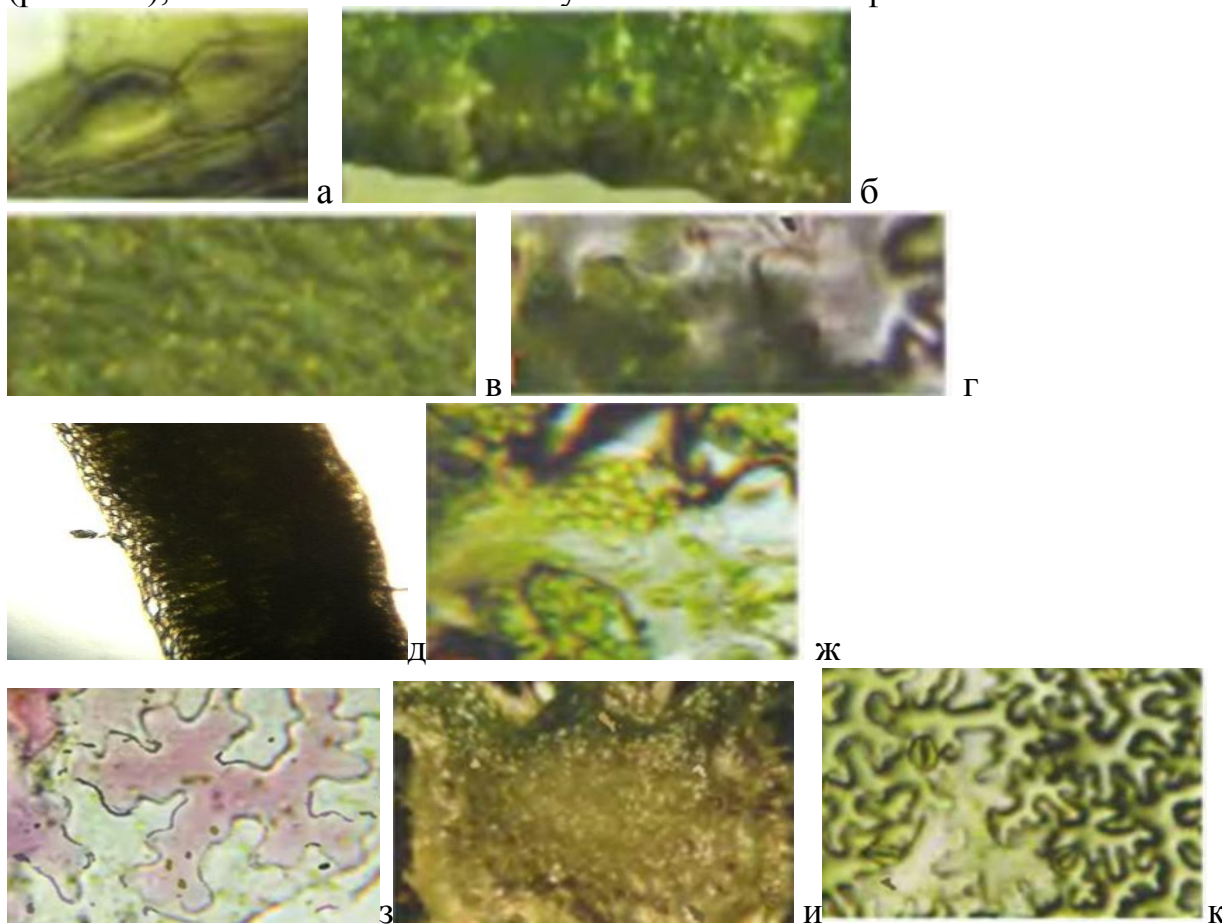


Рисунок 1 - Строение листа дерезы: а - волосок на центральной жилке, б, е поперечный срез чистой пластинки, в - поверхность листа, г - верхняя эпидерма, д - железистые волоски на листе; ж - мезофилл листа, з - клетки гиподермы, окрашенные антоцианом, и - поперечный срез жилки листа, к - нижняя эпидерма

Сосуды, сформированные деятельностью камбиальных клеток, собраны в жилки, совокупность которых называют жилкованием листа. У дерезы, как у большинства двудольных растений, жилкование сетчатое. Различают центральную жилку, делящую лист на правую и левую половины, и боковые жилки разных порядков, сегментирующие листовую пластинку.

Стебель дерезы

Стебель дерезы одревесневающий, мягкий и гибкий, довольно тонкий, склерофильного типа, обычно покрыт множеством чешуй и чечевичек.

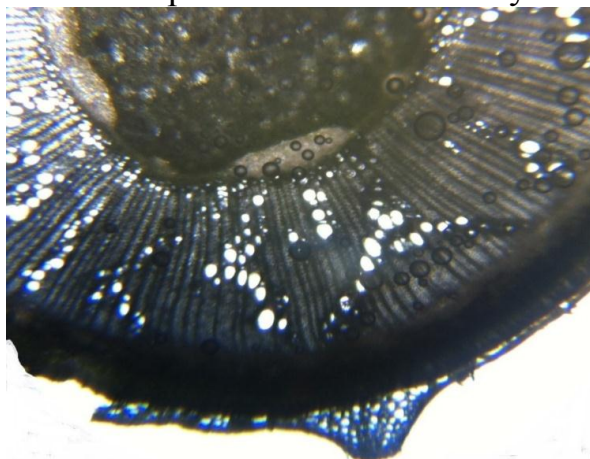


Рисунок 2 - Анатомическое строение стебля дерезы

Снаружи стебель покрыт остатками однослойного эпидермиса, который у двулетних побегов к осени слущивается. Чечевички осуществляют газообмен (рис.2).

Под эпидермисом располагаются клетки коры, глубже - кольца из клеток флоэмы, камбия и ксилемы. За счёт постоянного деления клеток камбия формируются новые элементы проводящей системы и коры, вследствие чего происходит рост стебля в толщину.

Выводы:

1. Дереза русская - многолетний листопадный корнеотпрысковый кустарник семейства Паслёновые (*Solanaceae*) высотой до 1-3,5 м с колючими, прутьевидными, вначале прямостоячими, позднее поникающими и способными обвивать опору мягкими стеблями.
2. Листья от узкоэллиптических до продолговато-ланцетных, на коротких черешках, наиболее широкие в средней части, на верхушке они заостренные, у основания клиновидно-суженные. Листовая пластинка обычно покрыта большим числом железистых волосков. Нижняя и верхняя стороны листовой пластинки покрыты бесцветными клетками эпидермиса. Под ними располагается один слой клеток гиподермы, который может быть окрашен антоцианом. Устьица простые, без побочных клеток. Сразу под эпидермой располагаются 2-4 слоя столбчатых клеток мезофилла, ниже - несколько слоев округлых клеток губчатого мезофилла, между которыми видны большие межклетники. Нижняя эпидерма состоит из клеток сложной формы, бесцветных, среди которых хорошо видны устьица с хлоропластами.
3. По анатомическому строению снаружи стебель дерезы покрыт остатками однослойного эпидермиса, который у двулетних побегов к осени слущивается.

Литература:

1. Исаева Э.Л., Хлебцова Е.Б. *Lucium ruthenicum* Murr в Чеченской республике. 4 ежегодная итоговая конференция профессорско-преподавательского состава Чеченского государственного университета. 28.02.2015 г., стр. 114-117.
2. Исаева Э.Л., Хлебцова Е.Б. Количественное определение аскорбиновой кислоты в водном экстракте дерезы русской. 4 ежегодная итоговая конференция профессорско-преподавательского состава Чеченского государственного университета. 28.02.2015 г., стр. 142-144.
3. Хлебцова Е.Б., Исаева Э.Л. Количественное определение углеводов в экстракте плодов и аскорбиновой кислоты в водном экстракте дерезы русской. Вестник Чеченского государственного университета 2015. №1. С. 109-113.
4. Комарницкий Н.А. Ботаника (систематика растений) / Кудряшов А.В., Уранов А.А. – Минск: изд. «Высшая школа А», 2007.
5. Хлебцова Е.Б., Пучков М.Ю. и др. Лекарственные растения в природном комплексе, монография – Астрахань, 2014.- 266 стр.

УДК 58.084 (582.949.2): 615.32:547.9

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ШАЛФЕЯ ФЛОРЫ ДАГЕСТАНА

Ф.А. Вагабова, Г.К. Раджабов, Ф.И. Исламова, А.М. Мусаев
Горный ботанический сад Дагестанского научного центра РАН
E-mail: fazina@mail.ru

Впервые изучено суммарное содержание флавоноидов, антоцианов и антиоксидантов спиртовых экстрактов из *Salvia beckeri* Trautv, *Salvia aethiopis* L, *Salvia verbascifolia* Bieb. из природной флоры Дагестана. Полученные данные позволяют выявить наиболее богатые по фенольному составу и антиоксидантной активности виды рода *Salvia* L.

Ключевые слова: шалфей эфиопский, шалфей Беккера, шалфей коровьяколистый, флавоноиды, антоцианы, антиоксидантная активность.

For the first time studied the total content of flavonoids, anthocyanins and antioxidants alcoholic extracts of *Salvia beckeri* Trautv, *Salvia aethiopis* L, *Salvia verbascifolia* Bieb. of the natural flora of Dagestan. These data reveal the most rich in phenolic content and antioxidant activity of the species of the genus *Salvia* L.

Keywords: *Salvia beckeri* Trautv, *Salvia aethiopis* L, *Salvia verbascifolia* Bieb, flavonoids, anthocyanins, antioxidant activity.

Род *Salvia* L. является одним из крупных родов семейства *Lamiaceae*, в котором по разным данным насчитывается от 500 до 900 видов [1-3]. На территории России и сопредельных государств произрастает около 80 видов [2]. К

фармакопейным видам шалфея относят шалфей лекарственный (*Salvia officinalis* L.), шалфей эфиопский (*Salvia aethiopis* L.), шалфей мускатный (*Salvia sclarea* L.), шалфей испанский (*Salvia triloba* L.), шалфей многокорневой (*Salvia multiorrhiza* Bunge) [2]. В различных видах этого рода выявлено более 300 биологически активных соединений, которые проявляют различного рода действие: противовоспалительное, дезинфицирующее, болеутоляющее, противодиабетическое, репаративное и др. [2]. Виды рода *Salvia* являются источниками фенольных соединений, обладающих разнообразным строением и широким спектром биологической активности [3]. К таким соединениям относятся гидроксibenзойные и гидроксикоричные кислоты, их производные, флавоноиды, кумарины, дубильные вещества. Флавоноиды являются крупнейшей группой среди вторичных метаболитов рода шалфей, которые вместе с другими группами фенольных соединений оказывают разностороннюю фармакологическую активность. Кроме того, экстракты из листьев представителей рода *Salvia* проявляют антиоксидантную активность благодаря комплексу фенольных соединений (розмариновая кислота и ее производные) [3].

В Дагестане род *Salvia* представлен 14 видами [4]. Дагестанские виды рода неизучены до сих пор. Имеются отдельные работы, касающиеся биологии и химии некоторых видов, в частности, шалфея мутовчатого, шалфея седоватого, шалфея лекарственного [5–8]. В связи с этим необходимо изучение химического состава видов этого рода. Целью наших исследований является изучение суммарного содержания флавоноидов, антоцианов, а также антиоксидантной активности спиртовых экстрактов *S. aethiopis*, *S. beckeri*, *S. verbascifolia* из природной флоры Дагестана.

Шалфей эфиопский (лат. *Salvia aethiopis* L.) - вид рода Шалфей (*Salvia* L.), подсемейства Котовниковые (*Nepetoideae*), семейства Яснотковые (*Lamiaceae* Lindl.), порядка Ясноткоцветные (*Lamiales*). Многолетнее травянистое растение высотой 25-100 см. Встречается в природе практически на всей территории Европы, в Западной и Средней Азии, на Кавказе. В Дагестане встречается на степях, сухих склонах, до нижнего горного пояса [4].

Шалфей Беккера (лат. *Salvia beckeri* Trautv. - вид рода Шалфей (*Salvia* L.), подсемейства Котовниковые (*Nepetoideae*), семейства Яснотковые (*Lamiaceae*), порядка Ясноткоцветные (*Lamiales*). Многолетняя трава, 15-45 см. В Дагестане встречается на щебнистых склонах, на сланцах и песчаниках, в среднем горном поясе. Встречается на Восточном Кавказе [4].

Шалфей коровяколистный (лат. *Salvia verbascifolia* Bieb - вид рода Шалфей (*Salvia* L.), подсемейства Котовниковые (*Nepetoideae*), семейства Яснотковые (*Lamiaceae* Lindl.), порядка Ясноткоцветные (*Lamiales*) (син. *Salvia karabachensis* Pobed.). Вид занесен в Красную книгу РД РФ (КСР - виды (подвиды), численность которых быстро сокращается). Многолетнее травянистое растение до 60 см высоты, в Дагестане достигает высоты 15-35 см, растет на каменистых склонах, в нижнем горном поясе. Встречаются на Восточном Кавказе, Закавказье, Иране [4].

Надземная часть образцов шалфея для исследования была собрана из дагестанских природных популяций в фазу цветения в 2013 году и высушена до воздушно – сухого состояния в тени, в проветриваемом помещении. Суммарное содержание флавоноидов, антоцианов определяли спектрофотометрически на спектрофотометре СФ-56 по стандартной методике [9]. Суммарные антиоксиданты определялись на приборе для экспресс-анализа суммарных антиоксидантов «ЦВЕТ-ЯУЗА-001-ААА», амперометрическим методом, с пересчетом на галловую кислоту [10]. Статистическая обработка полученных данных проведена с помощью программы Statistica 5.5. и пакета программ «MS EXCEL».

В результате анализа получены данные, показывающие, что суммарное содержание флавоноидов варьирует от 1,19 % до 2,14%; антоцианов - от 0,09% - 0,19%; антиоксидантов – от 4,18 мг/г до 6,51 мг/г.

Таблица - Суммарное содержание флавоноидов, антоцианов, антиоксидантов в надземной части дагестанских природных образцов некоторых видов рода *Salvia* L

	Название	Место сбора, м над ур. моря	Сумма флавоноидов, %	Сумма антоцианов, %	Сумма антиоксидантов, мг/г
1	<i>Salvia aethiopsis</i> (трава)	Талги ущелье, h=590 м, 20.06.2013 сш. 42°53'16" вд. 47°24'14"	1,19±0,00	0,09±0,01	6,00±0,00
2	<i>Salvia beckeri</i> Trautv. (трава)	Ахты-чай, h=1900, 14.08.2013 сш: 41°24'14'' вд: 47°24'23''	1,52±0,00	0,19±0,00	4,18±0,00
3	<i>Salvia verbascifolia</i> Bieb. (трава)	По дороге Хучни-Дербент, h= 588м, 24.06.2013 сш: 41°57'49" вд: 48°06'40"	2,14±0,01	0,12±0,00	6,51±0,00

Примечание: сш - северная широта, вд - восточная долгота

Межвидовое сравнение выявило, что в суммарном содержании фенольных соединений имеется небольшое различие. При этом, по содержанию флавоноидов выделяется образец *S. verbascifolia*, а по сумме антиоксидантов *S. aethiopsis* и *S. verbascifolia*.

Таким образом, впервые во флоре Дагестана исследованы на группы фенольных соединений виды *S. verbascifolia*, *S. aethiopsis*, *S. beckeri*. Полученные результаты имеют несомненный интерес с научной точки зрения и могут быть рекомендованы и в практическом плане.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта «Поиск новых природных растительных источников, богатых флавоноидами, во флоре Дагестана» на 2012-2014 гг., выполнявшейся в рамках Программы фундаментальных ис-

следований ОБН РАН «Биологические ресурсы России: динамика в условиях глобальных климатических и антропогенных воздействий». Раздел: «Биотехнология рационального использования биологических ресурсов».

Литература:

1. Е.А. Королук, В. Кёниг, А.В. Ткачев Состав эфирного масла двух видов рода шалфей *Salvia deserta Schang. u Salvia verticillata L.*) из Алтайского края //Химия растительного сырья. 2002. № 1. С. 43–48.
2. В. С. Доля, С.Д. Тржецинский, В.И. Мозуль, Н.И. Особенности химического состава видов рода *Salvia L.* // Актуальні питання фармацвтичної медичної науки та практики (2013), № 3. С. 83-85.
3. Е.А Губанова, О.И. Попова. Фенольные соединения некоторых видов рода *Salvia (Lamiaceae)* флоры России и их биологическая активность //Растительные ресурсы, вып.3, 2009. С.137-160.
4. Муртазалиев Р.А. Конспект флоры Дагестана. Т.Ш Махачкала, ИД «Эпоха», 2009.303 с.
5. Зубаирова Ш.М. Межпопуляционная дифференциация *Salvia verticillata L.* по массе семян вдоль высотного градиента //Материалы международной научной конференции «Биологические и гуманитарные ресурсы развития горных регионов», Махачкала, 2009. С.116-119.
6. Вагабова Ф.А., Алибегова А.Н., Раджабов Г.К. Изучение химического состава шалфея мутовчатого (*Salvia verticillata L.*), произрастающего в условиях Дагестана //Материалы международной научно-практической конференции «Фитодизайн в современных условиях», Белгород, 2010. С.322-327.
7. Алиев А.М., Зилфикаров И.А., Степанов Г.В., Гусейнова З.А. Анализ экстрактов шалфея, полученных сверхкритической углекислотной экстракцией //Химия растительного сырья, 2009, №1. С.97-101.
8. Вагабова Ф.А., Раджабов Г.К., Исламова Ф.И., Мусаев А.М. Структурная изменчивость фенольных соединений шалфея седоватого (*Salvia canescens S. A. Mey*) во флоре Дагестана // Юг России: экология, развитие, 2015, Т. 10, №4 (37). С. 92-100.
9. Государственная Фармакопея СССР, Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное сырье // МЗ СССР. – 11 –т е изд., доп. – М.: Медицина, 1989. – 400с.
10. Яшин А.Я. Инжекционно-проточная система с амперометрическим детектором для селективного определения антиоксидантов в пищевых продуктах и напитках // Российский химический журнал (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т.1. №2. С.130-135.

ДУБРОВНИК БЕЛЫЙ КАК ИСТОЧНИК ПРИРОДНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

Ф.М. Юнусова, Ш.М. Шихрагимова
Дагестанский Государственный Университет

Определена подлинность и доброкачественность травы дубровника белого, собранного в Сергокалинском районе Республики Дагестан. Установлено, что по физико-химическим показателям данное сырье соответствует требованиям, предъявляемым в ГФ XI. Определено содержание дубильных веществ, флавоноидов и оценена их антиоксидантная активность. Сделан вывод, что оптимальным экстрагентом для получения извлечения с высокой антиоксидантной активностью является 70% спирт.

Ключевые слова: дубровник белый, природные антиоксиданты, 70% спирт.

Identified the authenticity and benign of herbs Dubrovník white, collected in the Sergokalinsky district of Dagestan. Established that physic-chemical parameters the raw materials meet the requirements of GF XI. Determined the content of tannins, flavonoids and evaluated their antioxidant activity. It is concluded that the optimum extractant to obtain an extract with high antioxidant activity is 70% alcohol.

Keywords: dubrovník white, natural antioxidants, 70% alcohol.

Природные антиоксиданты относятся к веществам, имеющим многовековую историю применения в официальной и народной медицине, пищевой промышленности. Исследования фармакологических свойств антиоксидантов, выделенных из растений, показали, что они обладают широким спектром биологической активности, в частности, сосудорасширяющей, противоопухолевой, противовоспалительной, бактерицидной, иммуностимулирующей и противоаллергической [1].

Целью исследования является фармакогностический и фитохимический анализ лекарственного растительного сырья (дубровника белого), произрастающего в Сергокалинском районе.

Объектом исследования служит трава дубровника белого (*Teucrium polium*), высушенные и свежие, произрастающие в Сергокалинском районе Республики Дагестан, в котором содержатся природные антиоксиданты.

Доброкачественность сырья определяли по полученным значениям числовых показателей – влажность, зола общая, зола нерастворимая в 10% HCl, экстрактивные вещества, извлекаемые 70% спиртом. Для определения числовых показателей сырья использовались методики, приведенные в ГФ XI [2]. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Числовые показатели лекарственного растительного сырья

Сырье	Числовые показатели, %							
	Влажность		Общая зола		Зола, нерастворимая в HCl		Экстрактивные вещества, извлекаемые 70% спиртом	
	Эксп.	ГФ	Эксп.	ГФ	Эксп.	ГФ	Эксп.	ГФ
Трава дубровника белого	7,4	Не более 10	2,3	Не более 5	0,8	Не более 1	26	Не менее 24

Как видно из табл. 1, исследуемое сырье соответствует требованиям ГФ XI.

Известно, что экстрагент и рациональная технология извлечения БАВ позволяют в полной мере реализовать терапевтический потенциал растения. Выбор в качестве экстрагента 70% спирта этилового в сравнении с другими растворителями позволил наиболее полно извлечь экстрактивные вещества дубровника белого, что обеспечивает их высокую фармакологическую активность. Экспериментальные данные подтвердили правильность выбора экстрагента (таблица 2).

В полученном извлечении определяли дубильные вещества и флавоноиды, а также антиоксидантную активность.

Количественное определение дубильных веществ проводили титриметрическим методом, основанном на реакции индигосульфокислоты с перманганатом калия [3]. Содержание дубильных веществ (X) в (%) в пересчете на абсолютно сухое сырье вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(V-V_1) \cdot 0,004157 \cdot 250 \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25 \cdot (100 - W)}, \text{ где}$$

V – объем раствора перманганата калия (0,02 моль/л), израсходованного на титрование извлечения, в мл;

V₁ – объем раствора перманганата калия (0,02 моль/л), израсходованного на титрование в контрольном опыте, в мл;

0,004157 – количество дубильных веществ, соответствующее 1 мл раствора перманганата калия (0,002 моль/л) (в пересчете на танин), в г;

m – масса сырья, в г.;

W – потеря в массе при высушивании сырья, в %;

250 – общий объем извлечения в мл;

25 – объем извлечения, взятого для титрования, в мл.

Данные по определению дубильных веществ представлены в таблице 2.

Количественное определение флавоноидов проводили спектрофотометрическим методом, основанном на реакции с раствором хлорида алюминия. В качестве стандарта флавоноидов мы использовали ГСО рутина [4,5]. Содержание флавоноидов в анализируемых объектах определяли по формуле:

$$C\% = \frac{D_{x \text{ ст}} \cdot 100}{D_{\text{ст}} \cdot a \cdot x} \cdot \frac{W}{V}, \text{ где}$$

a_{ст} – навеска сырья;

D_x, D_{ст} – оптические плотности анализируемого и стандартного растворов;

$\frac{W}{V}$ – разведение и аликвота анализируемого раствора.

Результаты определения флавоноидов указаны в таблице 2.

Для подвергнутого фитохимическому анализу образца исследуемого растения была определена антиоксидантная активность. Об антиоксидантной активности фитопрепаратов судили по его способности ингибировать аутоокисление адреналина *in vitro* и тем самым предотвращать образование активных форм кислорода [6]. Антиоксидантную активность (АА) исследуемых препаратов выражали в процентах ингибирования аутоокисления адреналина и вычисляли по формуле:

$$AA = \frac{(D1 - D2) * 100\%}{D1}$$

Результаты определения указаны в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты определения флавоноидов, дубильных веществ в траве дубровника белого и фитопрепаратах, а также их антиоксидантная активность

Определяемый показатель	Трава дубровника белого	Экстрагент			
		Вода очищенная	Спирт 40%	Спирт 70%	Спирт 96%
Дубильные вещества, %	3,5	7,6	6,73	6,71	4,6
Флавоноиды, %	2,2	-	1,22	1,95	2,34
Антиоксидантная активность, %	-	26,4	44,8	65	53,8

Как видно из таблицы 2, наименьшее количество дубильных веществ содержится в водном извлечении травы дубровника, однако данный фитопрепарат содержит значительное количество флавоноидов, которые также проявляют высокую антиоксидантную активность, но являются гидрофобами.

Литература:

1. Бабин Д. М. Энциклопедия цветоводства / Д.М. Бабин - Минск: Миринда, 2000. - 480с.
2. Государственная Фармакопея СССР XI издания. Т.1.- М.:1989.-400с.
3. Рудакова Ю.Г., Попова О.И. Определение дубильных веществ в траве дубровника белого (*Teucrium polium* L.) // Актуальные проблемы фармацевтической науки и практики: материалы Всерос. науч.-практ. конф. Владикавказ, 2013. С. 170-175.
4. Рудакова Ю.Г., Попова О.И. Изучение фенольных соединений травы дубровника белого (*Teucrium polium* L.) // Вопросы биол., мед. и фармац. химии. 2014. №3. С.34-37.
5. Antimicrobial Activity of Five Herbal Extracts Against Multi Drug Resistant (MDR) Strains of Bacteria and Fungus of Clinical Origin / R. Khan, B. Islam, M. Akram et al. // Molecules. - 2009. -Vol.14.- P. 586-597.
6. Пат. 2144674 Рос. Федерация. Способ определения антиоксидантной активности супероксиддисмутазы и химических соединений / Т.В. Сирота: № 9910319214; опубл. 20.01.2000.

Секция 6. СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ

УДК 008+81(041)

НЕКРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ОСИ СИММЕТРИИ КАК ЗАГАДКА СРЕДНЕВЕКОВОЙ ИСЛАМСКОЙ КУЛЬТУРЫ

В.М. Таланов

Южно-Российский государственный политехнический университет

имени М.И. Платова

E-mail: valtalanov@mail.ru

Приведены примеры некристаллографических осей симметрии (в частности, осей пятого порядка) в художественных произведениях средневековой исламской культуры. Сложные исламские орнаменты, содержащие некристаллографические оси симметрии, предвосхитили научные достижения европейской культуры на несколько столетий. Сформулированы основные неясные вопросы для дальнейших исследований.

Ключевые слова: средневековая исламская орнаменталистика, квазикристаллы, ось симметрии пятого порядка.

Examples of noncrystallographic axes of symmetry (in particular, the fifth-order axes) in the works of art of medieval Islamic culture are given. Complex Islamic ornaments, which contains non-crystallographic symmetry axes, are anticipated scientific achievements of European culture for several centuries. The basic unclear questions for further research are noticed.

Keywords: medieval Islamic ornament, quasicrystals, fivefold symmetry.

В современном мире известно одиннадцать основных религий (буддизм, христианство, конфуцианство, индуизм, ислам, джайнизм, иудаизм, синтоизм, сикхизм, даосизм, зороастризм). Каждая из этих религий имеет свое неповторимое “лицо”, оригинальна своим духовным содержанием. Уникальные чувства стиля и красоты вызывают религиозные произведения искусства. В частности, мусульманское декоративное искусство поражает и восхищает своей гармоничностью и завораживающей загадочностью.

Одна из неразгаданных тайн этого искусства состоит в том, что в произведениях средневековой исламской культуры мы отчетливо наблюдаемые сложнейшие орнаменты с некристаллографическими осями симметрии. Математическое изучение подобных орнаментов началось европейской наукой только в XIX и XX веках.

Как известно, кристаллографические оси симметрии возникают при регулярных разбиениях пространства (посредством пяти многогранников Е.С. Федорова: куба, гексагональной призмы, ромбододекаэдра, вытянутого додекаэдра и усеченного октаэдра). Такие разбиения приводят к трансляционной

симметрии и соответствующим идеальным кристаллическим решеткам. В кристаллах, обладающих трансляционной симметрией, возможны только оси симметрии, отвечающие поворотам на 180° , 120° , 90° и 60° . Других осей симметрии, поворот вокруг которых переводил бы решетку кристалла саму в себя, в классической кристаллографии не существует. Однако возможно и нерегулярное разбиение пространства. В этом случае заполнение пространства осуществляется совокупностью правильных и полуправильных архимедовых тел одного или нескольких типов, но без принятого Е.С. Федоровым ограничения по ориентации. В случае двумерной евклидовой плоскости существует 3 регулярных и 8 полурегулярных (архимедовых) мозаик.

В 1984 году Даном Шехтманом обнаружен сплав алюминия с марганцем $Al_{0,86}Mn_{0,14}$, образец которого при быстром охлаждении образовывал структуру, рассеивающую пучок электронов так, что на фотопластинке образовывалась ярко выраженная дифракционная картина с симметрией пятого порядка в расположении дифракционных максимумов [1]. Исследования показали, что в веществе реализовался новый тип порядка, отличный от кристаллографического. Некоторое время спустя были найдены сплавы, симметрия структуры которых характеризовалась осями седьмого, восьмого, десятого, двенадцатого и др., запрещенными для кристаллов. Вещества, строение которых описывается некристаллографическими осями, получили название квазикристаллов.

В математических работах Пенроуза, выполненных за 10 лет до открытия квазикристаллов, показано, что для покрытия плоскости без пустот, требуются два различных ромба (рис. 1). В бесконечной мозаике Пенроуза отношение числа одних ромбов к числу других равно **золотому сечению** ($1,618\dots$). Так как это число иррациональное, то в такой мозаике нельзя выделить элементарную ячейку. Мозаика или замощение Пенроуза обладает осью симметрии пятого порядка, то есть переходит само в себя при повороте на 72° вокруг некоторой точки.

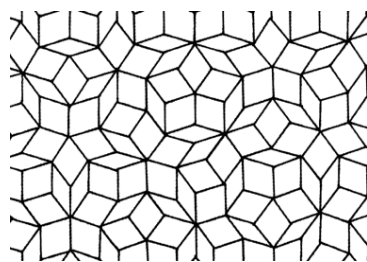


Рисунок 1 - Квазипериодическое разбиение плоскости двумя типами ромбов, открытое математиком Роджером Пенроузом [2]

В трехмерном случае замощение Пенроуза состоит из двух типов ромбоэдров – острого и тупого – и называется сетью Аммана-Маккея. Пространство может быть полностью (без пустот) заполнено этими ромбоэдрами. При этом получающаяся структура является квазикристаллом.

Поразительно, что сложнейшие математические структуры, используемые при построении средневековых декоративных орнаментов, украшающих исламские культовые сооружения, оказались такими же, как и в строении ква-

зикристаллов, открытых относительно недавно¹. В исламском искусстве² мы находим немало примеров пятиугольной орнаментации. На рис. 2 показана Голубая гробница в Мараге. На орнаменте этой гробницы мы видим пятиугольное разбиение плоскости, включающее один мотив открытого пятиугольника.

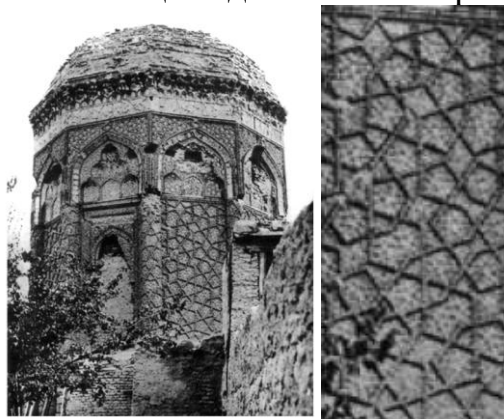


Рисунок 2 - Голубая гробница в Мараге и увеличенный фрагмент его орнамента (на котором видны пятиугольники), 1196–1197гг., западный Иран (рисунок взят из [5, 6])

Пятиугольник имеет многовековую историю и известен и в средневековой европейской культуре под названием пентаграммы (эта фигура получается соединением вершин правильного пятиугольника через одну). Пентаграмма упоминается в легенде о Фаусте Гете. По сюжету произведения, дьявол Мефистофель проник в жилище учёного Фауста, потому что на входе была плохо начертана пентаграмма, якобы предохранявшая от несчастий.

¹ Творчество исламских орнаменталистов не было основано на простых догадках и поиску красоты методом проб и ошибок. По мнению Х.Мамедова, оно требовало больших знаний и умственных усилий [3]. Древние зодчие Востока, как и поэты, ученые были универсалами. Открытие локальной оси пятого и других некристаллографических порядков, присутствующих в исламских орнаментах, свидетельствовало о высочайшем уровне математического знания на Востоке. Исследования показывают, что важный прорыв произошел в исламской математике и дизайне примерно в 1200 году.

² Исламское искусство традиционно использует смесь каллиграфии, геометрических и растительных орнаментов. Согласно исламским канонам, изображение человеческих фигур и животных (в соответствии с заповедью: «Не сотвори кумира!») запрещено. Расцвет исламской орнаменталистики вряд ли можно объяснить запретом ислама изображать фигуры живых организмов [4]. Ведь возникновение орнамента уходит своими корнями вглубь веков, и его следы запечатлены еще в эпоху палеолита.

Поэтому мусульманские орнаменты составлены из абстрактных геометрических фигур. В исламском орнаменте выделяют два стиля: геометрический – гирих, и растительный – ислими.

Гирих (от арабского слова «узел») – сложный геометрический орнамент, составленный из стилизованных в прямоугольные и полигональные фигуры линий. В большинстве случаев используется для внешнего оформления мечетей и книг в крупном издании.

Ислими – вид орнамента, построенный на соединении вьюнка и спирали. Воплощает в стилизованной или натуралистической форме идею непрерывно развивающегося цветущего листового побега и включает в себя бесконечное разнообразие вариантов. Наибольшее распространение он получил в одежде, книгах, внутренней отделке мечетей, посуде.

Образцом квазикристаллической структуры, описываемой осями пятого порядка, является орнамент на святилище имама Дарб-и в иранском городе Исфахане (1453 г.) (рис. 3). На рис.4 показана обложка Корана, в узорах которой также можно увидеть ось симметрии пятого порядка.

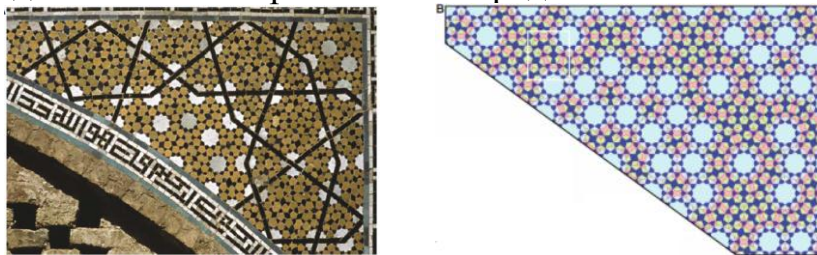


Рисунок 3 - Портал святилища имама Дарб-и в Исфахане (Иран). (1453 г.). Фотография правой половины портала (а) (рисунок взят из [7]). Реконструкция образца меньшего масштаба, использующего гирих в оформлении святилища (б). На всех рисунках видна локальная ось симметрии пятого порядка

Таким образом, в произведениях мусульманской культуры мы видим сложнейшие математические конструкции, содержащие некристаллографические оси симметрии. Получается, что средневековые художники и ремесленники своим удивительным творчеством предвосхитили важные научные открытия XIX и XX веков. Это обстоятельство приводит к мысли о возможном единстве законов, по которым творят ученые и художники.



Рисунок 4 - Обложка Корана 1306-1315 годов (рисунок взят из [7]). Этот пример не соответствует решётке Пенроуза, но обладают вращательной симметрией пятого порядка

Возникают и другие вопросы:

- каким образом и для чего средневековые мусульманские математики открыли квазикристаллические структуры,
- придавали ли средневековые мусульмане мозаикам какой-то иной смысл, кроме художественного,
- почему столь интересная математическая концепция некристаллографических осей симметрии была забыта более чем на полтысячелетия?

Поисками ответов на эти волнующие вопросы заняты ученые, искусствоведы и философы разных научных школ из разных стран (см., например, [8–16]). Тем не менее, загадка некристаллографических осей симметрии в средневековом исламском искусстве остается пока еще не разрешенной научной проблемой.

Литература:

1. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J. W. Phys.l Rev. Let.,1984, v. 53, p. 1951–1953.
2. Векилов Ю. X., Черников М. А. Успехи физических наук, 2010, т. 180, с. 561–586.
3. Мамедов X. Техника молодежи, 1972, №5, с.35-36.
- 4.Ефимов В.И., Таланов В.М. Общечеловеческие ценности. М.: Академия Естествознания, 2010, 249 с. Второе издание: Ефимов В.И., Таланов В.М. Общечеловеческие ценности: монография. 2-е изд. испр. Новочеркасск, ЮРГТУ (НПИ). 2011, 252 с.
- 5.Darvas G. Symmetry. Cultural-historical and ontological aspects of science-arts relations The natural and man-made world in an interdisciplinary approach. Birkhäuser, 2007, 508p.
6. Makovicky E. Symmetry: Culture and Science, 2008, v. 19, p.127-151.
7. Lu P.J., Steinhardt P.J Science, 2007, v.315, p. 1106-1110.
8. Mamedov Kh. S. Comp. Maths. Appl, 1986, v. 128, p. 511-529.
9. El-Said I., Parman A., Geometrical Concepts in Islamic Art, World of Islam Festival Publ. Co., London, 1976.
10. Tennant R. F. ISAMA International Conference Proceedings, 2003, p.459-463.
11. Таланов В.М. Возможен ли универсальный метаязык культуры? Юж.-Рос гос. Политехн. Ун-т (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2013, 88с.
12. Таланов В.М. Материалы международного научного симпозиума «Системно-синергетическая парадигма в культуре и искусстве», Таганрог: Изд-во ТРГТУ, 2004,с.71-75.
13. Таланов В.М. Фундаментальные исследования, 2009, N 1, с. 92-94.
14. Talanov V.M. Acta Cryst, 2014, A70, C1429.
15. Arik M., Sancak M. Balkan Physics Letters, 2007, v.15 (3), p. 84 – 95.
16. Cromwell P.R. Math. Intelligencer, 2009,v.31, p. 36–56.

УДК 5.50.504.9

СТРАТЕГИЧЕСКИЕ ЗАДАЧИ ХИМИИ

В.П. Попов, И.В. Крайнюченко

Северо-Кавказский Федеральный университет (Пятигорск)

E-mail: popov_1939@list.ru

Исследована угроза сосуществованию общества и биосферы. Наряду с другими факторами обсуждается роль химии в разрешении этой проблемы.

Ключевые слова: биосфера, гармония, общество, экология.

The threat of coexistence of society and biosphere is investigational. Along with other factors the role of chemistry comes into question in permission of this problem.

Keywords: biosphere, harmony, society, ecology.

Активность биосферы проявляется в процессах обмена триедиными потоками Вещества, Энергии, Информации (ВЭИ потоки) [1]. Человеческое общество функционирует аналогичным образом. Связь – это всегда обмен ВЭИ потоками. Рассмотрим схему ВЭИ потоков в биоте (рис.1).

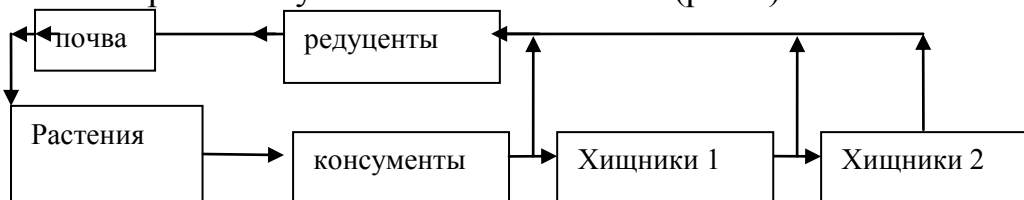


Рисунок 1 - Схема ВЭИ потоков в биосфере

Растения - продуценты потребляют солнечный свет, минералы и продуцируют клетчатку, белки, жиры, углеводы. Вещество они берут из атмосферы, гидросферы и литосферы в рассеянном состоянии и синтезируют сложные органические соединения. Они являются единственными организмами, производящими биомассу. Все другие организмы её только перерабатывают и распределяют по системе биосферных связей. Консументы поедают растительность, хищники первого порядка поедают консументов, а хищники второго порядка питаются, в том числе, хищниками первого порядка. Экскременты и трупы организмов являются кормом для редуцентов (падальщики, бактерии, грибы). Последние, отмирая, образуют почву, которая повышает продуктивность растений. Метаболиты организмов (продукты обмена ВЭИ), направляемые в биосферу, можно считать отчислениями (налогом) в пользу сохранения жизни на Земле [2].

Таким образом, в системной иерархии в прямом направлении движется поток вещества и энергии, а в обратном направлении движется диффузный поток вещества, энергии и «информационных услуг», который управляет поведением живого вещества. Всякий хищник является управляющим субъектом по отношению к нижестоящим жертвам [3]. **Человек абсолютный хищник и это обязывает его взять на себя управление биосферой.** Долгое время эта инстинктивная программа понималась, как покорение дикой природы. Но сегодня ясно, что управление должно вестись методами синергетики, не покорять, а согласовывать своё поведение с возможностями биосферы, т.е. осуществлять коэволюцию [4].

ВЭИ потоки в человеческом обществе отличаются интенсивностью и составом. Люди потребляют ресурсы не только для поддержания организма, но в большей степени для создания и эксплуатации техносферы. Первичными являются предприятия по добыче и переработки природных ресурсов. С их выхода продукт через рынок поступает на предприятия по переработке сырья. Люди потребляют пищу и её химическую энергию. **Техносфера** потребляет и органическое и неорганическое вещество, может потреблять любые виды энергии, В

природе действуют естественные ограничения на потребление пищи, выработанные миллионами лет эволюции.

В древней природе нет отходов. Отходы одних существ являются ресурсом для других. Если нарушить этот закон, природа погибнет, а вместе с ней погибнет и её могильщик – человечество. Однако на потребление ресурсов для техносферы природа ограничений не выработала.

В обществе остро стоит проблема утилизации отходов. Всё, что человек потребляет из биосферы, неизбежно возвращается обратно, но в состоянии не пригодном для ассимиляции с природой. Природа не выработала механизмы утилизации отходов техносферы. Отходы человечества потреблять некому. Следовательно, человечество, являясь одновременно производителем и потребителем, должно само создать технологии утилизации своей жизнедеятельности. Это важнейшая стратегическая задача, т.к. под угрозой находится существование цивилизации.

Главной проблемой общества является стремление к неограниченному потреблению, ведущему к катастрофе. Врождённые инстинкты эту проблему не решают, следовательно, нужен разум и воспитание. Разум породил техносферу и все её следствия, поэтому разум должен устранить и возникшую дисгармонию.

Эта проблема стоит давно, много делается для её разрешения. Строятся очистные сооружения, разрабатываются технологии перевода ядовитых для жизни отходов в форму пригодную для употребления. Однако водоёмы продолжают отравляться, свалки твёрдых отходов окружают города, ценные земли изымаются из обращения. И причина кроется не в отсутствии технологий вторичной переработки отходов, превращения ядов в продукты, которые биосфера способна утилизировать с пользой для себя, а в ментальности людей.

Капиталистическая экономика ставит цель постоянного роста потребления, максимизации прибыли, а, следовательно, максимального, часто необратимого потребления природных ресурсов. Для максимизации прибыли следует снижать себестоимость продукции, экономить на всём, в том числе на технологиях утилизации отходов. Поэтому на очистные сооружения, на утилизацию отходов денег стараются не тратить. Могут быть несколько путей решения этой проблемы.

1. Создать общество с экономикой нормативного потребления. Людям будет разрешено потреблять необходимый минимум. Это не будет капитализм. Это может быть коммунизм, или социализм. Цель максимизации прибыли должна заместиться целью устойчивого сосуществования с биосферой.

2. Сокращать численность человеческой популяции, но не в интересах «золотого миллиарда». Регулировать рождаемость. Один ребёнок в семье решит проблему перенаселённости.

3. Создавать дешёвые химические и другие технологии утилизации отходов техносферы. Вести строгий контроль над предприятиями загрязнителями.

4. Лучше всего стремиться к безотходной техносфере. Увеличивать срок эксплуатации элементов техносферы, использовать вторичную переработку металла, пластмасс и др.

Пункты 3 и 4 находятся в сфере компетенции химии, но без политических решений средствами только химии с проблемой не справиться.

Все процессы утилизации отходов требуют затрат энергии, увеличивают добычу энергоресурсов. Но даже потребление солнечной энергии создаёт тепловое загрязнение гидросферы и атмосферы. Нужны технологии с низким потреблением энергии (задача для химии).

Поставленные задачи будут вызывать отторжение у малообразованного населения. Прогрессивное правительство не найдёт поддержки в демократическом обществе. К сожалению, задача может быть осуществлена только в авторитарном государстве с правительством, думающим не о собственном кармане, а о судьбе всего человечества и сохранении разума на планете. Такое общество Вернадский В.И. назвал ноосферой [5].

Литература:

1. Попов В.П., Крайнюченко И.В. Глобальный эволюционизм и синергетика ноосферы. Пятигорск, 2003.
2. Акимова Т.А., Хаскин В.В. Экология. Человек-Экономика-Биота-Среда. - М.:ЮНИТИ, 2006.
3. Реймерс Н.Ф. Экология. - М.: Россия молодая, 1994.
4. Князева Е.Н, Курдюмов С.П. Основания синергетики. Режимы с обострением, самоорганизация. Темпомиры. – СПб.: Алетейя. 2002.
5. Вернадский В.И. Биосфера и ноосфера. - М.: Наука, 1989.

УДК 371.842

ОРГАНИЗАЦИЯ ПРОЕКТНОЙ И ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ШКОЛЬНИКОВ ВО ВНЕУРОЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

¹О.С. Садомцева, ²Н.М. Халиулина

¹Астраханский государственный университет

²МБОУ г. Астрахани «Лицей №1»

E-mail: sadomtseva.olga@yandex.ru

Проектная и исследовательская деятельность позволяет осуществлять индивидуально-дифференцированный подход при отборе заданий, стимулирует самостоятельность учащихся, обучает сотрудничеству участников учебного процесса, способствует ускорению процесса усвоения комплекса знаний и уме-

ний, в котором важную роль играет саморегуляция учащихся, вырабатывает ответственные отношения к учению.

Ключевые слова: проектная деятельность, исследовательские работы, химические знания, внеурочная занятость

The design and research allows individually-differentiated approach in the selection of jobs, stimulates the independence of students, teaches cooperation, the participants of the educational process, to accelerate the process of assimilation of complex knowledge and skills, in which the important role played by self-regulation of students, develops responsible attitudes to learning.

Keywords: project work, research, chemical knowledge, extracurricular time

Конкурентоспособность на рынке труда во многом зависит от способности адаптироваться к изменяющимся условиям труда. К сожалению, бывает так, что человек учится на одну профессию, а работает по другой специальности. Причин много: может не устраивать заработная плата, не нашел работу по специальности, увлекся чем-то другим и т.д. Отсюда возникает необходимость в умении самостоятельно добывать знания, в самообразовании. Не смотря на то, какую профессию после школы будет получать учащийся, задача учителя научить учиться. Знаний, которые дети получают на уроках, бывает недостаточно для общего развития. На помощь приходит проектная и исследовательская деятельность, т.к. умения и навыки исследования, полученные в детстве, легко переносятся во все виды деятельности.

Целью проектной и исследовательской деятельности являются повышение стимулирования самостоятельности учащихся, осуществление индивидуально-дифференцированного подхода при отборе заданий, обучение сотрудничеству участников учебного процесса, формирование устойчивых мотивов деятельности школьников, ускорение процесса усвоения комплекса знаний и умений, в котором важную роль играет саморегуляция учащихся, целенаправленное обучение детей приемам самоконтроля, выработке ответственного отношения к учению [1].

На протяжении многих лет сотрудничества «Лицея № 1» и химического факультета Астраханского государственного университета были выделены этапы формирования навыков исследовательской деятельности:

5-7 класс - знакомство с видами проектов и исследовательских работ. Изучения алгоритма при реализации проектов или проведении исследовательских работ. Выполнение мини-исследования и мини-проекта;

8-9 класс - апробация и реализация интегрированных проектов;

10-11 класс - долгосрочные проекты и исследовательские работы.

Школьная программа для начальных классов включает элементы подготовки практически по всем учебным предметам средней школы. Но приступая к изучению химии в старших классах, большинство школьников испытывают серьезные трудности. Этого можно избежать, если начать знакомство с основами химии на более ранних этапах образования. Мир веществ не менее интересен

для младших школьников, чем мир растений и животных, природных явлений и земной поверхности. Чем раньше они с ним познакомятся, тем увереннее будут чувствовать себя в окружающем их мире. Учащимся будет весьма интересно самостоятельно поработать с такими новыми для них предметами, как пробирки, колбы, химические реактивы. Они научатся оперировать научными, профессиональными, сложными, еще пока для их понимания, понятиями. Рассматривая с учащимися на уроках различные темы или ставя перед ними исследовательские проблемы, педагог должен использовать комплексный подход [2]. Междисциплинарность в обучении должно сопровождаться на всем протяжении учебного процесса, для формирования комплексного представления о науке.

Для учащихся 5-7 классов целесообразно, показать практическое применение химических знаний, исследовательскую деятельность как можно ближе приблизить к реальному миру. Рассмотрим несколько мини-проектов для младших школьников, которые были реализованы учащимися 5 и 6 классов «Лицея № 1» г. Астрахани:

1. «Разделение смеси». С использованием теоретического материала по теме «Смеси и чистые вещества», лабораторной посуды и оборудования разделить смесь песка, поваренной соли и металлической стружки.
2. «Морские ванны круглый год». Провести литературный обзор по составу морской воды, произвести расчеты для приготовления морской воды в домашних условиях, изготовить «бомбочки для ванной».
3. «Создание макета вулкана». Изучить строение вулканов и с использованием технологии папье-маше создать макет вулкана, а так же предложить несколько способов извержения вулкана с использованием химических реактивов.
4. «Изучение свойств растительных пигментов». Выяснить, от чего зависит цвет растения, провести хроматографическое разделение растительных пигментов и изучить свойства этих веществ.

Использование игровых мини-проектов помогает детям открыть мир веществ и пробудить к нему интерес, познакомить с простейшими (и важнейшими!) химическими понятиями. В дальнейшем это облегчит школьникам изучение систематического курса химии в 8–9-х классах средней школы.

Учащиеся 8-9 классов «Лицея № 1» г. Астрахани выполняют более сложные исследовательские работы. Например, «Получение натуральной губной помады», «Изучение состава шоколада», «Изучение минеральной воды», «Выделение ДНК».

Учащимся 10 класс предлагаются долгосрочные проекты и исследовательские работы, которые находят свое завершение в 11 классе. Самые интересные из них: «Определение кальция и приготовление кальцинированного творожного батончика», «Использование рефрактометрического метода исследования в установлении подлинности эфирных масел», «Определение количества воды в разных сортах меда», «Изучение природных и синтетических красителей», «Приготовление серного мыла и изучение его бактерицидных свойств». Работая над исследованием ребята с помощью педагогов учатся ставить цель и зада-

чи исследования, устанавливать гипотезу, организовать процесс работы. Им дается возможность сначала подумать самостоятельно: что я знаю об этом? какие суждения я могу высказать по этому поводу? что уже известно о предмете исследования? и т.д. Под руководством преподавателя она проводят эксперимент и делают выводы.

С результатами исследований юные исследователи выступают на ежегодной школьной научной конференции «Первые шаги в науку», которая проводится в «Лицее № 1» г. Астрахани, а также на городских, региональных и даже всероссийских конференциях, занимая призовые места.

Литература:

1. Горенков Е.М. Развитие инновационного потенциала участников совместной исследовательской деятельности школьников и студенческой молодежи. / Молодой исследователь-2010. Научно-исследовательская конференция школьников по химии. – Астрахань: Изд-ль Сорокин Р.В., 2010. – С. 8-10.
2. Садомцева О.С., Типишова А.В., Шахайда Е.В., Гольда С.Ю., Минкина Е.К., Рябинина Н.М., Садомцев А. Ю., Джумаханова Н.С., Пакалова Е.В. О некоторых особенностях междисциплинарного подхода в формировании процесса обучения. / Материалы III Межрегиональной научно-практической конференции с международным участием. 8 – 10 ноября 2012 г. / Под ред. Э.Ф. Матвеевой. – Астрахань: Издатель: Сорокин Р. В., 2012. – С. 159-162

УДК 546.04

К ВОПРОСУ О НЕПРАВИЛЬНОМ ИСПОЛЬЗОВАНИИ И ОБЪЯСНЕНИЯ ТЕРМИНА «ГИДРОЛИЗ», С ПОМОЩЬЮ СОЧЕТАНИЯ СЛОВ «ГИДРОЛИЗ СОЛЕЙ»

И.И. Хасанов, Р.И. Хасанова

Чеченский государственный университет
E-mail: khasanov_1951@mail.ru; sms-64@mail.ru

Статья рассматривает неправильное использование термина гидролиз в различных вариациях большинством авторов и предлагает их исправление с введением нового термина «гидролиз в системе соль +вода»

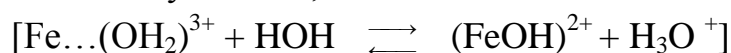
Ключевые слова: гидролиз, системе соль +вода, поляризационная теория.

The article examines the wrong use of term hydrolysis in different variations most authors and offers their correction with introduction of new term "hydrolysis in the system salt +water"

Keywords: hydrolysis, to the system salt +water, polarization theory.

Если цитировать Спицына В.И. [1], то «истинный механизм гидролиза в настоящее время не выяснен ни в одном конкретном случае из-за сложности процессов гидролиза, а также и в трудностях эксперимента, связанных с очень быстрым протонным обменом такого рода системах» [1] и поэтому попытку выяснения механизма гидролиза нужно начинать с уточнения и исправления ошибок в терминологии. Актуальность решения проблемы как в теоретическом, так и в практическом аспектах для естественных наук состоит в том, что применять термин «гидролиз» переведенный с греческого дословно, как *hidor* – вода + *lisis* – разложение, разрушение, разъединение и подразумевать под гидролизом - процесс разложения вещества водой, что делают авторы [4] – будет неверно (такая трактовка известна в литературе под названием «Аррениусовская ошибка»). Разложение соли на ионы из-за разрыва ионной связи, под действием полярных молекул воды (диполей) на ионы, а именно на катионы и анионы, при растворении в воде на первой стадии в системе «соль + вода», следует называть не гидролизом, а диссоциацией. Формулировка для гидролиза у авторов [4] и многих других авторов, в которой гидролиз рассматривают как процесс взаимодействия солей с молекулами воды, в результате которого образуются слабодиссоциирующие соединения тоже не будет в достаточной мере отражать тот процесс, который будет протекать при взаимодействии воды с гидратированными на второй стадии катионами или анионами, образующихся на первой стадии взаимодействия, который именуется диссоциацией солей. Гидролиз должен протекать только на третьей стадии взаимодействия.

«Почти правильное» определение гидролиза дается Слесаревым В.И. [5], где указано, что гидролиз солей - это протолитический процесс взаимодействия ионов солей с молекулами воды, в результате которого образуются малодиссоциирующие молекулы или ионы. Использование протолитической теории при рассмотрении и попытках объяснения процессов гидролиза (заметим, что после слова гидролиз нет дополнения) позволяет обобщить многие процессы, протекающие в водной среде, как в живых организмах, так и у неживой природы. Но рассмотрение процесса «гидролиза ионов солей» как переход протона от катиона соли (с учетом его гидратации) к молекулам воды [5] или от гидратированного катиона металла к молекуле воды,



наталкивает на мысль, что у катиона металла имеется протон, глубоко ошибочную. Связанные, в простейшем случае в катионы H_3O^+ , протоны имеются в воде, как у входящей в координационную сферу катиона металла и приобретающей более кислые свойства, за счет поляризующего действия, с точки зрения «протолитической» (или поляризационной) теории гидролиза, [эта «подкисленная» вода ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} \approx 5$) диссоциирует в большей степени, чем обычная ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} \approx 17$), так и у обычной (внешнесферной) воды. Это означает: протоны переходят не от катиона металла, а от подкисленной воды к обычной воде.

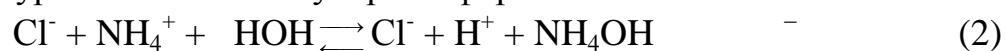
Согласно Хасанова И.И. [3] определение гидролиза, должно учитывать, что гидролиз нужно рассматривать как процесс взаимодействия, гидратированных

(на второй стадии взаимодействия с водой) катионов или анионов, которые образуются на первой стадии в результате диссоциации (разложение соли водой) соли, в отдельности, или и катионов, и анионов одновременно - с водой, в результате которого происходит уменьшение или увеличение рН в системе «соль+ вода» из-за нарушения ионного равновесия воды. Такая формулировка более ближе к химизму протекающих в реальности процессов, одной из стадий которых и является гидролиз. Рассмотрим гидролиз в системе «NH₄Cl+ вода» т, заменив при этом неправильное название этого процесса «гидролиз хлорида аммония» на правильное - «Гидролиз в системе хлорид аммония +вода» (Примечание. Терминология «Гидролиз в системе соль + вода» цит. из статьи И. И. Хасанова и др.[2]).

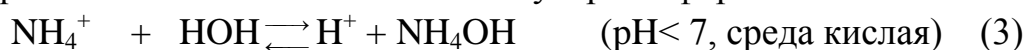
Гидролиз в системе «хлорид аммония +вода», который относится к реакциям ионного обмена, можно отобразить следующими уравнениями:



«уравнение в молекулярной форме»



«уравнение в полной ионно - молекулярной форме»



«уравнение в неполной ионно - молекулярной форме»

Если проанализировать уравнение в неполной ионно - молекулярной форме (3) которое показывает суть протекающего процесса, то можно сделать вывод, что гидролиз есть процесс, приводящий к разъединению, разрушению молекулы воды катионом аммония NH₄⁺ (гидролиз катионом), с образованием слабого электролита NH₄OH и изменением рН среды. Как нам видно из уравнения(3) в результате гидролиза происходит не разложение соли водой, а разложение воды катионом аммония NH₄⁺, т.е. происходит «принудительная» диссоциация воды, образованием малодиссоциируемого соединения NH₄OH.

С нашей точки зрения следует, что под гидролизом в растворах солей нужно подразумевать разложение воды, за счет принудительной диссоциации воды, осуществляемой катионом, анионом или и катионом, и анионом - совместно, с обязательным образованием слабодиссоциирующего соединения.

Мы считаем, что будет правильным, если заменить неправильный термин «Гидролиз солей» заменить термином правильным, путем введения в науку термина, указанного ранее в статье, Хасановым И.И.

Литература:

1. Спицын В.И./ В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко. Неорганическая химия. Ч.I: Учебник –М.: Изд-во МГУ. 1991.- 443-448с.
2. Хасанов И.И. Гидролиз в системе соль + вода /И. И. Хасанов, Р. И. Хасанова, И. В. Мазаева // Естественные науки на службе общества. - Грозный, 2010. №2. -С.

3. Хасанов И.И. Общая химия /И.И. Хасанов. - ЧГУ: Изд-во Чечен. гос. универ., 2012. С.62-65
4. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З., Михайличенко Н.И. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Москва. Высшая школа. 1993. С.120-121.
5. Слесарев В.И. Химия. Основы химии живого. Санкт-Петербург. Химиздат, 2001.с.183.

УДК 546.04

К НАЗВАНИЯМ УРАВНЕНИЙ РЕАКЦИЙ ИОННОГО ОБМЕНА

И.И. Хасанов, Р.И. Хасанова

Чеченский государственный университет
E-mail: khasanov_1951@mail.ru; sms-64@mail.ru

Статья рассматривает неправильное использование названий уравнений реакций ионного обмена большинством авторов и предлагает их исправление с введением новых названий для уравнений реакций ионного обмена

Ключевые слова: уравнение, молекулярная форма, сокращенный, неполное ионно - молекулярное.

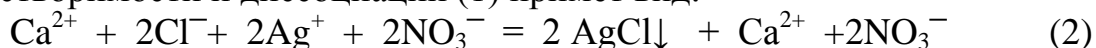
The article considers incorrect the use of names of equations of the reactions of ion exchange, the majority of authors and proposes their correction with the introduction of new names for the equations of the reactions of ion exchange

Keywords: equation, molecular form, abbreviated, incomplete ion – molecule.

При рассмотрении названий уравнений реакций ионного обмена в статье «К применению термина «сокращенное ионное уравнение», Хасанов И.И., подвергает критике существующую терминологию по уравнениям реакций ионного обмена, уточняет, что химическая реакция – это реальный процесс, и он не зависит от терминологии, а уравнение химической реакции – условная запись этого процесса при помощи химических знаков. После того как это уравнение (математический термин) становится «именным», то название этого уравнения может быть правильным или неправильным и это зависит от автора. Большинство авторов, в реакции между растворами хлорида кальция и нитрата серебра, запись вида:



называют «молекулярным уравнением» (исходные и конечные соединения в этом уравнении реакции записаны в «якобы молекулярной форме», несмотря на то, что все четыре вещества – чисто ионные соединения. Прим. Хасанова И.И.). С учетом растворимости и диссоциации (1) примет вид:

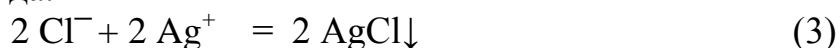


Многие авторы запись вида (2) называют «полным ионным уравнением» и распространяют такое название на все уравнения реакций ионного обмена, даже если в них принимают участие вещества, имеющие молекулярную структуру, к которым неприменимо понятие «... ионное уравнение». Некоторыми авторами, к записи (2) применяется термин «ионно – молекулярное уравнение». Этот термин более универсален, но будет ошибочным, если его применять для реакций подобных, рассматриваемой выше, так как в них не принимают участие – молекулы. В такого рода реакциях взаимодействуют и образуются – ионные соединения, а термин «ионно – молекулярное уравнение» вызывает ассоциацию об участии в реакции как ионов, так и молекул.

Таким образом термины «молекулярное уравнение», «полное ионное уравнение» и «полное ионно – молекулярное уравнение» в многих случаях будут использованы неправильно. Для устранения противоречий предлагается называть:

1. «молекулярное уравнение» - «уравнением в молекулярной форме»,
2. «полным ионно – молекулярным уравнением» или «уравнением в полной ионно - молекулярной форме» если в реакции принимают участие молекулы.

О следующей записи вида:



большинство авторов умалчивают или не рассматривают, в качестве примера и нет названия у такого вида записей. После этой записи появляется объяснение и название новой записи (четвертой), цитируя многих авторов: - «или, сокращая и коэффициенты



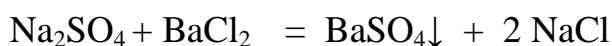
Эта запись - «сокращенное ионное уравнение». Правильно, (4) действительно является «сокращенным ... уравнением». Проанализируем слово «сокращенный». В толковом словаре русского языка находим: «сокращенный:

1. Прич. страд. произошло от сократить.

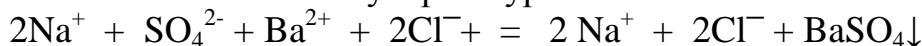
2 ...

5. Мат., разделив на какое - либо число, выразить в меньших числах »

Как показывает практика термин «сократить» правильно воспринимается и прочно усваивается даже учащимися среднего звена школы еще до знакомства с химией. Прежде чем сделать выводы приведем пример еще одной реакции ионного обмена между растворами хлорида бария и сульфата натрия и проанализируем существующую терминологию в названии уравнений реакций ионного обмена.

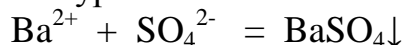


молекулярное уравнение



полное ионное уравнение

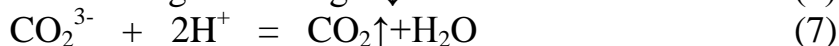
и затем у всех авторов: «.., исключив из уравнения знаки ионов Cl^- и Na^+ , ..., получаем сокращенное ионное уравнение:



Если это уравнение называть сокращенным, то оно должно быть получено из предыдущего, разделив его на что-то (отметим, что «уравнение» - математический термин), но это не выполнено. У некоторых авторов можно прочесть: «... Поэтому мы удаляем их знаки из левой и правой частей уравнения (как в алгебре сокращаем общие члены) и получаем уравнение: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$ »

В алгебре так не «сокращают» общие члены, которые в наших примерах являются противоположными слагаемыми алгебраическая сумма которых равна 0. В алгебре такое действие называют не сокращением, а приведением подобных слагаемых (членов).

Уравнения вида:



и многие другие, которые рассматриваются в различных курсах химии нельзя называть сокращенными – это грубая методологическая ошибка, которую следует исправить.

Приводимые выше уравнения (4), (5), (6) и много других, им подобных - отражают суть протекающих реакций и поэтому важно называть их правильно.

Для этого необходимо учесть:

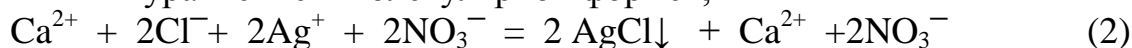
а) если предыдущее уравнение химической реакции не сократили (не разделили) на что-то, нельзя называть последующее уравнение сокращенным.

б) предложенные выше пункты 1 и 2 следует принять и выполнять.

Покажем эти исправления на наших примерах:



«уравнение в молекулярной форме»,



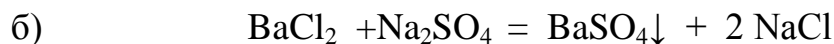
«уравнение в полной ионно - молекулярной форме»,



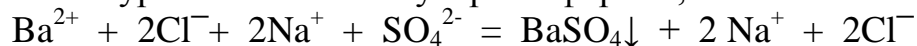
«уравнение в неполной ионно - молекулярной форме»,



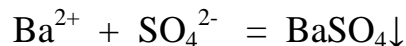
«уравнение в сокращенной ионно молекулярной форме».



«уравнение в молекулярной форме»,



«уравнение в полной ионно - молекулярной форме»,



«уравнение в неполной ионно - молекулярной форме».

КОНСТАНТА ИОННОГО ПРОИЗВЕДЕНИЯ ВОДЫ**И.И. Хасанов, Р.И. Хасанова**Чеченский государственный университет
E-mail: khasanov_1951@mail.ru; sms-64@mail.ru

Статья рассматривает ошибки, допускаемые многими авторами при изучении и закреплении изученного по различным разделам химии из-за несогласованности трактовки и использования знаний по математике

Ключевые слова: уравнение, автопротолиз, константа ионного произведения диссоциация.

The article examines mistakes made by many authors in the study and consolidate study on various branches of chemistry due to inconsistent interpretations and usage of knowledge in mathematics

Key words: equation, autoprotolysis, constant ionization constant dissociation.

Строгая согласованность трактовки и использования знаний по математике необходима при изучении и закреплении изученного по различным разделам химии, но многие авторы учебных и методических пособий, а также учителя химии и преподаватели высших учебных заведений, утратив элементарные знания и навыки по математике, допускают не только неточности, но и грубые теоретические ошибки при объяснении некоторых тем по химии.

Покажем это на некоторых, приводимых ниже примерах.
Так называемую термическую диссоциацию воды отображают уравнением:



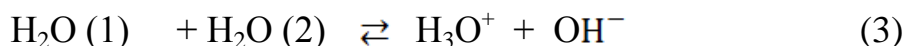
Применяя закон химического равновесия к обратимому химическому процессу, записанного в виде уравнения (1), напишем выражение для константы равновесия этого процесса:

$$K_p = \frac{[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8\cdot 10^{-16} \quad (2)$$

На самом деле процесс, скорее всего, должен протекать между молекулами воды, которые являются диполями и эти диполи должны быть ориентированы противоположными полюсами друг к другу, а «передача» протона осуществляется между близко расположенными полюсами, а не отдаленными противоположными полюсами и этот протолитический процесс называется автопротолизом.

Вторая молекула воды при этом процессе превращается в гидроксид – анион OH^- , а первая молекула H_2O в ион гидроксония H_3O^+ . Уравнение реакции,

процесса протекающего между этими молекулами, т.е. уравнение автопротолиза запишется:



Основание + Кислота = Кислота + Основание

Константа равновесия, точнее-константа автопротолиза имеет вид:

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = 3,24 \cdot 10^{-18} \text{ (при } 298 \text{ К)} \quad (4)$$

Численное значение константы термической диссоциации, выраженной уравнением (2), определяемое экспериментально различными физико-химическими методами, составляет $1,8 \cdot 10^{-16}$ при 25 C° .

Такое значение константы показывает, что вода очень слабый электролит и диссоциирует в незначительной степени, а значит, пренебрегая ею, можно считать концентрацию воды величиной не изменяющейся, т.е. постоянной - $[\text{H}_2\text{O}] \approx \text{const}$. Умножая левую и правую часть равенства (2) на множитель $[\text{H}_2\text{O}]$ получим:

$$K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-] \quad (3)$$

(только не перенося - $[\text{H}_2\text{O}]$ в левую часть равенства (2), как говорят и пишут многие авторы различных изданий по химии – такие высказывания не допустимы, т.к. они ошибочны. Примечание И.И. Хасанова.)

В левой части равенства (3) находится произведение констант, которое тоже является константой и должна именоваться константой ионного произведения воды (заметим, что эту константу многие авторы называют ионным произведением воды).

Ионным произведением воды нужно называть правую часть равенства (3) равную $[\text{H}^+]\cdot[\text{OH}^-]$, так как она (правая часть равенства) представлена в виде произведения равновесных молярных концентраций катионов водорода H^+ и гидроксид-анионов OH^- , образующихся при термической диссоциации воды. Примечание И.И. Хасанова). Она обозначается через $K_{\text{H}_2\text{O}}$ или K_{W} , принимая во внимание сказанное, получим:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

При рассмотрении константы и степени гидролиза (Логинов Н.Я. и др. Аналитическая химия. - М.: Просвещение, 1979, с. 143) читаем:

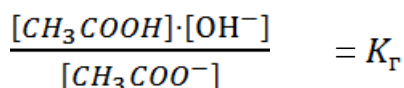
« 2. Применив к обратимому...

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]\cdot[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

...Поэтому величину $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать постоянной и перенести в правую часть уравнения:

$$\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]\cdot[\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = K \cdot [\text{H}_2\text{O}] \gg$$

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{T}}$$



В математике переносят слагаемые из одной части равенства в другую, но не делители или знаменатели, такое рассуждение ошибочно. Правильно будет, если говорить: умножив левую и правую часть уравнения на множитель $[H_2O]$, получим

УДК 541.

НАУЧНО-ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ И ИННОВАЦИОННАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ В СИСТЕМЕ ШКОЛА-ВУЗ

Б.Ю. Гаматаева, М.А. Омарова

Дагестанский государственный педагогический университет

E-mail: gamataeva.bariyat@mail.ru

Проведен анализ форм и методов проведения совместной научно-исследовательской, учебно-методической и инновационной работы в системе школа-вуз.

Ключевые слова: школа, вуз, образование, наука, инновация, творческая работа, профориентация

Analysis of the forms and methods of conducting joint research, methodological and innovative work in the system of school-university.

Keywords: school, University, education, science, innovation, creative work, vocational guidance

Данная работа является важнейшим фактором, обеспечивающим привлечение молодежи в науку и образование, кроме того это - показатель активного присутствия кафедры в образовательном пространстве республики, что становится одним из критериев управления качеством образования, следовательно - критерием развития науки и образования в регионе.

Ежегодно кафедрой и научно-исследовательским институтом общей и неорганической химии Дагестанского государственного педагогического университета планируются ряд мероприятий по совместной деятельности с учреждениями образования, согласно которым и выполняется работа.

Кафедра поддерживает постоянные связи со школами и органами образования. С целью выполнения этой работы коллектив принял участие в организации и проведении следующей работы в системе школа-вуз, в частности:

- ежегодное выполнение экспериментальных творческих работ с учениками при совместном руководстве с учителями химии в лабораториях НИИ ОНХ ДГПУ, все работы занимали призовые места на региональном и всероссийском турах конкурсов «Шаг в будущее», «Юный исследователь», «Творчество

юных» имеются дипломы и грамоты городских, республиканских и всероссийских туров, а также выигран Грант Президента РД;

- работа преподавателей по совместительству в школе, ведение элективных курсов;

- студенты проходят педагогическую и учебную практики, при этом оказывается и постоянная научно-учебно-методическая помощь учителям и ученикам.

Налажены постоянные **творческие связи с выпускниками факультета**, работающими в системе образования, в том числе:

- кафедра и НИИ ОНХ поддерживают постоянные творческие связи, заключающиеся в совместных НИР, подготовке и проведении научных мероприятий, участии в работе научных семинаров, проблемных групп в НИИ ОНХ, активная публикация результатов, прохождении внешней практики и выполнении эксперимента магистрами, аспирантами, подготовке творческих конкурсных работ, и с другими выпускниками;

- аналогичные связи и с выпускниками, работающими в сельских школах.

Постоянно по нашему приглашению коллеги с учениками посещают научные и образовательные семинары, конференции, профориентационные и другие мероприятия, проводимые кафедрой, факультетом, университетом и НИИ ОНХ на базе ДГПУ. Все они часто бывают на кафедре, участвуют на днях открытых дверей, научных конференциях и семинаров с публикацией статей и тезисов, готовим совместно творческие работы учителей и учащихся на конкурсы, рецензируем их учебно-методические работы, а также в рамках профориентационной работы организуем агитбригады и выездные дни открытых дверей, по приглашениям со школ сотрудники кафедры участвуют в школьных мероприятиях с интересными докладами, проводят консультации, особенно по подготовке к ЕГЭ, совместному выполнению научно-творческих работ и материалам ФГОС-2 ООО. По всем этим материалам на кафедре имеется ряд документов, в том числе: совместные публикации в сборниках, фото-, видео- и аудиоматериалы с мероприятий, дипломы и грамоты всех уровней, отчеты, справки-подтверждение и анкеты учащихся о проведении профориентационных мероприятий сотрудниками и т.п.

Научно-исследовательская и учебно-исследовательская работа, проводимая на кафедре и НИИ ОНХ, постоянно совмещена с профориентационной деятельностью и популяризацией науки и образования. Ежегодно кафедра и НИИ ОНХ организуют и проводят Бергмановские чтения и раз в пять лет Всероссийскую научную конференцию, а также работает еженедельный научный семинар по проблемам физико-химического анализа многокомпонентных систем, который посещают и обмениваются опытом педагоги (-ученые) и ученики (-исследователи);

- ежегодно кафедра проводит студенческие научные чтения, посвященные дню химика, Бергмановские, все эти мероприятия проходят с участием школьников старших классов и учителей.

Впервые в этом году был проведен 1-й Съезд химиков РД, который проходил 26-27 мая с участием ведущих химиков республики.

Учебно-методическая работа сотрудников кафедры также связана с профорientационной работой среди выпускников школ. При этом преподаватели составляют тестовые задания для вступительных экзаменов, олимпиад, конкурсов, выступают с лекциями перед выпускниками школ, как городов, так и районов Республики, организуют «День открытых дверей» на кафедре и институте, диспуты и выставки, посвященные достижениям химической науки и образования, являются председателями и членами жюри конкурсов, экспертами по проверке заданий «С» по ЕГЭ и др.

Со всеми этими организациями имеются договоры о сотрудничестве и ведется вышеуказанная работа, а также кафедра ведет разработку учебно-методических материалов по заявкам школ и НИР с учителями других школ, а также публикацию результатов в сборниках статей тезисов и журналах.

УДК 371.134

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ПОДГОТОВКИ УЧИТЕЛЕЙ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Н.М. Садыков

Каспийский государственный университет технологий и инжиниринга
им. Ш.Есенова, Казахстан, Актау
E-mail: sadykov-n@mail.ru

Обсуждаются вопросы подготовки учителей на современном этапе смены технологической парадигмы, когда информационные технологии, определявшие образ и сущность XX века, уступают место новым Smart-технологиям: Smart-экономике, Smart-образованию, Smart-обществу.

Ключевые слова: подготовка учителей, информационные технологии, Smart-технологии

It is discussing the problems of training of teachers at the present stage of changing technological paradigms where information technology, established the image and essence of the twentieth century, giving way to new Smart technologies: Smart economics, Smart education, Smart society.

Keywords: teacher education, information technology, Smart technologies

Развитие и широкое применение информационных технологий всеми слоями общества является глобальной тенденцией мирового развития. Использование информационных технологий имеет решающее значение для повышения уровня жизни граждан и конкурентоспособности национальной экономики, расширения возможностей ее интеграции в мировую экономическую систему, роста эффективности государственного управления и местного самоуправления.

Информационные технологии являются важным атрибутом практически всех сфер жизни человека. Они используются на производстве, в процессе предоставления услуг населению, в образовательном процессе, в быту. Тем не менее, область применения информационных технологий постоянно расширяется.

Сейчас человечество достигло и уверенно поднимается на уровень, который называется Информационным обществом. Информационное общество – это общество, в котором производство и потребление информации являются важнейшим видом деятельности, информация признается наиболее значимым стратегическим ресурсом, новые информационно-коммуникационные технологии становятся базовыми технологиями, а основу инфраструктуры общества формирует информационно-коммуникационная инфраструктура.

Развитие современных информационно-коммуникационных технологий диктует темп и вектор развития образования: методики обучения должны быть вариативными, задания приближены к реальной деятельности, а преподаватели обязаны быть высокопрофессиональными, непрерывно повышать свою методическую и профессиональную квалификацию. В противном случае влияние информационно-коммуникационных технологий на формирование человеческого капитала может быть даже отрицательным.

Новая парадигма образования – это переход от школы только «вливающей» знания в головы учеников к школе деятельностной, формирующей у обучающихся компетенции самостоятельной навигации по освоенным предметным знаниям, обучающей решать конкретные лично значимые задачи, в том числе и в ситуациях неопределенности.

То, что школьники имеют неважные знания в этом плане, показывают результаты международных исследований, в которых принимали участие школьники в последние годы. По данным международных исследований образовательных достижений учащихся PISA, в которых в 2009 и 2012 годах участвовало 65 стран, наблюдается кризис восприятия информации. То есть, наши школьники читать читают, но адекватного восприятия информации, которая представлена в документе, отсутствует.

Поэтому, подготовка высокообразованных, компетентных педагогов, которые могут нести свежие идеи и знания в школьные занятия по информатике, становится важнейшей государственной и социальной задачей вуза.

Предмет «Информатика» рассматривается как систематический курс, непрерывно развивающий знания школьников в области информатики и информационно – коммуникационных технологий. При этом, информатика вносит в образовательный процесс новые виды учебной деятельности. Умения и навыки, формируемые при ее изучении, носят в современных условиях общенаучный, общеинтеллектуальный характер: умение грамотно пользоваться источниками информации, оценка достоверности информации, соотнесение информации и знаний, умение правильно организовать информационный процесс, оценить информационную безопасность и так далее.

Важным фактором в преподавании информатики является построение процесса обучения таким образом, чтобы не просто познакомить учащегося с конкретными информационными технологиями, а научить процессу адаптации к постоянно изменяющейся информационной среде, сформировать в нём культуру равноправного члена современного информационного общества.

Современное общество XXI века находится на этапе смены технологической парадигмы. Информационные технологии, определявшие образ и сущность XX века, уступают место Smart-технологиям, которые открывают новый путь развития: Smart-экономика, Smart-образование, Smart-общество.

Изменение среды обучения: переход к беспроводной сети, распространение умных терминалов, прогрессирование Smart-устройств, расширение Smart-работ (мобильного офиса) - это новое качество общества, в котором совокупность использования подготовленными людьми технических средств, сервисов и Интернета приводит к качественным изменениям во взаимодействии субъектов, позволяющим получать новые эффекты - социальные, экономические и иные преимущества для лучшей жизни.

Среда Smart-обучения - это конвергенция ИКТ и инфраструктуры Интернета (слияние онлайн-ового распределения программного обеспечения и контента в форме мультимедиа). Ключевые аспекты современного Smart-обучения - это создание гибкой и открытой среды обучения: использование гаджетов, открытых образовательных ресурсов, системы управления.

С внедрением Smart-обучения создаются условия для реализации провозглашенного ЮНЕСКО ведущего принципа образования XXI века «образование для всех» и «образование через всю жизнь» - «LifeLongLearning (LLL)». Smart-обучение позволяет повысить доступность образования педагогов «всегда, везде и в любое время», дает возможность самостоятельно развивать траекторию профессионального роста, уравнивает уровень образования педагогов городских и сельских школ, открывает путь в международное образовательное пространство.

Smartlearning - это гибкое обучение, предполагающее наличие большого количества источников, максимального разнообразия мультимедиа (аудио, видео, графика), способности быстро и просто настраиваться под уровень и потребности обучающегося с помощью мобильных устройств.

Повышение конкурентоспособности страны напрямую связано с обеспечением качества образования. Категория «качество образования» отражает ценности общества в доступности, открытости и равных условиях для всех учащихся в получении образования в соответствии с потребностями, а также в достижении ими образовательных результатов, определенных государственным стандартом образования как норма уровня образованности ее юных граждан.

В связи с этим важное место в профессиональной подготовке учителей информатики занимает вопрос формирования образовательной программы в вузе. Все те новые направления, в которых развиваются информационно-коммуникационные технологии, должны найти свое отражение в образовательной программе, по которой проводится подготовка будущих учителей инфор-

матики. Внедрение в образовательную программу по информатике изучения «облачных» сервисов, Smart-обучения является насущной необходимостью совершенствования существующей системы высшего образования в соответствии с новыми требованиями Smart-экономики и Smart-общества. Основным направлением введения Smart-обучения является формирование информационно-коммуникационной и технологической компетентности педагогов в электронной среде. Соответственно в школе этой работой должен заниматься учитель информатики. Он должен выступать неким посредником между Smart-обучением, другими педагогами и школьниками.

Второй вопрос, которому с нашей точки зрения необходимо уделить отдельное внимание, – это вопросы формирования образовательной программы. В настоящее время одним из инновационных направлений является формирование образовательной программы по модульной структуре.

Модульная образовательная программа – это совокупность модулей, направленных на овладение компетенциями, необходимыми для присуждения академической степени и/или присвоения определенной квалификации.

Дисциплины, распределенные по модулям, позволяют более четко структурировать процесс обучения. Теоретические и практические дисциплины, объединенные в модуль, представляют единый комплекс. Каждый модуль подразумевает сдачу одного экзамена. Таким образом, устраняется высокая раздробленность дисциплин, что обеспечивает комплексный подход к построению учебных планов образовательных программ. Каждый модуль будет ориентирован на приобретение определенных компетенций.

Концепция модернизации образования, определяет основные направления и этапы важного процесса развития общества - подготовка педагогических кадров нового поколения и формирование принципиально новой культуры педагогического труда, подготовка педагогов, обладающих высокой квалификацией и необходимой информационной культурой с тем, чтобы они были готовы и умели применять новые информационные технологии в процессе обучения и управления образованием.

Литература:

1. Основные результаты международного исследования PISA-2012. Национальный отчет. - Астана: НЦОСО, 2013. - 283 с.

УДК 547:378.147 (063)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНТЕРАКТИВНЫХ ФОРМ РАБОТЫ ПРИ ИЗУЧЕНИИ КУРСА «ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ»

Л.Г. Бабаева

Дагестанский государственный университет
e-mail: chidirlas@mail.ru

По курсу «Высокомолекулярные соединения» разработаны и внедрены в практику различные интерактивные формы обучения: презентации к лекциям в

электронной форме, компьютерные программы по расчету и определению молекулярных масс полимеров, активный метод обучения «Викторина» и др.

Ключевые слова: высокомолекулярные соединения, интерактив, презентации, компьютерные программы, АМО «Викторина».

For the course "high-molecular compounds" are designed and implemented various interactive forms of training: presentations to lectures in electronic form, computer programs for the calculation and determination of molecular mass of polymers, the active learning method "Quiz", etc.

Keywords: high-molecular compounds, interactive, presentations, computer programs, active learning methods (ALM) «Quiz».

Курс «Высокомолекулярные соединения» студенты химического факультета изучают в VII семестре. Трудности его изучения связаны, с одной стороны, с комплексным характером науки, включающей разделы химии, физики и биологии, объединенные математическим языком современного естествознания, а с другой – с сокращением аудиторных часов учебного плана [1]. Поэтому, для решения этой проблемы и повышения качества знаний студентов, от преподавателя требуется постоянное совершенствование традиционных и поиск новых методических путей обучения, что предопределило цель данной работы.

В последнее время в практику вошел новый термин – «интерактивное обучение» [2]. Интерактив – (от английского interaction – взаимодействие) – образовательная технология, основанная на взаимодействии внутри группы и свободе обучаемого в решении образовательных задач (по Д.Н. Кавтарадзе). Другими словами, интерактивное обучение – это, прежде всего, диалоговое обучение, в ходе которого осуществляется взаимодействие между учащимися и преподавателем, а также между самими учащимися. Цель его – создание комфортных условий обучения [3]. При этом преподаватель лишь регулирует этот процесс и занимается его общей организацией. Активность преподавателя уступает место активности студента. Его задача создать условия для инициативы студентов. Для этого используют различные формы организации обучения: презентации, дискуссии, ролевые игры и др., а также различные средства обучения: компьютер, интерактивную доску, фильмы и др. [4]. Внедрение в практику этих интерактивных форм и средств обучения является одним из важнейших направлений совершенствования методики преподавания [5].

На основании вышеизложенного [1-5] и нашего опыта [6], по курсу «Высокомолекулярные соединения» (ВМС) в соответствии с учебным планом нами сделано:

1. По лекционному курсу: четко систематизирован весь теоретический материал и по нему составлены презентации в электронном виде в форме

обобщающих схем, таблиц, основных понятий, позволяющих на лекции вести диалог.

2. По лабораторному практикуму: составлены методические указания с использованием компьютерных программ и программированного обучения [7,8].

Кроме этого, для контроля знаний студентов и лучшего усвоения теоретического материала по ряду тем (механизмы полимеризации, сопоставление методов синтеза ВМС и химические свойства ВМС) разработан дидактический материал и используется активный метод обучения (АМО) «Викторина», сочетающий индивидуальную и групповую форму работы студентов [9].

Опыт нашей работы показал, что сочетание традиционных методов обучения с интерактивными формами работы при изучении курса «Высокомолекулярные соединения» способствует повышению качества знаний и активизации студентов в учебном процессе.

Литература:

1. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения. - СПб.: Лань, 2013, 512с.
2. Педагогика. Учебное пособие для студентов педагогических вузов и педагогических колледжей /Под ред. П.И. Пидкасистого. – М.: Педагогическое общество России, 2004. -608с.
3. http://magistr.tstu.ru/upload/29122012-13_42_00.doc
4. Кларин М.В. Интерактивное обучение – инструмент освоения нового опыта. М.: Педагогика. 2000. №7. С. 32-35.
5. Аладьина А.А., Минайдарова М.Е., Абдурахманова Х.Т. Роль интерактивных методов обучения в формировании креативной личности, Таразский гос.пединститут. г. Тараз. 2011. 136с.
6. Бабаева Л.Г. Методические указания по курсу «Интенсификация процесса обучения». – Махачкала. ИПЦ ДГУ, 2012. 19с.
7. Бабаева Л.Г., Пиняскин В.В. Методические указания по курсу высокомолекулярных соединений «Определение и расчет молекулярно-массовых характеристик полимеров с использованием физико-химических методов и вычислительной техники». Ч.Ш., Махачкала. ИПЦ ДГУ. 2008. 20с.
8. Бабаева Л.Г., Магомедова З.М. Методические указания по программированному обучению студентов химического факультета по курсу высокомолекулярных соединений. Ч.II. Махачкала. ИПУ ДГУ. 2006. 23с.
9. Бабаева Л.Г., Мататов Ю.И. Метод активного обучения «Викторина». Информ. листок. №11-88. 1988. 3с.

ВИКАСОЛ

Р.И. Хасанова, И.И. Хасанов

Чеченский государственный университет

E-mail: sms-64@mail.ru; khasanov_1951@mail.ru

По мнению авторов статьи, при рассмотрении структурной формулы «викасола» (бисульфитное производное метилнафтохинона растворимое в воде), имеются разночтения как в названиях, так и в приводимых структурах для викасола у многих авторов в различных изданиях по химии. В статье предлагаются новые структуры и названия

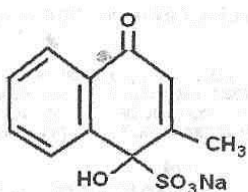
Ключевые слова: витамина К, нафтохинон, викасол, менадион, хинон.

According to the authors, when considering the structural formula of menadione" (bisulfite derivative methyl naphthalene soluble in water), there are discrepancies as to the names and driven structures for menadione many authors in various publications in chemistry. The article proposes a new structure and name

Keywords: vitamin K, naphthoquinone, menadione, menadione, a quinone.

Важнейшим этапом изучения колебательной реакции является составление, химически обоснованной, кинетической схемы протекающих процессов. При рассмотрении химизма каждой стадии сложной реакции, необходимо знать точный состав, строение, свойства соединений, как исходных и конечных продуктов, так и промежуточных (иногда, предполагаемых)

У авторов возникло затруднение при установлении структуры викасола (в эксперименте использовался 0,1 % раствор викасола в ампулах по 1 мл). Викасол - относится к группе витаминов К растворимых в воде. При рассмотрении структурной формулы [1] «викасол» (бисульфитное производное метилнафтохинона растворимое в воде) приводит структуру



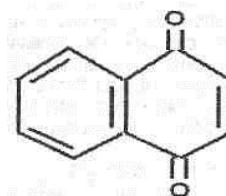
(1)

викасола:

Рядом приводится формула витамина К₃ неправильно называемого метилбензохиноном, должно быть - метилнафтохинон. Точно такая же формула, только перевернутая, при-

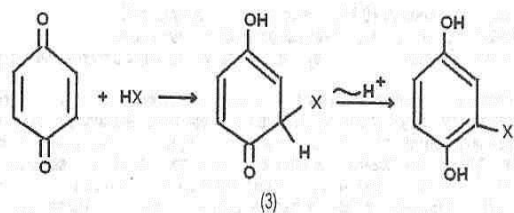
водится авторами [9] на с.51. Ядро 1,4-нафтохинона лежит в основе витаминов группы К.


По свойствам нафтохинон подобен бензохинону, *n*-бензохинон проявляет также и свойства α, β - непредельного кетона, присоединяя некоторые реагенты (особенно с подвижным атомом водорода) по 1,4-положению [2], [3]:



(2)

Крайне активны химически хиноны из-за наличия в их структуре сопряженной системы связи $C = C - C = O$

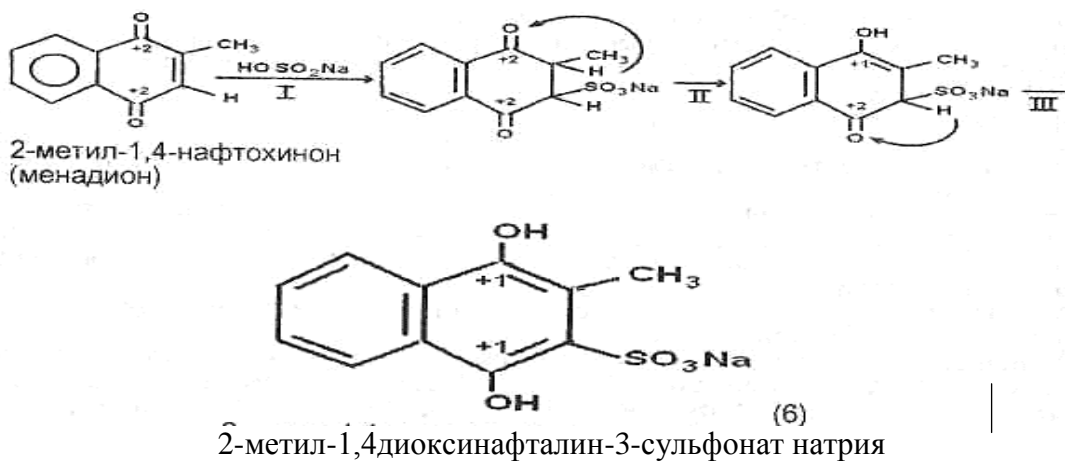


Благодаря сопряженной системе связи, хиноны, а также вещества, содержащие в молекуле хиноидные ядра обладают окраской. Хиноидное ядро  можно считать сложной хромофорной группой. Сам хинон является сочетанием

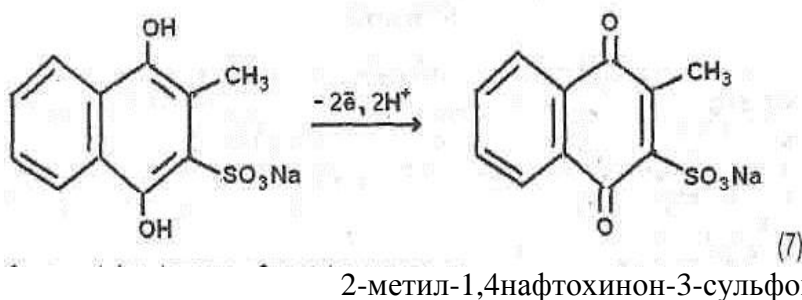
четырех простых хромофорных групп: двух карбониллов $-2(=C=O)$ и двух этинилов $-2(=C=C=)$.

Автор учебника, по химии (победителя конкурса учебников) на с. 526 [4] приводит другую структуру викасола и схему восстановления витамина К (фитохинона). Учитывая сказанное выше следует отметить, что обе формулы (1) и (4), приводимые в литературе, не отображают функции окислителя и переносчика электронов, которая присуща витамину К.

По мнению И.И. Хасанова получение викасола можно отобразить следующими уравнениями реакций протекающих процессов:



На первой стадии присоединение гидросульфита натрия (бисульфита Na) идет не по правилу Марковникова, в сопряженных системах [5] правило Марковникова может быть нарушено, Авторы считают, что «викасол» имеет формулу (6) и соответственно название 2-метил-1,4-диоксинафталин-3-сульфонат натрия, является, как и гидрохинон, хорошим восстановителем, легко окисляется, антиоксидант и «ловушка» для свободных радикалов—ингибитор. Будучи «бензоидной» структурой может легко переводиться в «хиноидную» структуру:



Синтетический аналог витамина К - «викасол» должен иметь структуру (7) и брутто формулу не $C_{11}H_9NaO_5S$, а $C_{11}H_7NaO_5S$, в противном случае, организм должен сначала окислить «викасол».

В инструкции по медицинскому применению препарата «Викасол», приводится неправильное химическое название викасола 2,3-дигидро-2-метил-1,4-нафтохинон-2-сульфонат натрия. В литературе (10) приводятся сведения о восстановленных формах синтетических препаратов группы витамина К, на с. 584-585 рассмотрены:

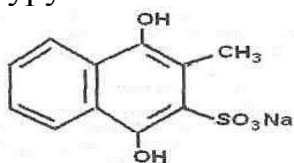
а) 2-метил-1,4-нафтохинон (менадион, витамин K_3) — окисленная форма, минимальная активная доза 0,3 мкг (активность выражена в дневной потребности авитаминозных цыплят)

б) 2-метил-1,4-нафтогидрохинон (витамин K_4) минимальная активная доза 0,5 мкг витамин K_4 - восстановленная форма витамина K_3 .

Соотношение 5:3 указывает на эффективность и необходимость применения окисленной формы витаминов группы К. На основании сказанного, можно сделать следующие выводы:

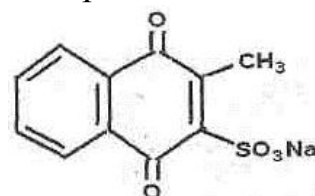
1. Формулы и названия викасола, приводимые в литературе и в инструкциях по медицинскому применению торгового препарата «Викасол» - неправильны.

2. Викасол, соответствующий брутто - формуле $C_{11}H_9NaO_5S$ должен иметь структуру:



2-метил-1,4диоксиафталин-3-сульфонат натрия

3. Синтетический эффективный аналог витамина К, как бисульфитного производного 2-метил-1,4-нафтохинона, должен иметь брутто-формулу $C_{11}H_7NaO_5S$, структуру(7)и название - 2-метил-1,4нафтохинон-3-сульфонат натрия



Литература:

1. Ю.Б.Филипович, Основы биохимии. М., Агар, 1999.507 с.
2. Ю.С.Шабаров, Органическая химия. М., Химия, 1994. Кн. 1,495 е.; кн. 2, 850 с.
3. А.Н.Несмеянов, Н.А.Несмеянов, Начала органической химии. М.; Химия, 1974 г. кн. 1, 623 с; кн.2, 743 с.
4. В.И.Слесарев, Химия, Санкт-Петербург, Химиздат, 2001.
5. В.Г.Жиряков. Органическая химия, М.; Химия, 1965, 423 с.
6. Ф.Л.Калинин, В.П.Лобов, В.А.Жиряков. Справочник по биохимии. Киев. Наукова Думка, 1971. 1014 с.

О НЕПРАВИЛЬНОМ ОТОЖДЕСТВЛЕНИИ ЗАКОНА ДЕЙСТВИЯ МАСС И ВЫРАЖЕНИЙ ДЛЯ КОНСТАНТЫ РАВНОВЕСИЯ ОБРАТИМОЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Р.И. Хасанова, И.И. Хасанов

Чеченский государственный университет

E-mail: sms-64@mail.ru; khasanov_1951@mail.ru

О неправильном отождествлении закона действия масс и выражений для константы равновесия обратимой химической реакции.

В статье затрагивается вопрос о неправомерности отождествления закона действующих масс и выражений для константы равновесия обратимой химической реакции, перечисляются различия между этими понятиями.

Ключевые слова: константа равновесия, законом действия масс, скорость.

On incorrect identification of the law of mass action and the expression for the equilibrium constant of reversible chemical reaction.

The article addresses the issue of ineligibility of identifying the law of mass action and equilibrium constant expressions for the reversible chemical reaction, lists the differences between these concepts.

Keywords: equilibrium constant, the law of mass action, speed.

На с.37 авторами учебника «Общая химия» под редакцией Ю.А. Ершова приводятся уравнения, выводимые при термодинамическом подходе к установившему химическому равновесию:

$$K_c = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (4.36.1.)$$

$$K_c = \text{const.} \quad (4.37)$$

Если говорить, что это уравнение является выражением закона действия масс для химической реакции - будет сказано неверно, несмотря на то, что так пишут многие авторы различных химических изданий. Закон действия масс, есть выражение для скорости химической реакции, а уравнение для константы равновесия химической реакции (4.36.1.), выражающее отношение констант скоростей прямой и обратной реакций или отношение произведения степеней равновесных молярных концентраций продуктов реакции, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам к произведению степеней равновесных молярных концентраций продуктов реакции, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам, не является законом действующих (действия) масс (ЗДМ) Величину K_c называют концентрационной константой равновесия обратимой химической

реакции. Соотношение (4.36.1.) является частью математической записи закона (константы) химического равновесия(ЗХР) , согласно которого с учетом (4.37.): для обратимой химической реакции общего вида $aA + bB = pP + qQ$ при постоянных внешних условиях и установившемся химическом равновесии, константа равновесия K_c есть величина постоянная и она равна отношению произведения степеней равновесных молярных концентраций продуктов реакции, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам к произведению степеней равновесных молярных концентраций реагирующих веществ, взятых с показателями степеней численно равными их стехиометрическим коэффициентам.

$$K_c = \frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{const, при } p, T = \text{const} \quad (4.38.)$$

(Примечание И.И. Хасанова. Высказывание на с.37 авторами учебника «Общая химия» под редакцией Ю.А. Ершова «Соотношение(4.37.) является математической записью закона действующих масс, который формулируется следующим образом: для обратимой реакции общего вида $aA + bB = pP + qQ$ при постоянных внешних условиях в равновесии отношение произведений концентраций продуктов к произведению концентраций реагентов с учетом стехиометрии есть величина постоянная, не зависящая от химического состава системы» неверно по нескольким пунктам:

1. «...отношение произведений концентраций продуктов к произведению...», в числителе выражения(4.36.1.),находится одно произведение, а не несколько произведений и поэтому слово «произведений» нужно заменить словом «произведения», а именно,«...отношение произведения концентраций продуктов к произведению...», или если оставить слово «произведений» нужно говорить «...отношение произведений концентраций продуктов и реагентов ...». 2.закон действующих(действия) масс, сформулированный К. Гульдбергом и П. Вааге (1864-1867г.), для закономерности, полученной на основе анализа экспериментальных данных, читается в современной формулировке следующим образом: скорость химической реакции прямо пропорциональна произведению молярных концентраций реагирующих веществ.

Для химической реакции, задаваемой схемой: $A + B \rightarrow \text{продукты}$ математическая запись закона действующих масс будет выглядеть: $V_{\text{х.р.}} = k C_A C_B$, где $V_{\text{х.р.}}$ – скорость химической реакции, k – константа скорости реакции в физико-химическом смысле или коэффициент пропорциональности в математическом смысле слова, C_A и C_B - молярные концентрации реагирующих веществ А и В.

Из словесной и математической формулировок закона действующих (действия) масс видно, что речь идет о скорости химической реакции, а не о константе равновесия. Следует заметить, что при термодинамическом подходе вывода формулы для константы равновесия не рассматривается скорость химической реакции, ее используют при кинетическом подходе, при котором константа равновесия есть отношение констант скоростей прямой и обратной реак-

ций $K_p = \frac{k_{пр.}}{k_{обр.}}$, но не сама скорость химической реакции. Опубликовав свой за-

кон Гульдберг и Вааге объяснили, что они понимают под термином *действующие массы*. Для простоты можно считать, что это концентрации реагирующих веществ, выраженные в каких-либо единицах. Прежде чем перейти к неправомерности отождествления закона действующих масс и выражений для константы равновесия обратимой химической реакции (4.36.1. и 4.38.), напомним, что Гульдберг и Вааге открыли не закон, а закономерность, которая выполняется только для некоторых реакций. Перечислим дополнительно существенные различия между законом действия масс и константой равновесия обратимой химической реакции:

- закон действия масс применим как к необратимым, так и к обратимым химическим реакциям, а константа равновесия может быть только у обратимых химических реакций;

- ЗДМ работает только для реагентов, тогда как у константы равновесия мы находим равновесные молярные концентрации всех участников обратимой химической реакции(ОХР);

- скорость химической реакции в случае ЗДМ может определена в любой момент времени, а у константы равновесия только при установившемся химическом равновесии;

- $V_{x.p.}$ в ЗДМ имеет постоянную размерность (моль/л·сек) для любой химической реакции, а константа равновесия может быть безразмерной величиной у некоторых обратимых химических реакций или переменной размерности, в зависимости от стехиометрии обратимой химической реакции;

- скорость химической реакции зависит от концентрации реагирующих веществ, тогда как константа равновесия не зависит от концентрации участников обратимой химической реакции.

Литература:

1. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З., Михайличенко Н.И. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Москва. Высшая школа.1993.с.37
2. Н.Уэйт. Химическая кинетика. М.: Мир.1974.с.12-15

УДК 546.04

О НЕПРАВИЛЬНОЙ ТРАКТОВКЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ХИМИЧЕСКОЕ РАВНОВЕСИЕ

Р.И. Хасанова, И.И. Хасанов

Чеченский государственный университет

E-mail: sms-64@mail.ru; khasanov_1951@mail.ru

В статье затрагивается вопрос о том, что авторы учебника «Общая химия» под редакцией Ю.А. Ершова, при рассмотрении влияния различных факторов

на химическое равновесие, неправильно трактуют это влияние и поэтому допускают ошибки. Авторы статьи считают, что им удалось их исправить.

Ключевые слова: уравнение изотермы, химическое равновесие, реагенты, продукты.

The article addresses the question of what the authors of the textbook "General Chemistry" edited by JA Ershov when considering the impact of various factors on the chemical equilibrium misinterpreted this effect and therefore allow oshibki. Avtory article believe that they were able to fix them.

Keywords: isotherm equation, chemical equilibrium, the reactants, products.

Авторы учебника «Общая химия» под редакцией Ю.А. Ершова, при рассмотрении влияния различных факторов на химическое равновесие и принципа Ле Шателье, пишут, что при помощи уравнения изотермы реакции (4.39) можно предсказать как изменится константа скорости реакции и соответственно смещение равновесия при изменении концентрации какого-либо вещества или температуры.

При добавлении к системе после установления динамического (подвижного) химического равновесия любого из реагентов, например А, которое способствует увеличению молярной концентрации этого реагента и она становится больше равновесной молярной концентрации этого реагента, то есть $C(A) > [A]$. После этого P_c становится меньше K_c , отношение $(P_c/K_c) < 1$, что приводит к смещению химического равновесия системы, за счет увеличения скорости прямой реакции, вправо, до тех пор пока не установится новое равновесие. При этом концентрация $C(A)$, совместно с равновесной молярной концентрацией $[B]$, будет уменьшаться, а равновесные молярные концентрации $[P]$ и $[Q]$ – будут увеличиваться до тех пор, пока отношение

$\frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$ не станет снова равным кон-

станте равновесия данной реакции K_c . Равновесие устанавливается уже при других концентрациях всех четырех участников обратимой химической реакции.

(Примечание. Выделенное подчеркиванием, – есть исправление ошибки «и приближаться к исходному равновесному значению $[A]$ » на с.39 в учебнике «Общая химия» под редакцией Ю.А.Ершова).

Равновесие изменится, то есть будет нарушено, если добавить к равновесной системе любого из продуктов прямой реакции Р или Q (относительно обратной реакции Р и Q - реагенты). При этом происходит увеличение молярных концентраций продуктов прямой реакции Р или Q и они становятся больше равновесных молярных концентраций продуктов, а именно $C(P) > [P]$ или $C(Q) > [Q]$, после этого отношение $(P_c / K_c) > 1$, что приводит к смещению химического равновесия системы, за счет увеличения скорости обратной реакции, влево, до тех пор пока не установится новое равновесие. При этом концентрации

С (Р) и С (Q) станут уменьшаться, а равновесные молярные концентрации [А] и [В] – будут увеличиваться до тех пор, пока отношение $\frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$ не станет сно-

ва равным константе равновесия данной реакции K_c . Нового состояния химического равновесия система достигнет уже при других концентрациях всех участников обратимой химической реакции. (Примечание. Выделенное подчеркиванием, – есть исправление ошибки – «приближаясь к исходным равновесным значениям [Р] и [Q]» на с.39 в учебнике «Общая химия» под редакцией Ю.А.Ершова.)

Там же на с.39 в вышеуказанном учебнике можно прочитать что, для любого случая, используя уравнения изотермы (4.39.) можно узнать, как изменение равновесных молярных концентраций любого из веществ, находящихся в состоянии химического равновесия, в системе стимулирует протекание реакции в таком направлении, до тех пор, пока отношение $\frac{[P]^p \cdot [Q]^q}{[A]^a \cdot [B]^b}$ не станет снова

равным константе равновесия данной реакции K_c . Равновесие устанавливается уже при других концентрациях всех четырех участников обратимой химической реакции.

(Примечание. Выделенное подчеркиванием, – есть исправление ошибки «которое способствует восстановлению первоначального значения измененной концентрации» на с.39, в учебнике «Общая химия» под редакцией Ю.А.Ершова.)

На той же с.39, можно узнать о том, как уравнение изотермы реакции можно использовать также для того, чтобы определить как будет смещаться химическое равновесие, т. е. как изменятся равновесные молярные концентрации, если повысить или понизить температуру системы. Там же рассмотрена зависимость константы равновесия от температуры, которая представлена с помощью соотношения (4.40), которое было получено из уравнения изотермы

$$K_c = e^{-\Delta G^\circ / (RT)}$$

После подстановки в это соотношение выражение энергии Гиббса $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ для стандартных условий, можно получить:

$$K_c = e^{-(\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ) / (RT)} = e^{-\Delta H^\circ / (RT) + T\Delta S^\circ / (RT)} = e^{\frac{-\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}$$

$$K_c = e^{\frac{-\Delta H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}} \quad (4.40.1.)$$

Из-за того, что стандартные величины ΔS° и ΔH° не зависят от температуры,

можно ввести обозначения $A = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}}$ ($A = \Delta S^\circ / R$) и $B = \Delta H^\circ / R$, где А и В — константы. Тогда температурная зависимость для K_c представится в виде

$$K_c = A e^{-B / T} \quad (4.41.)$$

(Примечание. Выделенное подчеркиванием и заключенное в скобки – есть ошибка на той же с.39 и будет правильно, если говорить о вводе обозначения

$$A = e^{\frac{\Delta S^\circ}{R}})$$

Литература:

1. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З., Михайличенко Н.И. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов. Москва. Высшая школа. 1993. с.37
2. Н.Уэйт. Химическая кинетика. М.: Мир. 1974. с.12-15

УДК 541.128

**ДИДАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ
ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ОБУЧЕНИЯ В ВЫСШЕЙ ШКОЛЕ**

М.Г. Абдуллаев

Дагестанский государственный университет

E-mail: mahram-ivgu@rambler.ru

В работе рассмотрены дидактические аспекты применения в педагогической практике высшей школы современных технических и информационно-коммуникационных средств обучения (ТСО), их педагогические возможности и технические особенности. Применение ТСО, при изложении теоретического и практического материала в высшей школе, показывает высокую эффективность усвоения материала студентами и способствует их политехническому развитию. При этом ТСО применимы на лекциях, лабораторных занятиях в виде видеоопытов, виртуальные практикумы, интерактивные модели, методические материалы к виртуальным практикумам, глоссарий, контрольные задания, модули, тестовые задания, кейстесты, виртуальная самостоятельная работа, индивидуальная работа студента и т.д. Современные технические средства обучения и общения также вовлекают студентов в единую образовательную среду не только в рамках своего региона, но и России и других стран мира.

Ключевые слова: современные технические средства обучения, педагогика высшей школы, дидактика.

In work didactic aspects of application in student teaching of the higher school modern technical and the information-communicative of tutorials (TSO), their pedagogical opportunities and technical features are considered. Application of TSO, at a statement of theoretical and practical material at the higher school, shows high efficiency of digestion of material by students and promotes their polytechnical development. At this TSO virtual practical works, interactive models, methodical materials are applicable to virtual practical works, the glossary, control tasks, modules, test tasks, keystesta, virtual independent work, individual work of the student, etc. at lectures, laboratory researches in the form of video experiences. Modern technical means of training and communication also involve students in the uniform educational environment not only within the region, but also Russia and other countries of the world.

Keywords: modern technical means of training, pedagogies of the higher school, didactics.

Повышению качества образования и его оптимизации в вузах, способствует применение в учебном процессе современных технических и аудиовизуальных средств обучения (ТСО), в том числе информационно-коммуникационных технологий.

Современные ТСО - это средства и методы логического осмысления, доступного изложения, наглядности и т.д., помогающие современному педагогу овладеть, и методически правильно их применить в обучении и воспитании учащихся [1-7]. Современный педагог высшей школы не должен ограничиваться только доской и мелом. Необходимо применять различные технические средства наглядного обучения, поскольку целью преподавателя является как можно доходчивее и выразительнее донести до студентов, и помочь осмыслить учебный материал, в особенности при изучении таких сложных по содержанию, формам и методам изложения материала, дисциплин как органическая химия, биохимия и т.д. [1-4]. Тем более что бурное развитие науки и техники вызывает постоянное увеличение объема учебного материала, подлежащего изучению в вузах [5]. Следовательно, не увеличивая сроков обучения, студенты должны усваивать учебный и научный материал в течении более короткого отрезка времени. Это заставляет нас совершенствовать старые и искать новые методы и формы обучения. ТСО призваны снабдить современного педагога такими наглядными пособиями, которые содействовали бы решению этой задачи [6].

Наш опыт применения современных средств ТСО, при изложении теоретического и практического материала по органической химии в вузе, показывает высокую эффективность усвоения материала студентами. При этом ТСО применимы на лекциях, лабораторных занятиях в виде видеоопытов, виртуальные практикумы, интерактивные модели, методические материалы к виртуальным практикумам, глоссарий, контрольные задания, модули, тестовые задания, кейс тесты, виртуальная самостоятельная работа, индивидуальная работа студента и т.д. Современные технические средства обучения и общения также вовлекают студентов в единую образовательную среду не только в рамках своего региона, но и России и других стран мира.

Для наиболее доходчивой и вместе с тем выразительной подачи научного материала в ТСО и ИКТ используют различные технические приемы, которые называются выразительными средствами – это композиция изображения, цвет, звук, освещение и др. [7]. Они позволяют с максимальной точностью отражать действительность, раскрывать закономерности изучаемых процессов и явлений. В тесной взаимосвязи с выразительными средствами ТСО и ИКТ находятся педагогические возможности, которые в свою очередь опираются на дидактические принципы обучения [1-7]: 1) наглядность обучения – это обучение на основе живого восприятия изучаемых предметов или их изображений («лучше один раз увидеть, чем сто раз услышать»). Тем более, что большинство процессов невозможно наблюдать непосредственно, при этом помогают модели,

наглядно демонстрирующие закономерности. Наиболее четко усваиваются те знания, которые показывают предметы и процессы в развитии и в связи с другими предметами и процессами (в нашем случае связь органической химии с процессами изученными ранее в курсах неорганической, аналитической, физической и биологической химии, а также со знаниями, полученными при изучении математики, физики и информатики и др.). Главное задействовать основные виды памяти обучающегося – зрительная и слуховая.

Очень важно развивать у студентов наблюдательность, т.е. умение видеть подробности («смотрят все, но видят не многие»); 2) научная достоверность – это изложение прочно установившихся в науке знаниях с последующим акцентом на мало изученные или неизученные вопросы науки, а также возможные пути развития современной науки, в частности такой бурно развивающейся науки как биохимия и молекулярная биология; 3) принцип доступного обучения т.е. соответствие содержания и методов изложения материала возрастным и интеллектуальным особенностям студентов; 4) принцип систематичности – это строгая логическая последовательность изложения материала; 5) принцип связи теории с практикой – он удачно реализуется на примерах применения усваиваемых студентами теоретических знаний в практической работе, например использование полученных знаний при проведении лабораторных работ по биохимии в медицинских учреждениях, широко использующих для диагностики различных заболеваний биохимические методы анализа, или в фармации где широко применяются методы химии и биохимии, пищевая промышленность, биотехнологии, производство лекарств и т.п.; 6) сознательность и активность мышления также развиваются в ходе применения ТСО, что позволяет студентам самостоятельно разбираться в фактах и явлениях, воспитывает инициативу в поиске и анализе научной информации (учит учиться), учит применять полученные знания в трудовой деятельности.

Однако, какие бы совершенные методы ТСО не использовали в учебном процессе, роль учебной и научной литературы остается первостепенной, а ведущей фигурой образовательного процесса в вузах является ученый педагог, технические же средства призваны помочь преподавателю донести до студентов материал и помочь в нем разобраться, осмыслить и сделать правильные выводы.

Литература:

1. Абдуллаев М.Г., Назиров С.Я. Технические и аудиовизуальные средства обучения. Учебное пособие для студентов университетов, Махачкала, 2005, 110 с.
2. Абдуллаев М.Г. Интерактивные технологии в курсе «Органическая химия». Всероссийская научно-методическая конференция «Интерактивные образовательные технологии в высшей школе», Махачкала, ДГУ, 14-16 апреля 2015 г., сс. 71-72.
3. Абдуллаев М.Г. Кейсовые тестовые задания по органической химии, Методическое пособие для студентов университетов, Махачкала, 2014 г., 45 с.

4. Абдуллаев М.Г., Мирзабекова М.С. Интерактивные технологии на лекциях и лабораторных работах по органической химии для студентов педагогических специальностей. Сборник материалов научно-практической конференции «Проблемы теории и практики образовательного процесса в современных условиях», 28-29 марта 2016 г., г. Дербент, с. 85-92.
5. Белкин Е.Л., Карпов В.В., Харнаш П.И. Технические средства обучения. – Ярославль, 1997, 345 с.
6. Карпов Г.В., Романин В.А. Технические средства обучения. – М.: Просвещение, 1986, 435 с.
7. Прессман Л.П. Методика применения ТСО. – М.: Просвещение, 1998, 284с.

УДК 546:37.09

СИСТЕМНЫЙ И ПРОБЛЕМНЫЙ ПОДХОДЫ В ОБУЧЕНИИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Х.М. Гасанова, Н.М. Алиева

Дагестанский государственный университет

E-mail: hmgas@mail.ru

Приведены пути осуществления проблемного обучения: наличие проблемной ситуации, готовность обучаемого к поиску решения, возможность неоднозначного хода решения. Получено, что использование системного и проблемного подходов в процессе изучения неорганической химии позволяет на химическом материале научить студента приемам умственной научной деятельности и развить его творческое мышление.

Ключевые слова: обучение, системный подход, проблемная ситуация, расчетные задачи, творческая научная деятельность.

Ways of implementation of problem training are given: existence of a problem situation, readiness of the decision trained to search, possibility of the ambiguous course of the decision. It is received that use of system and problem approaches in the course of studying of inorganic chemistry allows to teach on chemical material the student to methods of intellectual scientific activity and to develop his creative thinking.

Keywords: training, system approach, problem situation, settlement tasks, creative scientific activity.

Одной из актуальных проблем современной методики обучения учебных дисциплин, в том числе и химии, является развивающее обучение. Важной задачей обучения является формирование диалектического, системного мышления студентов в процессе учения. Учебные проблемы легко обнаруживаются и успешно решаются при установлении связей между теориями и фактами, меж-

ду теориями и понятиями, между отдельными понятиями. Условиями продуктивного осуществления проблемного обучения являются: наличие проблемной ситуации, готовность обучаемого к поиску решения, возможность неоднозначного пути решения [1-3].

Важнейшие задачи, стоящие перед современной высшей школой – формирование творческих способностей, развитие логического мышления обучаемых в ходе учения. Один из путей их решения – системный и проблемный подходы в обучении [2].

Системный подход в методике обучения любой учебной дисциплины предполагает изложение материала в определенной последовательности с нарастающей степенью сложности [2]. При обучении неорганической химии предлагается системный подход с подбором задач и упражнений для контроля знаний в соответствии со следующими учениями химической науки: строение вещества; направление химических процессов; периодическое изменение свойств элементов и их соединений. С целью закрепления опорных знаний и их проверки студенты самостоятельно решают качественные и расчетные задачи по каждому разделу неорганической химии.

При проблемном подходе к обучению задача или проблема формулируется так, что она требует привлечения дополнительной информации, приобретения нового знания и на этом основании разрешения проблемной ситуации. Решение нестандартных задач способствует развитию и формированию творческих способностей студентов, показывает им большое многообразие проблем, возникающих в научно-исследовательской работе, чего нельзя достичь при устоявшихся методах преподавания разбирая только типовые задания [2-4]. В проблемном подходе при изучении многих тем неорганической химии необходимо комплексно использовать накопленные знания из курса общей химии, который предшествует изучению неорганической химии.

В сообщении показаны возможности использования предметного содержания курса неорганической химии в организации системного и проблемного обучений. В этом обучении студент и преподаватель находятся в процессе активного взаимодействия, основанного на убеждении в том, что творческий импульс мышлению студента дает постановка проблемы, требующей привлечения новых знаний для ее решения. Суть такого рода обучения заключается в самостоятельном приобретении и накоплении новых знаний. Обнаружена интересная и, на наш взгляд, важная особенность подобного изучения материала. После коллективного обсуждения проблемной ситуации многие студенты оказываются способными самостоятельно изложить те выводы, которые обычно преподаватель преподносит как готовые. Отмечено, что проблемная ситуация стимулирует умственную деятельность на протяжении некоторого количества времени после разрешения проблемы. При обучении важное значение имеет такое построение курса, при котором рассматриваемые проблемы взаимосвязаны следуют друг за другом, переходят с одной организационной формы обучения в другую (с лекции на семинар, на лабораторное и практическое занятия, в домашнее задание и т.д.), все более расширяются за счет получаемых знаний и

другой вспомогательной информации, в то числе и из интернет источников. Следует помнить, что проблемное обучение строится на базе прочных знаний, основанных на системном обучении. Поэтому в процессе обучения необходимо уделять должное внимание решению типовых заданий курса общей и неорганической химии, преследующих цель запоминания материала и операций. На занятиях мы, преподаватели, часто сталкиваемся с ситуацией, когда предлагаются задания с недостатком или избытком информации, студенты теряются и не могут в большинстве случаев их решить, причем задачи с недостатком информации, требующие поиска дополнительных знаний, менее затруднительны, чем задачи с избытком информации. При этом студентам важно научиться методам систематизации и классификации [5].

Мы рекомендуем организовать работу студентов для решения «проблемной ситуации» следующим образом. На семинарских занятиях важно научить студента использовать научный «химический» язык и четко выражать свою мысль. Ход решения задачи, идеи, возникшие при решении и выводы студенту мы предлагаем сжато излагать письменно или обсуждать их на семинарских и практических занятиях. Группе студентов даем решить одну общую для всех задачу. Студенты должны изложить письменно решения задач на отдельных листах, которые преподаватель собирает на проверку. На следующем занятии группа под руководством преподавателя обсуждает задачу, причем преподавателю, заранее изучившему решения студентов, значительно легче организовать дискуссию и проанализировать удачные и неудачные решения.

Разрешение проблемных ситуаций возможно при привлечении новой информации и сопоставлении ее с известной, при этом образуются новые связи между элементами системы знаний. В результате выдвигаются идеи и гипотезы, формулируются выводы, правила и законы. Это и есть творческая научная деятельность, организуемая в процессе обучения. При дедуктивном изучении систематического курса обучаемые сталкиваются с новыми условиями использования уже накопленных знаний, что приводит к возникновению разнообразных проблемных ситуаций.

Оценивание выполненной нестандартной качественной задачи или решенной проблемы часто оказывается затруднительным и необъективным. При этом каждое новое предложение, каждая новая мысль, идея, нестандартный ход решения, многосторонность подхода к решению задачи, соблюдение закономерностей логики науки должны получить наивысшую оценку. Следует отметить, что студенты обязательно должны быть ознакомлены с критериями оценок их работы и предъявляемыми к ней едиными для всех студентов требованиями.

Особое значение приобретает закрепление полученных ранее фактических знаний лабораторными опытами и практическими занятиями, включающими рассмотрение новых свойств. Учитывая запас знаний и умений студентов, целесообразно использовать их самостоятельную работу. Отмечено, что проблемное обучение может строиться на основе прочных знаний. Поэтому студентам предлагаем качественные и расчетные задачи с целью запоминания формул и

операций, использование которых позволят в дальнейшем решать проблемные ситуации.

Отмечено, что использование системного и проблемного подходов в процессе изучения неорганической химии позволяет на химическом материале научить студента приемам умственной научной деятельности и развить его творческое мышление.

Литература:

1. Береснева Е.В. Современные технологии обучения химии: Учебное пособие. М.: Центрхимпресс, 2004. 144 с.
2. Зайцев О.С. Методика обучения химии: Теоретический и прикладной аспекты: Учеб. для студ. высш. учеб. заведений. М.: Гуманит. изд. Центр ВЛАДОС, 1999. 384 с.
3. Чернилевский Д.В., Филатов О.К. Технология обучения в высшей школе. М., 1996. 288 с.
4. Чернобильская Г.М. Теория и методика обучения химии. М.: Дрофа, 2010. 318 с.
5. Методика преподавания химии / Под ред. Н.Е. Кузнецовой. М.: Просвещение, 1984. 415 с.

УДК 546:37.09

ТЕСТОВЫЙ КОНТРОЛЬ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Х.М. Гасанова, Н.М. Алиева

Дагестанский государственный университет
E-mail: hmgas@mail.ru

Определена роль тестовых заданий в проверке качества знаний студентов по неорганической химии; связь между возможностями, заложенными в тестовых заданиях и комплексным подходом к их использованию. Разработана методика отбора и применения комплекса тестовых заданий, направленных на повышение качества знаний студентов и развитие навыков самообразования.

Ключевые слова: тестовый контроль, обучение, проверка качества знаний, комплексный подход, приемы контроля.

The role of test tasks in quality check of knowledge of students is determined by inorganic chemistry; communication between the opportunities put in test tasks and an integrated approach to their use. The technique of selection and application of a complex of the test tasks directed on improvement of quality of knowledge of students and development of skills of self-education is developed.

Keywords: test control, training, quality check of knowledge, integrated approach, methods of control.

На сегодняшний день тестовый контроль принимает массовый характер в средней и высшей школе, как наиболее оперативный, действенный и объективный метод проверки качества знаний. Такое внимание к тестам обусловлено прежде всего тем, что одной из проблем контроля является нахождение объективного пути анализа достижений обучаемых. Безусловно, тесты повышают объективность контроля, поскольку оценка знаний происходит по единому критерию для всех [1,2].

Систематическая проверка знаний и умений обучаемых – главная составная часть учебно-воспитательного процесса. Проверить знания – это значит определить объем знаний, их глубину и качество в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта. Проверка – не самоцель, а средство, направленное на обеспечение высокого качества подготовки будущих специалистов. Большое значение для активизации учения имеют контролирующие, обучающая, мотивирующая и диагностирующая функции контроля знаний студентов [3,4].

Знания студентов должны характеризоваться систематичностью, они должны быть прочными и конкретными. В курсе неорганической химии высшей школы студенты должны хорошо представлять изучаемые реальные вещества, уметь распознавать их по физическим и химическим свойствам, объяснять зависимость их свойств от строения, реакции, знать способы получения веществ в лаборатории и производстве.

Нами разработаны приемы контроля системой знаний по материалу курса неорганической химии. В основу занятий положены методические принципы, которые являются и обучающими и контролируемыми. При изучении химии элементов студентам дается алгоритм описания свойств элементов одной группы с четко сформулированными требованиями к ответу. Предполагается, что, изучив программу, студент будет способен на основе алгоритма самостоятельно рассматривать вопросы химии элементов других групп Периодической системы. Нами была сделана попытка ввести элементы проблемности и дать студентам навыки разрешения несложных проблем. Осуществляется тщательный отбор учебного материала, который должны усвоить, запомнить и творчески проработать обучаемые на основе лекций. Материал расчленяется на небольшие законченные порции и подается в строгой логической последовательности. Необходимо обеспечить самостоятельность и активность студентов в процессе работы с перфокартами – тестовыми заданиями, одновременно управляя их познавательной деятельностью. Главная идея – достаточно жесткое управление учебной деятельностью.

Тесты – это не только объективный контроль. Если тесты различных типов, составленные на разных уровнях усвоения, использовать системно, то они становятся эффективным средством развития интеллектуальных умений, таких как анализ, синтез, обобщение, классификация, систематизация, сравнение, а

также у студентов формируются более прочные знания, навыки самообразования и самоконтроля.

Нами разработана методика отбора и применения комплекса тестовых заданий различных видов и типов, составленных на разных уровнях усвоения и используемых на определенных этапах изучения темы.

После прохождения каждой темы, последовательно следующих друг за другом порций учебного материала, студенты на занятиях получают карточки, в которых обучаемому предъявляются серии вопросов с несколькими ответами (до пяти) на каждый вопрос, причем среди них один или несколько правильные. Задача испытуемого состоит в указании правильного ответа. Прохождение определенной темы программы свидетельствует об усвоении материала, а число допущенных ошибок – о качестве усвоения. По числу ошибок оценка выставляется в баллах. Сопоставляя ответ студента со способом оценки, делаем вывод о качестве выполнения задания. Обоснованность такого контроля оценивается соотношением между результатами на тест и на эталон, которым может служить устный индивидуальный опрос, коллоквиум, выполнение практикума и другие виды проверки. Проведенная нами корреляция результатов тестирования с результатами других форм испытаний свидетельствует о высокой обоснованности теста. Мы считаем, что осмысленный выбор правильного ответа возможен лишь в том случае, если студент понимает смысл вопроса и ответов, анализирует содержание ответов, систематизирует их по степени предполагаемого соответствия правильному ответу. Для опознавания правильного ответа, как оказалось, необходимо глубокое знание фактического материала.

Предлагаемая форма контроля позволяет систематизировать учебный материал и выделить в нем главное, сориентировать студентов на умение применять полученные знания. Такой подход поможет студентам подготовиться к проверке знаний, а преподавателю – провести тематическое оценивание и итоговый контроль.

Применение тестов сыграло огромную роль в организации контроля за усвоением отдельных тем неорганической химии (текущий контроль), резко повысило скорость и объективность контроля. Следует отметить легкость проведения контроля, простоту и малые затраты времени на проверку и подсчет результатов тестового контроля. Положительным моментом является и то, что быстро осуществляется обратная связь и подведение итогов, можно обсудить какие утверждения являются правильными, а какие нет и почему, т.е. информация о качестве выполнения заданий поступает к обучаемым без опоздания, что позволяет использовать полученные знания для подготовки к восприятию нового материала на занятии [3].

Такой контроль может проводиться практически на каждом занятии по разным темам. Он позволяет проверить готовность студентов к работе, требует систематической подготовки их к занятиям, легко сочетается с другими методами контроля знаний, способствует повышению качества знаний. Тесты должны рассматриваться в качестве одной из возможных форм текущего и итогового

го контроля знаний студентов, если будут применяться в сочетании с другими формами и методами учета знаний.

Тестовый контроль знаний – это один из видов самостоятельной работы, которую преподаватель может использовать в сочетании с другими видами, формами и методами работы со студентами. С помощью контроля в целом устанавливается, насколько достигнуты цели обучения и осуществляется управление учебным процессом.

Литература:

1. Сорокин В.В., Злотников Э.Г. Тесты по химии. М.: Просвещение, 1997. 224 с.
2. Сорокин В.В. Методика обучения химии на основе деятельностной теории учения. М.: Изд-во Московского университета, 1992. 223 с.
3. Зайцев О.С. Методика обучения химии: Теоретический и прикладной аспекты: Учеб. для студ. высш. учеб. заведений. М.: Гуманит. изд. Центр ВЛАДОС, 1999. 384 с.
4. Чернобельская Г.М. Теория и методика обучения химии. М.: Дрофа, 2010. 318 с.

УДК 372.854

АКТИВИЗАЦИЯ ПОЗНАВАТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТОВ ЛЕЧЕБНОГО ФАКУЛЬТЕТА ДГМУ В ПРОЦЕССЕ ИЗУЧЕНИЯ БИОХИМИИ

З.М. Магомедова

Дагестанский государственный медицинский университет
E-mail: mzalmo@mail.ru

Для повышения познавательной способности студентов, стимулирования их творческой активности были проведены занятия по нескольким разделам биологической химии. Каждому студенту было предложено найти хотя бы частичное решение ситуационных задач с клинической практики. Эксперимент показал что, умение использовать теоретические знания, расшифровать метаболические карты при решении ситуационных задач развивают познавательные способности студентов, стимулируют инициативную позицию.

Ключевые слова: ситуационные задачи, клиническое мышление, активизация, познавательная деятельность.

In the process of studying biochemistry to improve the cognitive abilities of students, stimulate their creative activity sessions were held on several areas of biological chemistry. Each student was asked to find at least a partial solution of situational tasks with clinical practice. The experiment showed that the ability to use theoretical knowledge to decipher the metabolic maps in the solution of situational tasks to develop cognitive abilities of students, stimulate a proactive position.

Keywords: situational task, clinical thinking, activization of cognitive activity, stimulate a proactive position.

С целью формирования и развития профессиональных навыков, одним из требований к условиям подготовки специалистов Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования обязывает широко использовать в учебном процессе активные и интерактивные формы проведения занятий в сочетании с внеаудиторной работой.

Для студентов медицинских вузов одной из фундаментальных дисциплин является биологическая химия. В процессе освоения биохимии студентами приобретаются базисные медицинские знания о молекулярных основах функционирования организма, возникновения и развития патологических процессов, формируется клиническое мышление врача. Биохимия как предмет сложна по следующим причинам:

- большим количеством химических формул, требующих запоминания;
- сложностью понимания молекулярных механизмов биохимических процессов;

Качество изучения предмета напрямую зависит от познавательной способности студентов, которую можно развивать, благодаря различным активным методам обучения, способствующим формированию логического мышления и анализа информации, а также творческого подхода к проблеме.

Активные методы обучения ориентированы на формирование у студентов-медиков логического мышления и анализа информации, познавательных интересов, а также творческого подхода к проблеме. Исследования показывают, что именно на активных занятиях часто усваивают материал наиболее полно и с пользой для себя. Активная работа студентов в виде деловой игры способствует лучшему усвоению материала, развивают качество мышления, стимулирует к анализу различных биохимических процессов [1].

Как один из способов интерактивного обучения на лабораторно-практических занятиях студентам были предложены различные формы интерактивного обучения.

1. Разбор и решение ситуационных задач по темам: **«Биохимия печени»** и **«Биохимия крови»**

Технология проведения занятий заключалась в следующем: группа студентов делилась на две команды, каждая из которых получала по 10 заданий. Все задания опирались на учебную программу по биологической химии и были составлены таким образом, что студенты с любым уровнем знаний могли найти хотя бы частичный ответ.

2. Изучение темы **«Биосинтез белка»**, где весь тематический материал был предложен студентам в виде схем без сопровождающего текста.

Схема 1.

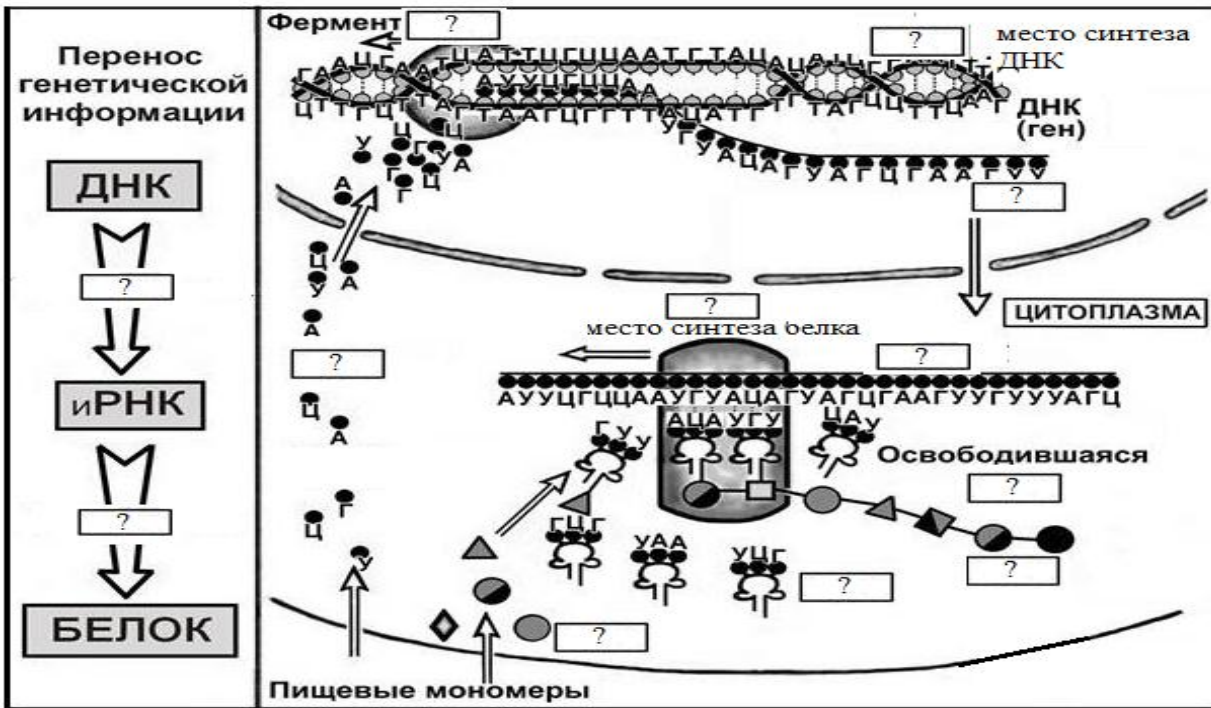
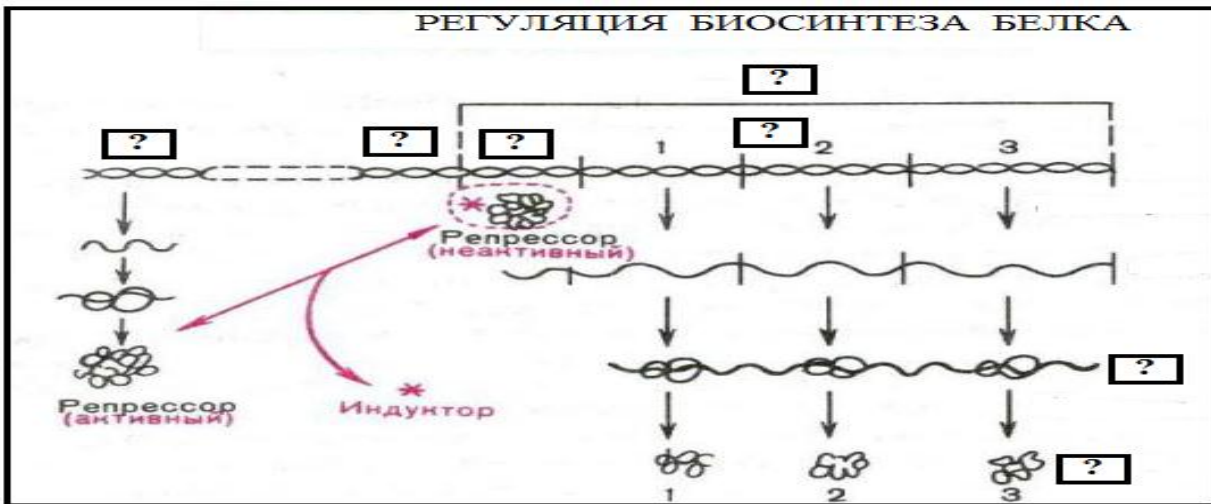


Схема 2



Расшифровка схем намного эффективнее прошла в режиме скоординированных действий студентов через «коллективное думанье», «коллективное мышление», «совместное творчество».

Основная цель эксперимента: формировать у студентов умение применения теоретических знаний при решении практических задач, показать, что в основе самых сложных биохимических проблем часто лежат весьма простые, стандартные методы решения, развивать уверенность в высказывании собственных предположений.

Основные принципы заданий: реализация творческих возможностей большинства участников, одновременный контроль уровня знаний и творческого мышления.

Во время проведения подобных занятий стимулировалась учебная деятельность не только успевающих студентов, но и отстающих, что обуславливает повышение усвояемости учебного материала.

Таким образом, проведенные занятия по нескольким разделам биологической химии показали, что решение ситуационных задач, проведение занятий в форме викторины, умение использовать и расшифровать метаболические карты, схемы развивают познавательные способности студентов, стимулируют инициативную позицию. Студенты легко включаются в учебный процесс, проявляют интеллектуальные и творческие способности в поисках ответов, повышается успеваемость, и способствуют приобретению компетенций для будущей профессиональной деятельности врача.

Литература:

1. Губарева А.Е. Новая форма взаимодействия студента и преподавателя как фактор саморазвития участников образовательного процесса на примере обучения биохимии. Казанский медицинский журнал. 2013, т. 94, №6, с.898-900.
2. Наглядная медицинская биохимия. Солвей Дж. Г.: 2015.

УДК 372. 854, 372. 857

ДИСТАНЦИОННЫЙ ПРОГРАММИРОВАННЫЙ КОНТРОЛЬ ЗНАНИЙ СТУДЕНТОВ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ДИСЦИПЛИН

А.Н. Мурзаева, Н.Г. Исаева, Р.Д. Атаева, З.А. Азизова
Дагестанский государственный аграрный университет

В системе проверки знаний студентов применяется программированный контроль, который еще называют альтернативным методом (от фр. Alternative – одна из двух возможностей), или методом выбора. Сущность этого метода состоит в том, что студенту предлагаются вопросы, на каждый из которых дается три-четыре ответа, но только один из них является правильным. Задача студента выбрать правильный ответ. Несколько подобных вопросов и ответов может быть дано в группе одновременно всем студентам на отдельных листах бумаги или с помощью компьютера, что позволяет в течение нескольких минут проверить их знания. В этом состоит положительная сторона метода программированного контроля. Однако этот метод имеет свои недочеты. Главным из них является то, что с его помощью можно проверить лишь отдельные стороны усвоения изучаемого материала. Все же полноты и объема знаний этот метод выявить не может. Впрочем, свои плюсы и минусы имеет каждый из методов проверки и оценки знаний.

В недалеком прошлом преподаватели проводили такой программированный контроль без машинным способом. Современные компьютерные технологии позволяют не только быстро и эффективно организовать одну и ту же систему заданий, но и регулировать порядок контроля: от жестко заданного пре-

подавателем до автоматического компьютерного управления и даже управления порядком контроля по выбору студента.

Ключевые слова: программированный опрос, компьютерная сеть, экспресс-опрос, тестирование, код ответа, вариант ответа, текущий и промежуточный контроль.

In system of examination of students the programmed control which else is called an alternative method (from fr. is applied. Alternative-one of two opportunities), or choice method. The essence of this method consists that questions are offered the student, on each of which three-four answers are given, but only one of them is correct. A task of the student to choose the correct answer. Some similar questions and answers can be given in group at the same time to all students on single sheets of paper or by means of the computer that allows to check their knowledge within several minutes. In it the positive side of a method of the programmed control consists. However this method has the defects. The main thing from them is that with its help it is possible to check only the separate parties of digestion of the studied material. This method can't reveal all completeness and volume of knowledge. However, each of methods of check and an assessment of knowledge has the pluses and minuses.

In recent times teachers carried out such programmed control without machine way. Modern computer technologies allow not only quickly and effectively to organize one and a touch system of tasks, but also to regulate a control order: from rigidly set by the teacher before automatic computer control and even managements of a control order at the choice of the student.

Keywords: the programmed poll, a computer network, express poll, testing, an answer code, version of the answer, the current and intermediate control.

Контроль самостоятельной работы студентов в вузе является одной из важных составляющих учебного процесса, в т.ч. и при изучении химических дисциплин. Уровень освоения материала может быть проверен как в условиях непосредственного контакта с аудиторией (диалоговая форма лекций, лабораторно-практические занятия и пр.), так и дистанционно.

Нами разработана схема поэтапного освоения химических предметов с учетом их взаимосвязи, а также квалификационных требований специальных дисциплин, соответствующих профильному образованию. Основная цель разработанной методики-достижение будущими специалистами определенного уровня знаний и умений, которые будут востребованы при освоении спецкурсов и в профессиональной деятельности. Алгоритм формирования таких навыков включает четыре последовательных этапов. На первом этапе предусматривается ознакомление с целями и задачами соответствующего курса и его взаимосвязь с другими химическими дисциплинами. При этом студент должен изучить основные химические законы, определить их применение для пройденных или изучаемых дисциплин. На втором этапе, при проведении лабораторно-практических занятий, должны оцениваться результаты химических опытов в части их практического приложения. Третий этап - аналитический, при котором

анализируются химические процессы, в т.ч. по итогам лабораторных работ, где интерес представляет кинетика химического опыта, а также полученный конечный результат. На четвертом, так называемом творческом этапе, студент может самостоятельно определить перспективу применения полученных знаний и увязать их с дальнейшей практической деятельностью.

Перечисленные этапы составляют единую, неразрывно связанную систему освоения химических предметов, и, следовательно, данная обобщенная схема может служить основой при составлении компьютерных программ для контроля знаний студентов. Составленная авторами программа обеспечивает дистанционный программированный опрос для контроля знаний соответствующих предметных модулей, который осуществляется по кафедральной компьютерной сети. Контроль знаний студентов осуществляется в следующей последовательности: преподаватель на своем компьютере задает программу и определяет режим пяти или десяти вопросного контроля уровня знаний по тому или иному разделу химической дисциплины. По результатам тестирования на мониторах компьютеров преподавателя и тестируемых появляется итоговая оценка, которая устанавливается следующим образом. При 10-ти правильных ответах проставляется оценка «отлично», 9 или 8 ответов оцениваются на «хорошо», а 7 или 6 правильных ответов, соответственно, на «удовлетворительно». При любом другом количестве, ответ считается неудовлетворительным. По аналогичной схеме построены программы 5-ти вопросного контроля уровня знаний.

Компьютерные программы с различными тестовыми заданиями составлены по отдельным разделам (модулям) химических дисциплин с различными вариантами на базе программного материала изучаемого курса. Задания, составляющие тесты, формируются программным обеспечением по методу случайных цифр, с вероятным отсутствием двух одинаковых заданий для одной и той же группы студентов.

Все задания имеют по три или четыре варианта ответов, корректных по содержанию, один из которых правильный. Ответ студента (правильный или неверный) засчитывается по умолчанию и далее на мониторе появляется следующий вопрос теста. После ответов на 10 или 5 вопросов компьютер выдает результат аттестации в соответствии с количеством правильных ответов.

Ниже приведены примеры постановки вопроса и варианты ответов, включенных в программу дистанционного экспресс - опроса знаний по отдельным разделам химических дисциплин, преподаваемых на кафедре химии.

По курсу «Неорганическая и аналитическая химия» для студентов факультета агротехнологии и землеустройства включено следующее задание:

Какой из перечисленных оксидов имеет наиболее выраженные кислотные свойства? 1) Cl_2O_7 ; 2) SO_2 ; 3) SO_3 ; 4) Al_2O_3 . Код правильного ответа №1.

Курс «Химия» для студентов инженерного факультета и факультета «Автомобили и автомобильное хозяйство». Пример вопроса с 4 вариантами и одним правильным ответом:

Укажите значение рН раствора, если $[\text{OH}^-] = 10^{-10}$ г-ион/л. Варианты ответов: 1) 10; 2) 7; 3) 4; 4) 6. Код правильного ответа №3.

Курс «Биохимия с/х животных» для студентов факультета ветеринарной медицины и биотехнологии. Все задания имеют по три варианта ответов, корректных по содержанию, один из которых правильный. Например, по разделу «Ферменты» на мониторе может появиться вопрос: «Гидролиз каких веществ катализируют карбогидразы?»: 1) - углеводов; 2) - липидов; 3) - белков. Код правильного ответа №1 .

По разделу «Витамины» сформулирован вопрос: «Какой витамин называется «антистерильным фактором?»», с вариантами ответов: 1) - витамин С; 2) - витамин Е; 3) - витамин А. Код правильного ответа №2.

Применение в учебном процессе дистанционного программированного контроля позволит оперативно определять текущий и промежуточный уровень знаний студентов, а также максимально снизить субъективный фактор со стороны преподавателя.

Литература:

1. Садовничий В.А. Компьютерная система проверки знаний студентов. Высшее образование в России.– 1994.– № 3.– С. 20. 3.
2. Каримов М.Ф. Использование программируемых микрокалькуляторов в учебном процессе. Учитель Башкирии.– 1986.– № 6.– С. 44.

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарное заседание

М.Х. Рабаданов, А.М. Исмаилов, И.М. Шапиев Нитевидные кристаллы теллура: технология и перспективы применения.....	5
А.М. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева Применение расплавов в современной науке и технике.....	10
Н.С. Абакарова, К.М. Алиев, Х.О. Ибрагимов, И.К. Камилов, Синергетика электронно-дырочной плазмы в полупроводниках.....	13
Г.М. Абдурахманов, А.Г. Гасангаджиева, М.Г. Даудова, А.А. Гаджиев Химический состав питьевых вод некоторых источников Республики Дагестан и их медико-экологическая оценка.....	27
А.Ш. Рамазанов, Г.К. Есмаил, М.А. Каспарова, С.Р. Магомедова Применение глинистых материалов для очистки вод и определения тяжелых металлов.....	40
У.Г. Магомедбеков, У.Г. Гасангаджиева, Х.М. Гасанова, З.М. Гаджибалаева, М.Г. Штанчаева, А.М. Юсупов Самоорганизация и образование диссипативных структур при гомогенном окислении некоторых витаминов.....	44
Секция 1. Фундаментальные проблемы химической науки	
П.А. Калмыков, Н.А. Магдалинова, М.В. Клюев Жидкофазное гидродегалогенирование в присутствии палладий-содержащих углеродных наноматериалов.....	50
Е.Н. Крылов, Л.В. Вирзум, С.С. Кильдюшова Теоретический анализ относительной реакционной способности анилина и алифатических спиртов в реакциях аминолита и алкохолиза на атоме сульфонильной серы в арилсульфонилхлоридах.....	53
А.Д. Горчакова, Т.П. Кустова Реакционная способность серина в сульфонилировании в водном 1,4-диоксане.....	56
Н.И. Гиричева, К.Е. Шпилевая Внутреннее вращение и амплитуды колебаний в Н-комплексе пара-н-пропилоксикоричной кислоты и пара-н-пропилоксифенилазопиридина.....	59
Е.А. Лапыкина, С.Н. Иванов, А.В. Игнатова Сравнительная оценка протонодонорных свойств мета-замещенных бензолсульфоновой кислоты в газовой фазе и водной среде	62

Д.В. Короткова, Е.А. Лапыкина, Н.И. Гиричева Изменение характеристик водородной связи в н-комплексах <i>n</i> - <i>n</i> - алкилоксибензойной кислоты и её пиридинового эфира в зависимости от природы акцептора водородной связи и длины радикала C _n H _{2n}	65
Л.Г. Бабаева, Х.С. Хибиев Влияние температурного режима хроматографирования различных нефтяных фракций на коэффициент корреляции.....	67
О.М. Шабанов, У.Г. Магомедбеков, Ф.О. Исмаилова, Д.Г. Максумова, А.А. Искакова, А.О. Магомедова, Л.А. Казиева, С.И. Сулейманов Динамика релаксации неравновесных расплавленных хлоридных электролитов активных металлов.....	70
В.В. Шакирова, О.С. Садомцева, Д.Р. Умерова Изучение процессов сорбции амиака на глинах астраханской области....	77
I.M. Abdulagatov, N.G. Polikhronidi, R.G. Batyrova Critical curves, the krichevskii parameters, and thermodynamic properties of dilute binary CO ₂ +hydrocarbon mixtures near the critical point of pure carbon dioxide	80
Э.А. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева, А.М. Гасаналиев, Д.З. Маглаев, Т.Ш. Гаматаев, Х.Д. Маглаева Электропроводность расплавов системы KNO ₃ -Ta ₂ O ₅	82
Б.Ю. Гаматаева, Э.А. Гасаналиев, А.М. Гасаналиев, Д.З. Маглаев, М.А. Омарова, Т.Ш. Гаматаев Электропроводность расплавов систем MnO ₃ -Ta ₂ O ₅ (MoO ₃) (M -Cs, K, Rb)..	84
Э.А. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева, А.М. Гасаналиев, Д.З. Маглаев Химическое окисление молибдена, вольфрама, титана и тантала в нитратных расплавах.....	86
К.И. Рамазанова, Л.И. Жарких Математическое моделирование квантово-химического процесса воздействия фторбензотэфа на аминокислоты.....	89
В.В. Пуняскин, У.Г. Магомедбеков, С.С. Етмишева Моделирование стабильных комплексов состава [salen]MeO ₂ (Me = Co, Ni, Fe) методом ab initio.....	92
Kr.N. Ashurbekova, K.N. Ashurbekova, R.R. Amashaev, I.M. Abdulagatov, M.Kh. Rabadanov, A.I. Abdulagatov Molecular layer deposition (MLD) of aluminum-titanium alkoxide thin films.....	94
K.N. Ashurbekova, R.R. Amashaev, Kr.N. Ashurbekova, I.M. Abdulagatov, M.Kh. Rabadanov, A. I. Abdulagatov Molecular layer deposition (MLD) of vanadium-titanium organic-inorganic thin films.....	96

Секция 2. Синтез и физико-химические свойства новых материалов

М.Г. Абдуллаев Разработка нанореакторов на основе трехмерных полимеров.....	98
Я.А. Дибиров Фазовые равновесия в системе LiF-LiCl-CaMoO ₄	106
А.М.М. Али, П.А. Рамазанова, Г.М. Абакаров, Ш.К. Шахбанов, Р.М. Гаджимурадова, Х.С. Хибиев S-производные 2-меркаптобензтеллуразола.....	109
Р.Х. Дадашев, Р.С. Джамбулатов, Д.З. Элимханов Экспериментальное изучение факторов, влияющих на особенности изотерм поверхностного натяжения суспензий бентонитов.....	112
М.В. Ключев, Н.А. Магдалинова, П.А. Калмыков Металлсодержащие углеродные наноматериалы как катализаторы процессов гидрогенизации.....	115
К.В. Каргина, Л.А. Джигола, Г.Б. Мусагалиева Изучение электропроводности ионной жидкости на основе лецитина.....	117
Е.А. Сютова, Л.А. Джигола Оценка возможности применения природных минеральных ресурсов астраханской области для создания противогололедных материалов.....	120
А.Ф. Керемов, И.А. Исмаилов Азометины на основе м-толуидина и различных ароматических карбонильных соединений.....	123
Ж.Х. Мурлиева, Н.М.-Р. Алиханов, М.Р. Эмиров, З.М. Омаров Нанокерамика на основе BiFeO ₃	126
М.М. Хамидов, У.Г. Магомедбеков, М.Х. Рабаданов, Н.Г. Гасанов, Н.Н. Магомедов, Г.М. Гаджиев, Н.Д. Насрулаев Влияние примесей рубидия на фото- и термоактивационные процессы в кристаллах CdS _x Se _{1-x} <Rb>.....	129
М.М. Хамидов, У.Г. Магомедбеков, М.Х. Рабаданов, Н.Д. Насрулаев Электронные центры прилипания с отталкивающим барьером в кристаллах сульфида и сульфоселенида кадмия, легированных рубидием.....	136
Д.К. Палчаев, С.Х. Гаджимагомедов, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева, Р.Н. Ризаханов, Н.А. Соколова Сверхпроводящие наноструктурированные керамические материалы различной плотности.....	140

М.Х. Рабаданов, Д.К. Палчаев, А.Д.Х. Хашафа, С.Л. Гамматаев, С.Х. Гаджимагомедов	
Сверхпроводящие пленки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, полученные магнетронным распылением горячих мишеней.....	142
П.М. Исаева, У.Г. Магомедбеков, Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова	
Ограничающие элементы системы Li, Na, K, Ca, Ba // F.....	145
Э.А. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева, А.М. Гасаналиев, Д.З. Маглаев	
Изотермы и политермы электропроводности системы $KNO_3 - MoO_3$	149
С.М. Омарова, Н.Н. Вердиев, У.Г. Магомедбеков, П.А. Арбуханова	
Древо кристаллизаций системы Li, Na // F, Cl, SO_4	151
А.В. Темейчук, И.М. Кондратюк	
Изучение систем NaBr - NaI - Na_2CrO_4 и NaI-NaBr- Na_2WO_4	157
В.С. Курбанисмаилов, О.А. Омаров, Г.Б. Рагимханов, Х.М. Абакарова, А.А. Али Рафид	
Особенности формирования начальной стадии импульсного разряда в аргоне в условиях предварительной ионизации газа.....	159
А.С. Басаев, С.В. Булярский	
Легирование углеродных нанотрубок.....	165
Г.Д. Солтамурадов, М.Х. Мутузова	
Физико-химические свойства координационных соединений лантаноидов с ароматическими карбоновыми кислотами.....	168
Н.В. Офицерова, В.И. Савина, К.М. Джабраилова	
Моделирование состава и свойств широкозонных твердых растворов в системе SiC – AlN.....	169
Б.Ю. Гаматаева, А.М. Гасаналиев, А.А. Байсангурова, Я. Н. Сириева	
Элементы ограничения четырехкомпонентной взаимной системы Li, Ba NO_3 , Cl, WO_4	173
А.В. Бабенко, Е.М. Дворянова, Т.М. Пугачева	
Исследование стабильного тетраэдра NaF- Na_2CrO_4 -RbI- Rb_2CrO_4 четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb F,I, CrO_4	175
В.Г. Гасанов, А.Н. Шахвердиев, Дж.Я. Назиев, В.И. Дворянчиков	
Уравнение состояния скорости звука для жидкой фазы.....	177
П.А. Арбуханова, А.Б. Алхасов, Н.Н. Вердиев, Э.Г. Искендеров	
Теплоаккумулирующие материалы на основе неорганических солей и кристаллогидратов.....	180
Р.Ш. Ахмедова, А.М. Нажмудинов	
Теоретический расчет влияния примесей на межфазные явления.....	184
К.Ш. Рабаданов, М.М. Гафуров, М.Г. Какагасанов, А.Р. Алиев	
Колебательные спектры и релаксация тетрафторборат иона в органической соли тетрафторборат тетра – н – бутиламмония.....	188

З.С. Хадашева, О.М. Кузнецова, Г.Д. Солтамурадов Синтез и свойства молибдатов редкоземельных элементов.....	191
А.М. Амиров, М.Б. Атаев, М.М. Гафуров, К.Ш. Рабаданов, З.Ю. Кубатаев, З.М. Омаров Синтез и исследование нанокompозитов состава $(1-x)\text{KNO}_3-x\text{Al}_2\text{O}_3$	193
Секция 3. Новые методы в аналитической химии и анализ реальных объектов	
А.А. Котлова, Ю.А. Очередко Метод определения марганца в моторном топливе.....	197
В.С. Магомедова, С.Д. Татаева, К.Э. Магомедов Поливинилхлорид-пластифицированная мембрана на основе диантипирилпропилметана для определения ионов свинца.....	200
Х.А. Османов, А.Г. Магомедов, П.Р. Абакаргаджиева, М.К. Муртазалиева Электролиз металлов в химико-аналитическом контроле производства.....	205
С.А. Ахмедов, З.Х. Ахмедова, А.А. Муртузалиева Особенности фильтрации парафинистых нефтей при неизотермическом вытеснении нефти водой.....	209
А.Г. Магомедов, Х.А. Османов, П.Р. Абакаргаджиева, М.К. Муртазалиева Влияние адсорбции на процессы восстановления висмута(III).....	212
Е.А. Курбатова, Т.П. Кустова, Г.Л. Лисихин Идентификация производных индазола методом хромато-масс- спектрометрии.....	215
Т.В. Алыкова, Н.В. Утюбаева, Н.В. Золотарева, А.Е. Кудряшова Моделирование процессов адсорбции ионов металлов на поверхности кремнезема и алюмосиликатов входящих в состав ОБР-1.....	217
Н.В. Утюбаева, Н.В. Золотарева, Т.В. Алыкова Структурно-адсорбционное моделирование процессов взаимодействия фенолов с активными центрами поверхности кремнезема и алюмосиликатов входящих в состав ОБР-1.....	220
Н.В. Утюбаева, Н.В. Золотарева, Т.В. Алыкова Моделирование механизмов адсорбции углеводородов на поверхности кремнезема и алюмосиликатов входящих в состав сорбента ОБР-1.....	223
Т.В. Алыкова, Н.В. Золотарева, И.В. Федорова, Г.Б. Мусагалиева, К.В. Каргина, К.И. Рамазанова Изучение адсорбции ионов кадмия сорбентом из тростника южного.....	226
Р.З. Зейналов, С.Д. Татаева, К.Э. Магомедов Сорбент на основе поливинилхлорида модифицированный меркаптобензо- тиазлом для концентрирования меди, кадмия и свинца.....	228

У.Г. Гамзаева, Х.А. Мирзаева, Э.Р. Нагиев, Г.С. Баркаев Разработка индикаторных трубок для определения меди на основе силикагеля, модифицированного хромазуолом S.....	232
М.А. Бабуев, Х.Т. Ханова, А.Ш. Шахабудинов Изучение оптимальных условий сорбции ионов кадмия глинистым сорбентом на основе балхарской глины.....	235
Ш.А. Балаева, А.Ш. Рамазанов Сорбция арсенат и арсенит ионов из водного раствора на анионите АВ-17-8 модифицированном гидроксидом железа(III).....	238
Секция 4. Современные проблемы химического производства и экологии	
Е.М. Евсина, А.М. Евсин Очистка воды от радионуклидов с использованием нового сорбента.....	244
Г.Б. Мусагалиева, Л.А. Джигола, К.В. Каргина Исследование латеральной диффузии нефтешлама.....	246
А.Д. Кожина, О.С. Садомцева, В.В. Шакирова, Е.М. Кошкин Разработка модели нефтепоглощающих угольных бонов.....	249
С.А. Чалышев, Л.А. Джигола Создание катализатора для удаления соединений серы из нефтепродуктов...	251
А.Б. Исаев, А.Ш. Шахабудинов Обесцвечивание раствора азокрасителя хромового коричневого реактивом фентона ($Fe^{2+} + H_2O_2$) при облучении УФ-светом.....	254
Ф.Г. Гасанова, А.К. Меджидов, Т.Р. Османов Очистка сточных вод от ионов меди модифицированной глиной.....	257
А.Т. Исаханова Сравнительная физико-химическая характеристика вод артезианских скважин, расположенных в селе Новый Борч Бабаюртовского района.....	260
И.Х. Хизриева, Ш.Г. Аммаева Использование кремниевой кислоты для сорбции тяжелых металлов.....	263
А.С. Редчук, А.М. Трушников, М.Л. Мараховская, Е.В. Левина, М.Е. Казаков Термомеханические и ИК-спектроскопические исследования процесса карбонизации вискозного волокна.....	265
М.А. Талыбов Теплофизические свойства геотермальной воды «Исти Ибади» Ленкеран- ского района Азербайджана.....	269

Секция 5. Актуальные проблемы биологической, медицинской и фармацевтической химии

Т.Г. Волкова, И.О. Таланова, А.И. Царькова Моделирование взаимодействия с водной средой анестезина и его гликозилированного аналога.....	276
А.Г. Юсуфов Молекулярная организация и дифференциация живых существ в процессе эволюции.....	278
М.Б. Саидов, Р.Г. Щейхова Исследование влияния пинеалона на кислотную резистентность эритроцитов и процессы пол в крови алкоголизованных крыс.....	281
А.З. Муртазаева, З.М. Шихамирова, М.Д. Астаева Активность каталазы в мозге крыс при пролонгированной умеренной гипотермии.....	284
З.М. Шихамирова, Д. Налибиева, М.Д. Астаева Влияние пролонгированной умеренной гипотермии на содержание восстановленного глутатиона в мозге крыс.....	288
А.А. Джалиев, С.И. Исаева, Ж.Г. Исмаилова Влияние церебральной ишемии на окислительную модификацию белков эритроцитов крыс.....	291
Н.М. Абдуселимова, Р.С. Рамазанова, Д.М. Алиева, Ж.Г. Исмаилова Интенсивность перекисного окисления липидов в мозге крыс при пролонгированной умеренной гипотермии.....	293
Р.А. Халилов, А.М. Джафарова Оценка состояния прооксидантной и антиоксидантной систем крови у больных хроническим бруцеллезом.....	296
П.Н. Гаджимусаева, С.И. Хизриева Исследование интенсивности свободно-радикальных процессов в крови у больных с острыми пищевыми токсикоинфекциями.....	299
У.Г-Г. Магомедова, М.К. Гусейханов Активность фермента - каталазы в белой мышечной ткани рыб при воздействии лазерного излучения.....	302
Т.В. Алыкова, Т.И. Каирбаева Адсорбция желчных кислот на поверхности угольных сорбентов.....	306
С.Д. Мехтиханов, Д.П. Бабаева, Б.И. Шапиев, З.М. Алимурзоева, М.А. Магомедова, З.М. Магомедова Идентификация и количественное определение папаверина гидрохлорида в таблетках, содержащих фенобарбитал и теобромин.....	308

Х.А. Мирзаева, Ф.М. Юнусова, А.Г. Алиева Определение гликозидов (горечей) в растительном сырье алоэ, полыни и плодах калины.....	312
С.Д. Мехтиханов, Г.С. Баркаев, М.А. Гарумова, Т.А. Ибрагимов Количественное определение левомицетина в прописях, содержащих фура- цилин, йодометрическим методом.....	315
Н.А. Хабиева, З.А. Алиева, З.М. Алиева, К.У. Куркиев Накопление пролина как биохимический маркер реакции сортов пшеницы и тритикале на засоление.....	318
С.Р. Каибова, Г.С. Баркаев, М.А. Гарумова, Т.А. Ибрагимов Изучение состава эфирного масла шалфея лекарственного.....	321
Э.Л. Исаева, Е.Б. Хлебцова Анатомо-морфологические особенности листьев и стебля дерезы русской...	324
Ф.А. Вагабова, Г.К. Раджабов, Ф.И. Исламова, А.М. Мусаев Химический состав некоторых видов шалфея флоры Дагестана.....	328
Ф.М. Юнусова, Ш.М. Шихрагимова Дубровник белый как источник природных антиоксидантов.....	332
Секция 6. Современные проблемы химического образования	
В.М. Таланов Некристаллографические оси симметрии как загадка средневековой исламской культуры	335
В.П. Попов, И.В. Крайнюченко Стратегические задачи химии.....	339
О.С. Садомцева, Н.М. Халиулина Организация проектной и исследовательской деятельности школьников во внеурочной деятельности.....	342
И.И. Хасанов, Р.И. Хасанова К вопросу о неправильном использовании и объяснения термина «гидролиз», с помощью сочетания слов «гидролиз солей».....	345
И.И. Хасанов, Р.И. Хасанова К названиям уравнений реакций ионного обмена.....	348
И.И. Хасанов, Р.И. Хасанова Константа ионного произведения воды.....	351
Б.Ю. Гаматаева, М.А. Омарова Научно-образовательная и инновационная деятельность в системе школа-вуз.....	353
Н.М. Садыков Некоторые вопросы подготовки учителей в современных условиях.....	355

Л.Г. Бабаева	
Использование интерактивных форм работы при изучении курса «Высокомолекулярные соединения».....	358
Р.И. Хасанова, И.И. Хасанов	
Викасол.....	361
Р.И. Хасанова, И.И. Хасанов	
О неправильном отождествлении закона действия масс и выражений для константы равновесия обратимой химической реакции.....	364
Р.И. Хасанова, И.И. Хасанов	
О неправильной трактовке влияния различных факторов на химическое равновесие.....	366
М.Г. Абдуллаев	
Дидактические аспекты применения современных технических средств обучения в высшей школе.....	369
Х.М. Гасанова, Н.М. Алиева	
Использование системного и проблемного подходов в процессе обучения неорганической химии.....	372
Х.М. Гасанова, Н.М. Алиева	
Тестовый контроль знаний студентов по неорганической химии.....	375
З.М. Магомедова	
Активизация познавательной деятельности студентов лечебного факультета ДГМУ в процессе изучения биохимии.....	378
А.Н. Мурзаева, Н.Г. Исаева, Р.Д. Атаева, З.А. Азизова	
Дистанционный программированный контроль знаний студентов при изучении химических дисциплин.....	381

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Abdulagatov A.I. – 94, 96
Abdulagatov I.M. – 80, 94, 96
Amashaev R.R. – 94, 96
Ashurbekova K.N. – 94, 96
Ashurbekova Kr.N. – 94, 96
Batyrova R.G. – 80
Polikhronidi N.G. – 80
Абакаргаджиева П.Р. – 205, 212
Абакаров Г.М. – 109
Абакарова Н.С. – 13
Абакарова Х.М. – 159
Абдуллаев М.Г. – 98, 369
Абдурахманов Г.М. – 27
Абдуселимова Н.М. – 293
Азизова З.А. – 381
Али А.М.М. – 109
Али Рафид А.А. – 159
Алиев А.Р. – 188
Алиев К.М. – 13
Алиева А.Г. – 312
Алиева Д.М. – 293
Алиева З.А. – 318
Алиева З.М. – 318
Алиева Н.М. – 372, 375
Алимирзоева З.М. – 308
Алиханов Н.М.-Р. – 126
Алхасов А.Б. – 180
Алыкова Т.В. – 217, 220, 223, 226, 306
Амиров А.М. – 193
Аммаева Ш.Г. – 263
Анисимов А.В. – 109
Арбуханова П.А. – 145, 151, 180
Астаева М.Д. – 284, 288
Атаев М.Б. – 193
Атаева Р.Д. – 381
Ахмедов С.А. – 209
Ахмедова З.Х. – 209
Ахмедова Р.Ш. – 184
Бабаева Д.П. – 308
Бабаева Л.Г. – 67, 358
Бабенко А.В. – 175
Бабуев М.А. – 235
Байсангурова А.А. – 173
Балаева Ш.А. – 238
Баркаев Г.С. – 232, 315, 321
Басаев А.С. – 165
Булярский С.В. – 165
Вагабова Ф.А. – 328
Вердиев Н.Н. – 145, 151, 180
Вирзум Л.В. – 53
Волкова Т.Г. – 276
Гаджибалаева З.М. – 44
Гаджиев А.А. – 27
Гаджиев Г.М. – 129
Гаджимагомедов С.Х. – 140, 142
Гаджимурадова Р.М. – 109
Гаджимусаева П.Н. – 299
Гаматаев Т.Ш. – 82, 84
Гаматаева Б.Ю. – 10, 82, 84, 86, 149, 173, 353
Гамзаева У.Г. – 232
Гамматаев С.Л. – 142
Гарумова М.А. – 315, 321
Гасаналиев А.М. – 10, 82, 84, 86, 149, 173
Гасаналиев Э.А. – 82, 84, 86, 149
Гасангаджиева А.Г. – 27
Гасангаджиева У.Г. – 44
Гасанов В.Г. – 177
Гасанов Н.Г. – 129
Гасанова Ф.Г. – 257
Гасанова Х.М. – 372, 375
Гафуров М.М. – 188, 193
Гиричева Н.И. – 59, 65
Горчакова А.Д. – 56
Гусейханов М.К. – 302
Дадашев Р.Х. – 112
Даудова М.Г. – 27
Дворянова Е.М. – 175
Дворянчиков В.И. – 177
Джабраилова К.М. – 169
Джалиев А.А. – 291
Джамбулатов Р.С. – 112
Джафарова А.М. – 296
Джигола Л.А. – 117, 120, 246, 251
Дибиров Я.А. – 106
Евсин А.М. – 244
Евсина Е.М. – 244
Есмаил Г.К. – 40
Етмишева С.С. – 92
Жарких Л.И. – 89
Зейналов Р.З. – 228
Золотарева Н.В. – 217, 220, 223, 226
Ибрагимов Т.А. – 315, 321
Ибрагимов Х.О. – 13
Иванов С.Н. – 62
Игнатова А.В. – 62
Исаев А.Б. – 254
Исаева Н.Г. – 381
Исаева П.М. – 145
Исаева С.И. – 291
Исаева Э.Л. – 324
Исаханова А.Т. – 260
Искакова А.А. – 70
Искендеров Э.Г. – 180
Исламова Ф.И. – 328
Исмаилов А.М. – 5
Исмаилов И.А. – 123
Исмаилова Ж.Г. – 291
Исмаилова Ф.О. – 70
Казаков М.Е. – 265
Казиева Л.А. – 70
Каибова С.Р. – 321
Каирбаева Т.И. – 306
Какагасанов М.Г. – 188
Калмыков П.А. – 50, 115
Камилов И.К. – 13
Каргина К.В. – 117, 226, 246
Каспарова М.А. – 40
Керемов А.Ф. – 123

Кильдюшова С.С. – 53
 Клюев М.В. – 50, 115
 Кожина А.Д. – 249
 Кондратюк И.М. – 157
 Короткова Д.В. – 65
 Котлова А.А. – 197
 Кошкин Е.М. – 249
 Крайнюченко И.В. – 339
 Крылов Е.Н. – 53
 Кубатаев З.Ю. – 193
 Кудряшова А.Е. – 217
 Кузнецова О.М. – 191
 Курбанисмаилов В.С. – 159
 Курбатова Е.А. – 215
 Куркиев К.У. – 318
 Кустова Т.П. – 56, 215
 Лапыкина Е.А. – 62, 65
 Левина Е.В. – 265
 Лисихин Г.Л. – 215
 Магдалинова Н.А. – 50, 115
 Маглаев Д.З. – 82, 84, 86, 149
 Маглаева Х.Д. – 82
 Магомедбеков У.Г. – 44, 70, 92, 129, 136, 145, 151
 Магомедов А.Г. – 205, 212
 Магомедов К.Э. – 200, 228
 Магомедов Н.Н. – 129
 Магомедова А.О. – 70
 Магомедова В.С. – 200
 Магомедова З.М. – 308, 378
 Магомедова М.А. – 308
 Магомедова С.Р. – 40
 Магомедова У.Г-Г. – 302
 Максумова Д.Г. – 70
 Мараховская М.Л. – 265
 Меджидов А.К. – 257
 Мехтиханов С.Д. – 308, 315
 Мирзаева Х.А. – 232, 312
 Мурзаева А.Н. – 381
 Мурлиева Ж.Х. – 126, 140
 Муртазаева А.З. – 284
 Муртазалиева М.К. – 205, 212
 Муртузалиева А.А. – 209
 Мусагалиева Г.Б. – 117, 226, 246
 Мусаев А.М. – 328
 Мутузова М.Х. – 168
 Нагиев Э.Р. – 232
 Нажмудинов А.М. – 184
 Назиев Дж.Я. – 177
 Налибиева Д. – 288
 Насрулаев Н.Д. – 129, 136
 Омаров З.М. – 126, 193
 Омаров О.А. – 159
 Омарова М.А. – 84, 353
 Омарова С.М. – 151
 Османов Т.Р. – 257
 Османов Х.А. – 205, 212
 Офицерова Н.В. – 169
 Очередко Ю.А. – 197
 Палчаев Д.К. – 140, 142
 Пиняскин В.В. – 92
 Попов В.П. – 339
 Пугачева Т.М. – 175
 Рабаданов К.Ш. – 188, 193
 Рабаданов М.Х. – 5, 129, 136, 140, 142
 Рагимханов Г.Б. – 159
 Раджабов Г.К. – 328
 Рамазанов А.Ш. – 40, 238
 Рамазанова К.И. – 89, 226
 Рамазанова П.А. – 109
 Рамазанова Р.С. – 293
 Редчук А.С. – 265
 Ризаханов Р.Н. – 140
 Савина В.И. – 169
 Садомирцева О.С. – 77, 249, 342
 Садыков Н.М. – 355
 Саидов М.Б. – 281
 Саидова С.К. – 145
 Сириева Я.Н. – 173
 Соколова Н.А. – 140
 Солтамурадов Г.Д. – 168, 191
 Сулейманов С.И. – 70
 Сютова Е.А. – 120
 Таланов В.М. – 335
 Таланова И.О. – 276
 Талыбов М.А. – 269
 Тагаева С.Д. – 228, 200
 Темейчук А.В. – 157
 Трушников А.М. – 265
 Умерова Д.Р. – 77
 Утюбаева Н.В. – 217, 220, 223
 Федорова И.В. – 226
 Хабиева Н.А. – 318
 Хадашева З.С. – 191
 Халилов Р.А. – 296
 Халиулина Н.М. – 342
 Хамидов М.М. – 129, 136
 Ханова Х.Т. – 235
 Хасанов И.И. – 345, 348, 351, 361, 364, 366
 Хасанова Р.И. – 345, 348, 351, 361, 364, 366
 Хашафа А.Д.Х. – 142
 Хибиев Х.С. – 67, 109
 Хизриева И.Х. – 263
 Хизриева С.И. – 299
 Хлебцова Е.Б. – 324
 Царькова А.И. – 276
 Чальшев С.А. – 251
 Шабанов О.М. – 70
 Шакирова В.В. – 77, 249
 Шапиев Б.И. – 308
 Шапиев И.М. – 5
 Шахабудинов А.Ш. – 235, 254
 Шахбанов Ш.К. – 109
 Шахвердиев А.Н. – 177
 Шихамирова З.М. – 284, 288
 Шихрагимова Ш.М. – 332
 Шпилевая К.Е. – 59
 Штанчаева М.Г. – 44
 Щейхова Р.Г. – 281
 Элимханов Д.З. – 112
 Эмиров М.Р. – 126
 Юнусова Ф.М. – 312, 332
 Юсупов А.М. – 44
 Юсуфов А.Г. – 278

Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты
химической науки и образования. Материалы Российской
научно-практической конференции с международным
участием

Подписано в печать 05.12.2016. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Уч.-изд. л. 31

Тираж 100 экз. Заказ № 152

Издательство ДГУ
г. Махачкала, ул. М. Ярагского, 59^е