

**ҚАРАҒАНДЫ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

ВЕСТНИК

**КАРАГАНДИНСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА**

ISSN 0142-0843

ХИМИЯ сериясы
№ 2(74)/2014
Серия **ХИМИЯ**

Сәуір–мамыр–маусым
30 маусым 2014 ж.
1996 жылдан бастап шығады
Жылына 4 рет шығады
Апрель–май–июнь
30 июня 2014 г.
Издается с 1996 года
Выходит 4 раза в год

Собственник РГП **Қарагандинский государственный университет
имени академика Е.А.Букетова**

Бас редакторы — Главный редактор

Е.К.КУБЕЕВ,

академик МАН ВШ, д-р юрид. наук, профессор

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

Серияның редакция алқасы — Редакционная коллегия серии

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

Адрес редакции: 100028, г. Караганда, ул. Университетская, 28

Тел.: (7212) 77-03-69 (внутр. 1026); факс: (7212) 77-03-84.

E-mail: vestnick_kargu@ksu.kz. Сайт: <http://www.ksu.kz>

Редактор *Ж.Т.Нурмуханова*
Техн. редактор *В.В.Бутяйкин*

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

Басуға 27.06.2014 ж. кол койылды.
Пішімі 60×84 1/8.
Офсеттік қағазы.
Көлемі 10,37 б.т.
Таралымы 300 дана.
Бағасы келісім бойынша.
Тапсырыс № 59.

Подписано в печать 27.06.2014 г.
Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная.
Объем 10,37 п.л. Тираж 300 экз.
Цена договорная. Заказ № 59.

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

© Карагандинский государственный университет, 2014

Зарегистрирован Министерством культуры и информации Республики Казахстан.
Регистрационное свидетельство № 13110–Ж от 23.10.2012 г.

МАЗМҰНЫ

ОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Мерхатұлы Н., Войтичек П., Әбеуова С.Б., Омарова А.Т., Искандеров А.Н. Эстафиатиннің азотқұрамды туындыларының синтезі және биологиялық белсенділігі 4

Салкеева Л.Қ., Тайшибекова Е.К., Шибайева А.Қ., Сугралина Л.М., Омашева А.В., Жортарова А.А., Салкеева А.Қ. Диаминдердің тетракарбон қышқылдарының эфирлерімен поликонденсация реакциясы негізінде жаңа полимерлер синтезі..... 9

Сәрсенбекова А.Ж., Жортарова Е.А., Бүркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Қажмұратова А.Т. Полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, полиэтиленгликольфталат және полипропиленгликольфталаттың сипаттамасы және молекулалық массалары..... 15

ФИЗИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Қасенова Н.Б., Ерқасов Р.Ш., Байсалова Ф.Ж. Мёссбауэр спектроскопия әдісімен төртядролы темір (II) комплекстерін зерттеу..... 21

Ягофарова А.Я., Досмагамбетова С.С., Таишенов А.К. Диффузиялық шағылысу спектроскопия арқылы мыс (II)-ні анықтау үшін сәулелену үлгілерінің жасалу әдістемесі..... 27

Әмерханова Ш.К., Александров В.Д. Органикалық қышқылдар және олардың СЖЭ мен композиттерінің жылушоғырландырғыш қасиеттерінің бағалануы..... 33

Әмерханова Ш.К., Шауенова Д.М. Фосфорқұрамды коллекторлар қолданылған Жезқазған кен орнындағы полиметалды кендерінің флотациялануын зерттеу 38

Әмерханова Ш.К., Жаслан Р.К., Уәли А.С. Ағаш негізіндегі көміртекті сорбенттегі қорғасын (II) мен кадмий (II)-ге қатысты сорбцияның ерекшеліктері..... 43

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ХИМИЯ

Ерқасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Колтек А., Байсалова Ф.Ж., Абдуллина Г.Г., Оразбаева Р. 25 °С кезіндегі марганец хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі 48

Көкібасова Г.Т., Мұхамәдиев Е.К., Рахимбекова К.Т. Химияны оқытуда модульдік технологияны қолдану..... 56

СОДЕРЖАНИЕ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Merkhatuly N., Vojtišek P., Abeuova S.B., Omarova A.T., Iskanderov A.N. Synthesis and biological activity of nitrogen-containing derivatives of estafiatin 4

Salkeeva L.K., Taishibekova Ye.K., Shibayeva A.K., Sugralina L.M., Omasheva A.V., Zhortarova A.A., Salkeeva A.K. Synthesis of novel polymers on the basis of polycondensation of diamines with esters of tetracarboxylic acid..... 9

Sarsenbekova A.Zh., Zhortarova E.A., Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Kazhmuratova A.T. Molecular masses and characteristics of polyethyleneglycolmaleate, polypropyleneglycolmaleate, polyethyleneglycolphthalate, polypropyleneglycolphthalate..... 15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Kassenova N.B., Yerkassov R.Sh., Baisalova G.Zh. Investigation tetranuclear complexes of iron (II) by Mössbauer spectroscopy 21

Ягофарова А.Я., Досмагамбетова С.С., Таишенов А.К. Методика приготовления образцов-излучателей для определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения 27

Amerkhanova Sh.K., Alexandrov V.D. Evaluation of heat-accumulating properties of organic acids and their composites with REE 33

Amerkhanova Sh.K., Shauyenoova D.M. Study of polymetallic Zhezkazgan deposit ore's flotation using phosphorus collectors 38

Amerkhanova Sh.K., Zhaslan R.K., Uali A.S. Features of sorption of lead (II) and cadmium (II) on carbon sorbent of wood nature 43

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ерқасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Колтек А., Байсалова Г.Ж., Абдуллина Г.Г., Оразбаева Р. Растворимость в системе хлорид марганца – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °С..... 48

Kokibasova G.T., Mukhamadiyev Ye.K., Rahimbekova K.T. Module teaching technology in studying chemistry 56

| | | | |
|---|----|--|----|
| <i>Көкібасова Г.Т., Шibaева С.Р., Жүнісова М.С., Жұмағұлова К.С.</i> Химия сабақтарында оқушылардың білім танымдылығын арттыру мақсатында контекстілік есептерді қолдану | 61 | <i>Кокибасова Г.Т., Шibaева С.Р., Жунусова М.С., Жұмағұлова К.С.</i> Контекстные задачи как средство мотивации учебно-познавательной деятельности учащихся на уроках химии.. | 61 |
| <i>Рахимберлинова Ж.Б., Кездікбаева Ә.Т., Мустафина Г.А., Мехтiev А.Д.</i> Әр түрлі дәрежеде тотыққан көмірлерді электрохимиялық жүйеде хлорлау | 68 | <i>Rahimberlinova Zh.B., Kездikbayeva A.T., Mustafina G.A., Mehtiev A.D.</i> Chloration of coals of different oxygenation degree in an electrolytic system..... | 68 |
| ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯ ЖӘНЕ ЭКОЛОГИЯ | | ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ЭКОЛОГИЯ | |
| <i>Жайлаубаева Ш.Е., Исбулатов С.Х., Артықова Д.М-К., Мұсабеков Қ.Б.</i> Беттік активтік заттар көмегімен керамикалық массаның деформациялық қасиеттерін басқару принциптерін жетілдіру | 74 | <i>Жайлаубаева Ш.Е., Исбулатов С.Х., Артықова Д.М-К., Мусабekов К.Б.</i> Разработка принципов управления деформационными свойствами керамических масс с помощью поверхностно-активных веществ..... | 74 |
| АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР..... | 82 | СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ..... | 82 |

UDC 547.314

N.Merkhatuly¹, P.Vojtišek², S.B.Abeuova¹, A.T.Omarova¹, A.N.Iskanderov¹

¹Ye.A.Buketov Karaganda State University;

²Charles University, Prague, Czech Republic

(E-mail: merhatuly@ya.ru)

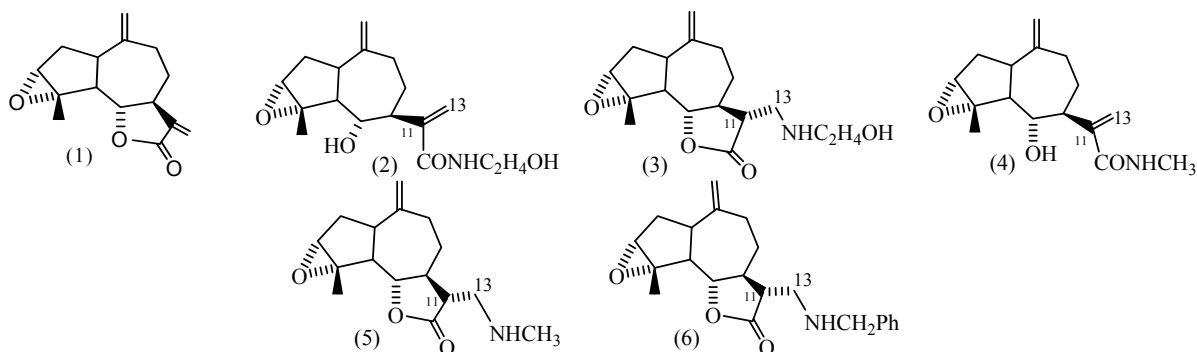
Synthesis and biological activity of nitrogen-containing derivatives of estafiatin

The reactions of guaianolide of estafiatin with various amines were investigated. It was shown that the aminolysis reactions of γ -lactone ring of estafiatin or reactions of Michael-type conjugate addition or tandem conversions of Michael and Knoevenagel-type were carried out depending on the nature of amines. The regularity of proceeding of estafiatin reactions with secondary aliphatic and aliphatic-aromatic amines was detected. It lies in the fact that the reactions proceed exclusively by Michael reaction and they are completely regio- and stereoselective. It was revealed that synthetic nitrogen-containing derivatives of estafiatin had antibacterial and antioxidant activity.

Key words: guaianolide, estafiatin, aminolysis, aliphatic amines, Michael reaction, tandem reaction, antibacterial and antioxidant activity.

Estafiatin (1), a guaiane sesquiterpene γ -lactone (guaianolide), induces interest for study of nucleophilic addition reactions of amines and synthesis of new potentially biologically active nitrogen-containing derivatives [1–3].

In this article the reactions of estafiatin (1) with various aliphatic and aliphatic-aromatic amines were investigated. Interaction of estafiatin (1) with primary amines as monoethanolamine, methylamine in ethanol medium at temperature 25–30 °C leads to the formation of products of the aminolysis reaction of γ -lactone ring — hydroxy amides (2) (65 % yield) and (4) (53 % yield), respectively and of products of the Michael-type conjugated addition — adducts (3) (20 % yield) and (5) (30 % yield), respectively. The reaction of estafiatin (1) with benzylamine leads only to Michael adduct (6) with 96 % quantitative yield. ¹H-NMR spectrum data of obtained compounds are shown in Table 1.



Joining of primary aliphatic amines by Michael-type occurs stereoselectively and leads to the formation of stereoisomers with α -oriented C-13 carbon atom.

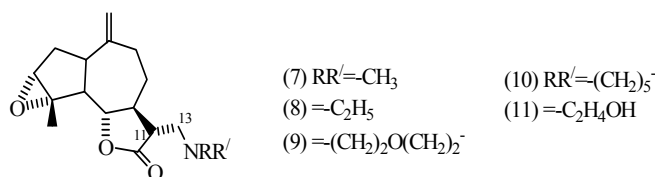
Table 1

¹H-NMR spectrum data

| Protons | Compounds | | | | | |
|---------------|-----------------------|---|--|--|--|---|
| | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) |
| Me-4 | 1,53 singlet | 1,56 singlet | 1,50 singlet | 1,53 singlet | 1,56 singlet | 1,53 singlet |
| H-3 | 3,28 broad singlet | 3,28 broad singlet | 3,75 broad singlet | 2,84 broad singlet | 2,90 broad singlet | 2,84 broad singlet |
| H-6 | 4,01 quintet (10,5;9) | 4,0 triplet (10) | 3,95 triplet (10) | 3,34 triplet (10) | 3,18 triplet (10) | 3,03 broad triplet (9) |
| H-13a | 5,42 doublet (3,5) | 5,40 doublet (2,5) | 2,67 multiplet | 5,41 doublet (3) | 2,50 doublet (3) | 2,53 multiplet |
| H-13b | 6,12 doublet (3,5) | 6,1 doublet (2,5) | 2,67 multiplet | 6,21 doublet (3) | 2,50 multiplet | 2,53 multiplet |
| H-14a | 4,78 broad singlet | 4,78 broad singlet | 4,75 broad singlet | 4,53 broad singlet | 4,56 broad singlet | 4,50 broad singlet |
| H-14b | 4,78 broad singlet | 4,90 broad singlet | 4,82 broad doublet | 4,45 broad singlet | 4,64 broad singlet | 4,56 broad singlet |
| Other protons | – | CONH(CH ₂) ₂ O H; 2,14 broad triplet (1H), (7,5) 2,17 broad singlet (4H) | HN(CH ₂) ₂ H 3,50 broad singlet (1H), 2,10 broad singlet (4H) | CONH CH ₃ ; 2,52 broad singlet (1H), 1,84 singlet (3H) | HNCH ₃ ; 2,70 broad singlet (1H), 1,90 singlet (3H) | NCH ₂ Ph -3,43 singlet (1H), 7,09 broad singlet (5H) |

By analogy with primary amines we expected the competing attack by benzylamine to occur with the assistance of more reactive carbonyl group of estafiatin (1). However only a product of conjugate addition was obtained. It's the adduct (6) with 96 % quantitative yield. In this case, the Michael reaction completely occurs regio- and stereoselectively, giving the product (6) with α -oriented C-13-atom.

Considering that secondary aliphatic amines are the most basic and more reactive nucleophilic reagents than the primary we expected the regioselective addition to the carbonyl group of estafiatin to occur with the formation of products of aminolysis. However, the reactions of estafiatin (1) with diethanolamine, diethanolamine, diethylamine, piperidine and morpholine in ethanol medium at temperature 25–30 °C occur with the assistance of activated double bond C₁₁–C₁₃ (Michael reaction) and lead to aminoadducts (7–11) (85–95 % high yields) with α -oriented C-13-atom (¹H-NMR spectrum data are shown in Table 2).



Probably in reactions of estafiatin (1) with primary aliphatic-aromatic and secondary aliphatic amines, the regiospecific nucleophilic addition by Michael-type is also controlled by the nature of the amines, namely of hard and soft basic properties. So this regularity can be explained by the theory of HSAB. Obviously, these amines are boundary bases such as aniline, pyridine, etc. So, under these conditions, these amines like soft bases interact with soft electrophilic C13-carbon atom (1). They form only conjugate addition products.

The biological activity of the synthesized nitrogen-containing derivatives of estafiatin (1) was studied. It was found that morpholinamine (9) and benzylamine of estafiatin (6) had antibacterial activity against 16 strains of gram-positive bacteria (*Staphylococcus aureus*, *St. epidermidis* et al.), gram-negative bacteria (*Salmonella* spp., *Klebsiella* spp. et al.) and gram positive nonspore-forming anaerobic bacteria (*Propionibacterium* spp., *Eubacterium* spp.) and coccus (*Reptococcus* spp.) and also had fungicidal action against fungal strains of the genus *Candida albicans* and *Mucor*.

Furthermore, it was found that amino adducts (6), (9) and (10) had antioxidant activity. The relationship between their structure and biological activity was identified (Table 3).

¹H-NMR spectrum data

| Protons | Compounds | | | | | |
|---------------|-----------------------|---|--|--|--|---|
| | (1) | (7) | (8) | (9) | (10) | (11) |
| Me-4 | 1,53 singlet | 1,56 singlet | 1,56 singlet | 1,59 singlet | 1,56 singlet | 1,20 doublet |
| H-3 | 3,28 broad singlet | 2,09 broad singlet | 3,31 broad singlet | 2,89 broad singlet | 2,87 broad singlet | – |
| H-6 | 4,01 quintet (10,5;9) | 3,12 triplet (10) | 4,0 broad triplet (10) | 3,12 triplet (10) | 3,12 triplet (10) | 3,18 triplet (10) |
| H-13a | 5,42 doublet (3,5) | 2,37 doublet of doublets (8;9) | 2,43 multiplet | 2,01 multiplet | 2,50 broad doublet (2,5) | 3,87 broad singlet |
| H-13b | 6,12 doublet (3,5) | 2,65 doublet of doublets (8;9) | 2,43 multiplet | 2,01 multiplet | 2,65 broad doublet (2,5) | 3,87 broad singlet |
| H-14a | 4,78 broad singlet | 4,53 doublet (3) | 4,87 broad singlet | 4,39 doublet (2,5) | 4,53 doublet (2,5) | 4,65 doublet (2,5) |
| H-14b | 4,78 broad singlet | 4,53 doublet (3) | 4,87 broad singlet | 4,39 doublet (2,5) | 4,53 doublet (2,5) | 4,65 doublet (2,5) |
| Other protons | – | N(CH ₃) ₂ ; 1,89 singlet (6H), | N(CH ₂ CH ₂) ₂ ; 2,18 multiplet (4H), 0,93 triplet (6H, 9) | N(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ ; 3,37 broad triplet (8H, 4) | –N(CH ₂) ₅ ; 2,78 broad singlet (10H) | N(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ ; –3,51 broad singlet (4H) |

Table 3

**Antioxidant activity of estafiatin (1) and its derivatives
(parameters of initiated chemiluminescence of lipids in the presence of synthesized compounds)**

| N/N | Code and the number of compounds | H | τ | tg α | H, arbitrary units |
|-----|----------------------------------|---------------------------|---------------|-----------|--------------------|
| 1 | T-1 (1) | 2,11±0,08 arbitrary units | 2,9±0,14 min | 3,2±0,19 | 7,6±0,61 |
| 2 | T-M (9) | 5,5±0,5 arbitrary units | 1,57±0,07 min | 7,0±0,28 | 32,5±2,15 |
| 3 | T-P (10) | 5,75±0,6 arbitrary units | 1,8±0,09 min | 4,5±0,29 | 16,25±1,5 |
| 4 | T-BA (6) | 5,41±0,4 arbitrary units | 1,7±0,11 min | 5,6±0,22 | 17,5±1,4 |
| 5 | Ionol | 2,17±0,13 arbitrary units | 7,64±0,15 min | 2,69±0,13 | 6,34±0,51 |
| 6 | Control | 2,6±0,1 arbitrary units | 2,0±0,09 min | 3,5±0,29 | 7,1±0,55 |

For example, benzylamine (6), morpholine (9) and piperidine (10) lose the antioxidant activity of the estafiatin (1). The value of the latent period is decreased by 1.6 times or greater at transition from estafiatin (1) to its three derivatives (6), (9) and (10). It is explained by the absence of mobile hydrogen atoms of exomethylene group of γ-lactone ring (1) inhibiting free radical oxidation (FRO). Adequate change of parameters of initiated chemiluminescence of lipids was found for all mentioned derivatives of estafiatin. Derivative of morpholine (9) has an obvious pro-oxidant effect.

Thus, synthesized biologically active nitrogen-containing derivatives of guaianolide of estafiatin (1) are interesting for investigating their pharmacological activity and creating effective new drugs.

References

- 1 Haimaya K., Inayama S. Structure activity relationships of pseudoquaianolides isolated from *Gaillardia pulchella* and their derivatives // *Heterocycles*. — 1990. — Vol. 30, № 2. — P. 993–1008.
- 2 Талжанов Н.А., Атажанова Г.А., Адекенов С.М. Диеноновые гваянолиды: выделение из растений, особенности строения молекул и синтеза на их основе // *Хим. журнал Казахстана*. — 2005. — № 3. — С. 97–125.
- 3 Adekenov S.M. Synthesis of new derivatives of natural guaianolides // *Chemistry of Natural Compounds*. — 2013. — Vol. 48. — P. 988–995.

Н.Мерхатулы, П.Войтичек, С.Б.Абеуова, А.Т.Омарова, А.Н.Искандеров

Эстафиатиннің азотқұрамды туындыларының синтезі және биологиялық белсенділігі

Гваянолид эстафиатиннің әр түрлі аминдермен реакциялары зерттелді. Аминдердің табиғатына байланысты эстафиатиннің γ -лактонды циклінің аминлиз реакциясы, немесе Михаэль типі бойынша қосарланған қосылу реакциялары, немесе Михаэль және Кневенагель типтері бойынша тандемді реакциялары жүретіні көрсетілді. Эстафиатиннің екіншілік аминдермен және майлы ароматты аминдермен реакциялары Михаэль типі бойынша жүретіні мен бұл реакциялардың регио- және стереоселективті екені дәлелденді. Эстафиатиннің синтезделіп алынған азотқұрамды туындылары антиоксидантты және микробқа қарсы белсенділік көрсететіні анықталды.

Н.Мерхатулы, П.Войтичек, С.Б.Абеуова, А.Т.Омарова, А.Н.Искандеров

Синтез и биологическая активность азотсодержащих производных эстафиатина

Изучены реакции гваянолида эстафиатина с различными аминами. Показано, что, в зависимости от природы аминов осуществляются либо реакции аминлиза γ -лактонного цикла эстафиатина, либо реакции сопряженного присоединения по типу Михаэля, либо тандемные превращения по типу Михаэля и Кневенагеля. Выявлена закономерность протекания реакций эстафиатина с вторичными алифатическими и жирноароматическими аминами, заключающаяся в том, что они реализуются исключительно по реакции Михаэля и являются полностью регио- и стереоселективными. Установлено, что ряд синтезированных азотсодержащих производных эстафиатина обладает антиоксидантной и противомикробной активностью.

References

- 1 Haimaya K., Inayama S. *Heterocycles*, 1990, 30, 2, p. 993–1008.
- 2 Talzhanov N.A., Atazhanova G.A., Adekenov S.M. *Chem. Journal of Kazakhstan*, 2005, 3, p. 97–125.
- 3 Adekenov S.M. *Chemistry of Natural Compounds*, 2013, 48, p. 988–995.

Information about authors

Merkhatuly Nurlan — Head of Inorganic and Technical Chemistry Department, Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Vojtíšek Pavel — RNDr., CSc, Ass. Professor of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic.

Abeuova Saltanat B. — PhD student, Inorganic and Technical Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Omarova Arailym Turssunovna — Teacher of Inorganic and Technical Chemistry Department, Master of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.

Iskanderov Amantai Nurbaevich — Engineer of laboratory of Natural Compounds Chemistry, Inorganic and Technical chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Сведения об авторах

Мерхатулы Нурлан — профессор кафедры неорганической и технической химии д.х.н., Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Войтичек Павел — ассоциированный профессор кафедры неорганической химии, Карлов Университет в Праге, Чехия.

Абеуова Салтанат Б. — PhD студент кафедры неорганической и технической химии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Омарова Арайлым Турсыновна — преподаватель кафедры неорганической и технической химии магистр химических наук, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Искандеров Амантай Нурбаевич — инженер лаборатории химии природных соединений, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

L.K.Salkeeva¹, Ye.K.Taishibekova¹, A.K.Shibayeva¹, L.M.Sugralina¹,
A.B.Omasheva¹, A.A.Zhortarova¹, A.K.Salkeeva²

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Karaganda State Technical University*

(E-mail: lsalkeeva@mail.ru)

Synthesis of novel polymers on the basis of polycondensation of diamines with esters of tetracarboxylic acid

Polymerization of heterocyclic monomers is known to lead to the formation of polymers possessing complex of predictable practically useful properties, in particular, thermoplastic and heat-resistant ones. As object of research we used heterocyclic polyamide synthesized by polycondensation of ethyl ester of ethylenetetracarboxylic acid with polyfunctional diamine. For our research the method of low-temperature polycondensation which began to be applied recently was the most suitable method for obtaining polyamides. The advantage of this method is reducing the duration of the polycondensation and the possibility of obtaining products of high molar mass. Low-temperature polycondensation process is also used for obtaining unstable at the melting point polyamides with aromatic nuclei.

Key words: heterocyclic monomers, polycondensation, polyamides, thiazoles, tetracarboxylic acids, polyfunctional diamine.

Despite the impressive progress made in the synthesis of polymers with specific properties a search of new ways of polycondensation, establishing principles of macromolecular design, development of new advanced polymer materials, and in-depth study of their properties is still remained of current interest. Advances in the technology of aromatic polycondensation polymers were reflected in industrial (or semi industrial) manufacture of plastics, fibers and films on their basis, which are widely used in various fields of human activities [1–3].

Each stage of the addition reaction does not depend on previous ones and does not affect the probability of subsequent similar acts of addition. The reactivity of the functional groups is actually independent of the number of units in the polymer homologue. Multifunctional products can only participate in the polycondensation reaction leading to the obtaining of high molar mass polymers. So we mean only those functional groups that under chosen conditions may interact with each other. Presence of two or more functional groups in the starting compound is the necessary condition for the polycondensation reaction.

Linear polymer is known to be formed of bifunctional compounds polycondensation in the absence of by-side reaction. If the starting monomers contain three or more functional groups capable of reacting with each other the number of functional groups in the macromolecule increases with each act of addition, so branched polymer can be formed. Cross-linked polymers are formed at further interaction of branched macromolecules.

Another necessary requirement for the polycondensation reaction is the absence of competing processes leading to decreasing the number of functional groups.

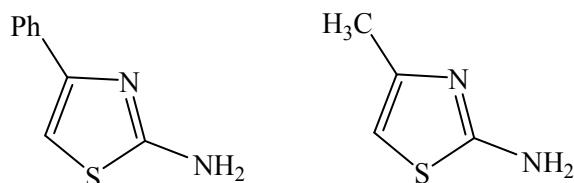
Depending on the stability of the newly forming in polymer functional groups relative to in reaction products of low molar mass and polycondensation conditions the process may be an equilibrium (reversible) and non-equilibrium (irreversible). In those cases where the newly created functional groups can interact with the low-molar-mass reaction product polycondensation is reversible and the equilibrium constant for each act of addition is defined by reaction conditions, and activation energy of the reverse process.

When proceeding polycondensation practically there is no monomer in the reaction medium already at the initial stages, and macromolecular growth occurs as a result of interaction of dimers, trimers, and then oligomers and high molar mass compounds. It was experimentally found that the reactivity of the terminal functional group does not decrease with increasing length of the macromolecules. Thus for the whole process the growth rate constant remains unchanged as well as the activation energy of each stage.

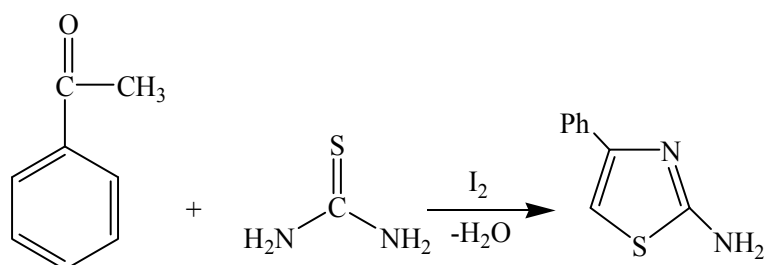
Step-growth polymerization is widely used both in industrial and laboratory synthesis of polymers as well as addition polymerization. Polycondensations were carried out in solid phase, in melt, in solution, in emulsion, on interface, in matrices.

For obtaining high-molar-mass polymers it is necessary to keep equimolar ratio of the reactants, to prevent side reactions of functional groups, polymer thermodestruction, but in the case of equilibrium processes low-molar-mass products must be fully removed from the reaction zone.

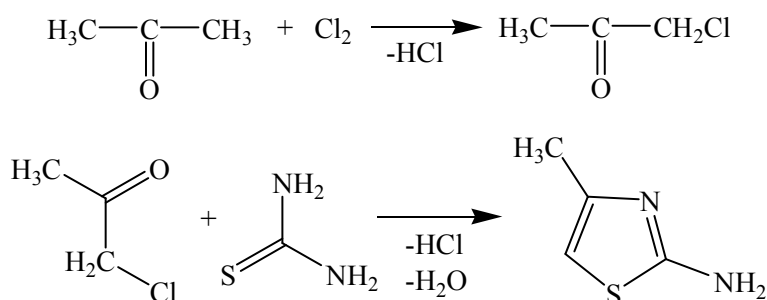
As initial compounds for the synthesis of the starting diamines containing a thiazole moiety, we used 2-amino-4-phenylthiazole (I) and 2-amino-4-methylthiazole (II) synthesized according to Hantzsch reaction scheme which are further successfully condensed with a benzaldehyde in the presence of hydrochloric acid according to the known scheme [4, 5]. Substituents at 4-position do not affect the reaction route and condensation takes place onto the 5-position.



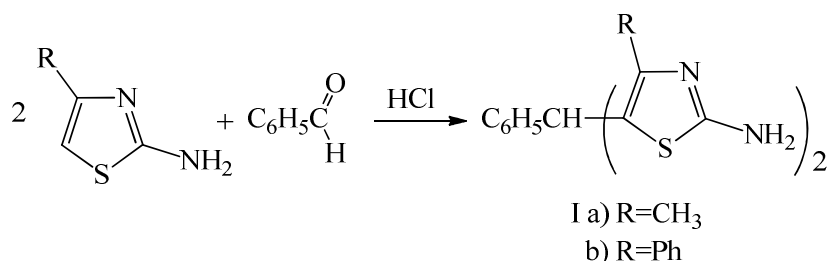
These compounds were obtained by Hantzsch synthesis which is interaction of α -(ketone halides) of aldehydes with thioamides. 2-Amino-4-phenylthiazole was synthesized by interaction of acetophenone with thiourea in the iodine presence.



2-Amino-4-methylthiazole was obtained from chloroacetone and thiourea. For this reaction chloroacetone was previously synthesized by chlorination of acetone according [6].



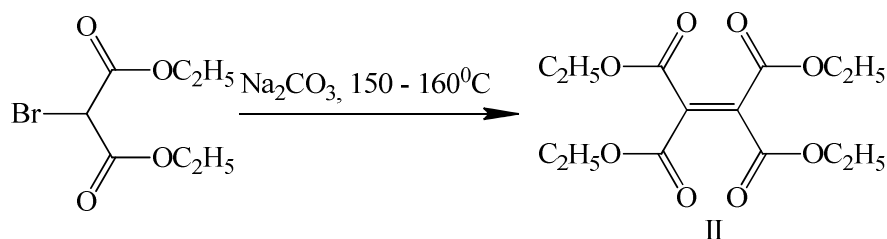
The presence of sulfur in aromatic cycle is equivalent to $-\text{CH}:\text{CH}-$ group that is well illustrated by the close similarity of physical and chemical properties between benzene and thiophenes, or thiazoles and pyridines. The amino group of 2-aminothiazole in the para-position relative to the position 5.



Couple of decades ago tetracarboxylic acids did not find practical application, although a significant number of them have been isolated from the products of oxidation of organic compounds or at identification of diene systems according to Diels–Alder reaction. However, the situation was changed dramatically when it was found that the tetracarboxylic acids and their functional derivatives may be used as starting compounds for the synthesis of thermostable polymers (polyimides), plasticizers, and antioxidants, as hardeners of epoxy resins, etc.

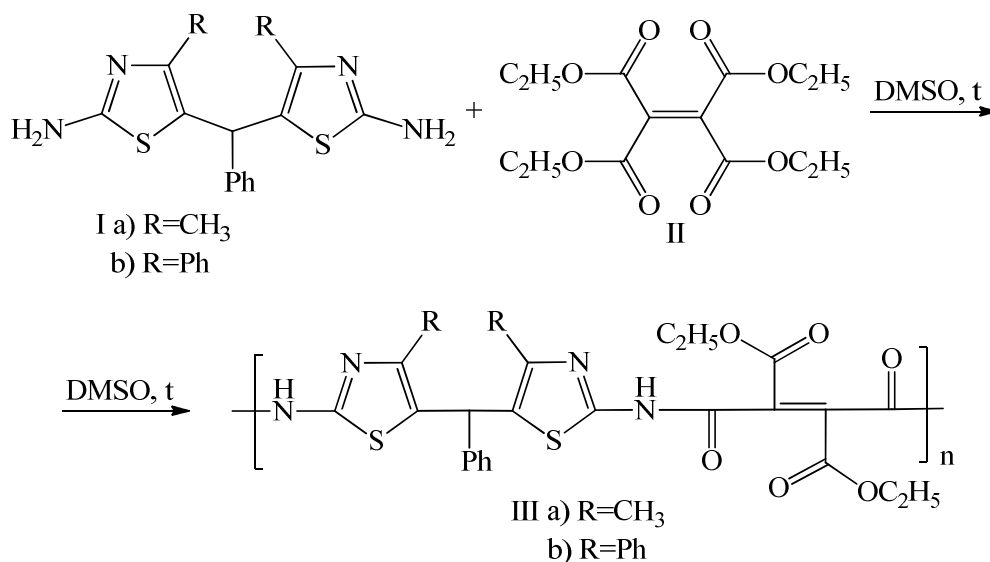
There are the many methods for the synthesis of carboxylic acids but for the preparation of compounds of our interest the following ones such as oxidation of organic compounds, cycloaddition reactions, condensation of dicarboxylic acids and their derivatives and syntheses with malonic ester can be used.

Ethyl ester of ethylenetetracarboxylic acid (II) obtained by heating bromomalonic ester with anhydrous sodium carbonate was chosen as one of the monomers for the polycondensation.



Interest for aromatic dicarboxylic acid chlorides as monomers for the synthesis of condensation polymers is due to the high reactivity in the energy interaction at low temperatures with compounds having active hydrogen atoms (alcohols and amines) in the presence of a proton acceptor. The usual way of carrying out this process called interfacial condensation is based on Shotten–Bauman classic acylation reaction of amines and alcohols and Hinsberg's separation of amines. The reaction occurs at the interface of the solution of dicarboxylic acid chloride in organic solvent and an aqueous solution of a diamine or diol.

The polycondensation of compounds Ia and Ib with the compound II was carried out by high-temperature polycondensation in DMSO according to the scheme:



The IR spectra of the obtained compounds have bands typical for NH- group: (ν , cm^{-1}) 3445 for IIIa; 3438 for IIIb. This indicates the presence of substituent at aminogroup.

Solubility of IIIa, b polyamides was checked in dimethylformamide, dimethylsulfoxide, tetrahydrofuran, concentrated sulfuric acid. These polymers are insoluble in common organic solvents. All polyamides are readily soluble in aprotic polar solvents.

Intrinsic viscosity of IIIa, b polyamides is determined by means of Ubbelohde viscometer at 25°C using a solution of the polymer in DMFA. The intrinsic viscosity is determined by the formula (1):

$$[\eta] = \frac{2.3}{C} \log \frac{n}{n_0}, \quad (1)$$

where C is concentration of solution 0.5 g/100 ml; n/n_0 is relative viscosity.

Low intrinsic viscosity values polyamides IIIa, b are due to the fact that they are obtained by high temperature polycondensation. In addition, it may be connected with the low reactivity of ethyl ester of ethylenetetra-carboxylic acid, and possible partial decomposition of this compound when exposed to heating.

Experimental part

IR spectra of compounds synthesized were recorded on a spectrometer «Nicolet Avatar-360» using KBr tablets (measurement error is 0.2 cm⁻¹).

Reactions routes and compounds individuality were monitored by TLC on standard plates «Silufol UV-254» in the system of benzene:ethanol = 6:1. Plates were detected with a UV lamp.

Synthesis of di(2-amino-4-methylthiazyl-5)phenylmethane. A mixture of 0.1 mol of 2-amino-4-methylthiazole and 10 ml of concentrated hydrochloric acid was heated up to 100 °C and poured dropwise 0.05 mol of benzaldehyde. The temperature was then raised to 150 °C and mixture was boiled for 4 h. After cooling the reaction mixture was dissolved in water and basified with ammonia solution until slightly alkaline reaction. The precipitate was filtered under a water pump vacuum, dried and reprecipitated from DMF with water. Product yield was 55 %. M_p is 180 °C. IR spectrum, ν , cm⁻¹: 3276 and 3446 (NH₂).

Synthesis of di(2-amino-4-phenylthiazyl-5)phenylmethane. A mixture of 0.1 mol of 2-amino-4-methylthiazole and 10 ml of concentrated hydrochloric acid was heated up to 100 °C and poured dropwise 0.05 mol of benzaldehyde. The temperature was then raised to 150 °C and mixture was boiled for 4 h. After cooling the reaction mixture was dissolved in water and basified with ammonia solution until slightly alkaline reaction. The precipitate was filtered under a water pump vacuum, dried and reprecipitated from DMF with water. Product yield was 75 %, M_p is 221 °C. IR spectrum, ν , cm⁻¹: 3240 and 3434 (NH₂).

Investigation of solubility of ethyl ester of ethylenetetra-carboxylic acid in ethanol. Yield of dried air colorless product which melts at 52.5–53.5 °C is 95–110 g (47–55 % of theoretical value). Distilling off the alcohol from the mother liquor, distilling residue in vacuum and recrystallization of solidified distillate can increase the product yield to 110–115 g (55–57 % of theoretical value).

Table

Solubility of ethyl ester of ethylenetetra-carboxylic acid in 100 ml of 95 % ethyl alcohol

| | | | |
|-------|----------|--------|------------|
| 2.0 g | at 0 °C | 16.0 g | at 30 °C |
| 2.5 g | at 11 °C | 19.0 g | at 31 °C |
| 1.0 g | at 16 °C | 28.0 g | at 33 °C |
| 8.0 g | at 23 °C | 35.0 g | at 34 °C |
| 9.7 g | at 26 °C | 61.0 g | at 36,5 °C |

Synthesis of polyamides IIIa, b. 1 mmol of the diamine and 1 mmol of ethyl ester of ethylenetetra-carboxylic acid were dissolved in dry DMSO and heated with rapid stirring for 10 hours. Then after cooling mixture was poured into 30 ml of distilled water, the precipitated polymer was filtered and dried. Yields of polyamides IIIa, b are 64 and 68 %, respectively. IR spectrum, ν , cm⁻¹: 3445 (NH) for IVa; 3438 (NH) for IIIb.

References

- 1 Соколов Л.Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. — М.: Химия, 1979. — С. 245–300.
- 2 Monticelli O., Russo S., Campagna R., Voit B. Preparation and characterization of blends based on polyamide 6 and hyperbranched aramids as palladium nanoparticle supports // Polymer. — 2005. — Vol. 46. — P. 3597–4606.
- 3 Коршак В.В. Катализ в реакциях поликонденсации // Успехи химии. — 1982. — Т. 51, № 12. — С. 2096–2109.
- 4 Turchi I.J., Dewar J.S. Progress in thiazole chemistry // Chem. Rev. — 1975. — Vol. 75, № 5. — P. 389.
- 5 Розенцвейг Г.Н., Розенцвейг И.Б., Левковская Г.Г., Мирскова А.Н. Синтез замещенных 4-(N-арилсульфонил)амино-тиазолов из N-(1-тиоацетиамидо-2,2-дихлор-2-фенилэтиларенсульфонамидов) // Журнал орг. хим. — 2003. — Т. 39, № 12. — С. 1875–1876.
- 6 Albertson N.F. Amination reaction in thiazoles derivatives // J. Am. Chem. Soc. — 1989. — Vol. 70, № 6. — P. 669.

Л.Қ.Сәлкеева, Е.К.Тайшибекова, А.Қ.Шибеева, Л.М.Сугралина,
А.В.Омашева, А.А.Жортарова, А.Қ.Сәлкеева

Диаминдердің тетракарбон қышқылдарының эфирлерімен поликонденсация реакциясы негізінде жаңа полимерлер синтезі

Гетероциклды мономерлер практикалық, соның ішінде жылуға төзімді және жылу пластикалық пайдалы болжамды қасиеттері бар, комплексті полимерлердің түзілуіне әкелетіні белгілі. Зерттеу нысанамыз ретінде этилентетракарбон қышқылының этил эфирінің полифункционалды диаминмен поликонденсациясымен синтездеп алынған гетероциклды полиамид қолданылды. Біздің зерттеулерге полиамидтерді алу үшін аса ыңғайлы әдіс ретінде төменгі температуралық поликонденсация әдісі таңдалды. Бұл әдістің ерекшелігі — поликонденсация ұзақтығының азаюы және жоғарғы молекулалық массамен заттар алу мүмкіндігінде. Сонымен қатар төменгі температуралық поликонденсация процесі балқу температурасы кезінде тұрақты емес ароматикалық ядроларымен полиамидтерді алу үшін пайдаланды.

Л.К.Салькеева, Е.К.Тайшибекова, А.К.Шибеева, Л.М.Сугралина,
А.В.Омашева, А.А.Жортарова, А.К.Салькеева

Синтез новых полимеров на основе реакции поликонденсации диаминов с эфирами тетракарбоновой кислоты

Известно, что гетероциклические мономеры приводят к образованию полимеров с комплексом прогнозируемых практически полезных свойств, в частности, термостойких и термопластичных. В качестве объекта исследования нами использован гетероциклический полиамид, синтезированный поликонденсацией этилового эфира этилентетракарбоновой кислоты с полифункциональным диамином. Наиболее подходящим методом получения полиамидов в ходе наших исследований оказался метод низкотемпературной поликонденсации, который начал применяться сравнительно недавно. Преимуществом этого метода является уменьшение длительности поликонденсации и возможность получения продуктов с высокой молекулярной массой. Процесс низкотемпературной поликонденсации также используют для получения нестабильных при температуре плавления полиамидов с ароматическими ядрами.

References

- 1 Sokolov L.B. *Fundamentals of polymer synthesis by polycondensation*, Moscow: Khimiya, 1979, 563 p.
- 2 Monticelli O., Russo S., Campagna R., Voit B. *Polymer*, 2005, 46, p. 3597–4606.
- 3 Korshak V.V. *Rus. Chem. Rev.*, 1982, 51, 12, p. 2096–2109.
- 4 Turchi I.J., Dewar J.S. *Chem. Rev.*, 1975, 75, 5, p. 389.
- 5 Rosenzweig G.N., Rosenzweig I.B., Levkovskaya G.G., Mirskova A.N. *J. Org. Chem.*, 2003, 39, 12, p. 1875–1876.
- 6 Albertson N.F. *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 70, 6, p. 669.

Information about authors

Salkeeva Lyazat Karishovna — Head of chair of organic chemistry and polymers, Professor, Doctor of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Taishibekova Yekaterina Karimovna — PhD doctorate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Shibayeva Aigerim Kairullaevna — Teacher of chair of organic chemistry and polymers, PhD in chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Sugralina Larissa Maratovna — Lecturer of chair of organic chemistry and polymers, Associated professor, Candidate of Chemical Sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Omasheva Aiman Valekanovna — Lecturer of chair of organic chemistry and polymers, Candidate of Chemical Sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Zhortarova Aigul Amanbekovna — Master Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Salkeeva Aizhan Karishovna — Lecturer of physics chair, Candidate of physical and mathematical sciences, Karaganda State Technical University.

Сведения об авторах

Салькеева Лязат Каришовна — заведующая кафедрой органической химии и полимеров доктор химических наук, профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Тайшибекова Екатерина Каримовна — PhD докторант, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Шибеева Айгерим Кайруллаевна — преподаватель кафедры органической химии и полимеров, PhD в химии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Сугралина Лариса Маратовна — доцент кафедры органической химии и полимеров кандидат химических наук, доцент, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Омашева Айман Валекановна — доцент кафедры органической химии и полимеров, кандидат химических наук, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Жоргарова Айгуль Аманбековна — магистрант, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Салькеева Айжан Каришовна — доцент кафедры физики кандидат физико-математических наук, Карагандинский государственный технический университет.

A.Zh.Sarsenbekova, E.A.Zhortarova, M.Zh.Burkeev, E.M.Tazhbaev, A.T.Kazhmuratova

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: chem_akmaral@mail.ru)*

Molecular masses and characteristics of polyethyleneglycolmaleate, polypropyleneglycolmaleate, polyethyleneglycolphthalate, polypropyleneglycolphthalate

The molecular masses and characteristics of such unsaturated polyester resins as polyethyleneglycolmaleate, polypropyleneglycolmaleate, polyethyleneglycolphthalate and polypropyleneglycolphthalate were studied. It was determined the weight average molecular weight and number average molecular weight of unsaturated polyester resins, and it was carried out the comparative analysis of the obtained data.

Key words: unsaturated polyester resin, number-average molecular weight, weight-average molecular weight.

Introduction

Molecular mass and polydispersity degree belong to the main characteristics of high-molecular compound, because of physical and chemical properties of polymers directly depend on the sizes of the molecules arranged by certain type [1]. Various methods are used for the experimental determination of the molecular weight of the polymers; some of them determine number-average meanings (osmometry, the method of terminal groups) and others — weight-average (light-scattering method) [2]. Therefore, the molecular weight meaning of the polymer determined by means of one or other method is the average value.

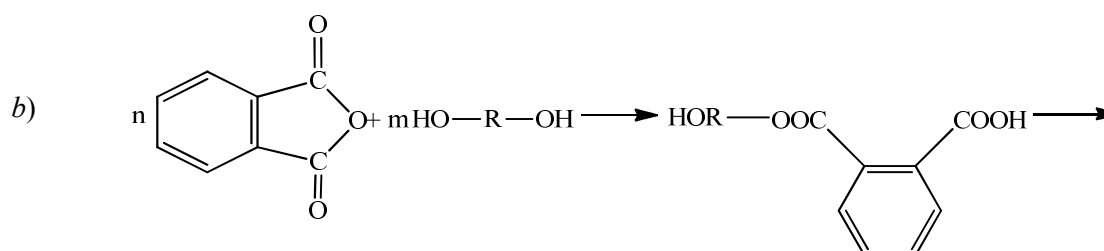
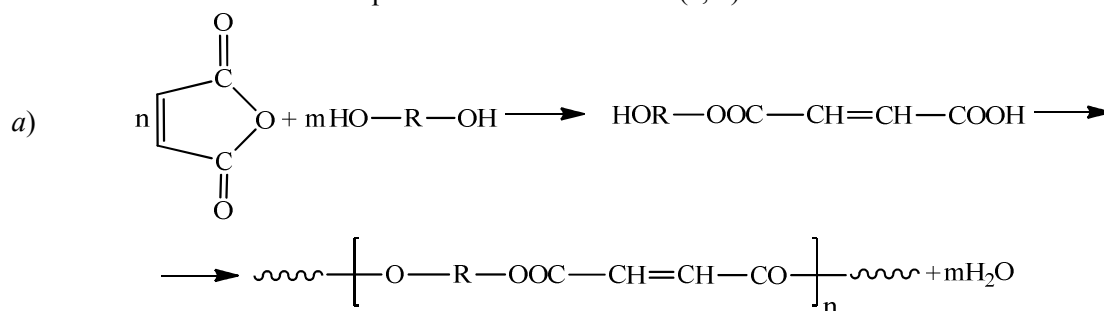
It was interesting to study average molecular mass of unsaturated polyester resins. Over the past few decades, unsaturated polyester resins are widely recognized as highly reliable products with chemical and temperature resistance combined and excellent mechanical properties [3]. The simplicity of the synthesis allows to suggest that scope of use of such polymer system will be expanded rapidly.

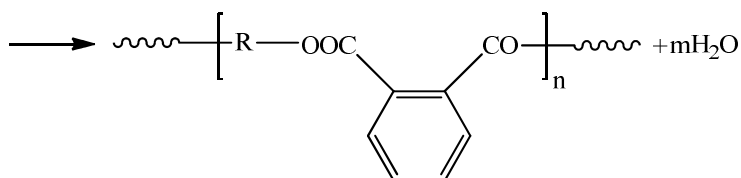
The following unsaturated polyester resins as (polyethyleneglycol) maleate, phthalate, (polypropylene-glycol) maleate, phthalate were chosen as the objects of the investigation.

Experimental part

Unsaturated polyester resins were produced by the polycondensation of glycols (ethylene glycol, propyleneglycol) with anhydrides of unsaturated dicarboxylic acids (toxic anhydride, phthalic anhydride) at the temperature of 413–433 K [4]. The monitoring of the reaction course was performed by acid number determining.

The course of reactions is represented on the schemes (a, b):





Indexes of acid and hydroxyl numbers of the samples were determined by the titrimetry [5]. Acid number ($A.N.$) was estimated according to the formula:

$$A.N. = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times 0,00561 \times 1000}{a}, \quad (1)$$

where 0,00561 — titer of 0,1 solution of KOH, g/ml.

Hydroxyl number ($H.N.$) was calculated according to the formula:

$$H.N. = \frac{(V_1 - V_2) \times f \times 0,028 \times 1000}{a}, \quad (2)$$

where 0,028 — titer of 0,5 solution of KOH, g/ml.

Yield mass calculation for the certain acid number $A_{A.N.}$ was determined according to the formula:

$$A_{A.N.} = \frac{A_0}{1 - \frac{A.N. \times M_{H_2O}}{M_{KOH} \times 1000}}, \quad (3)$$

where A_0 — yield mass for $A.N. = 0$

The number of unreacted carboxyl groups v_{COOH} was estimated according to the formula:

$$v_{COOH} = \frac{A.N. \times A_{A.N.}}{M_{KOH} \times 1000}.$$

Number-average molecular weight was calculated according to the formula:

$$\bar{M}_n = \frac{A_{A.N.}}{n_2 \times (K_M - 1)},$$

where K_M — constant of polycondensation, that was determined according to the formula:

$$K_M = \frac{n_1 + v_{COOH}}{n_2}.$$

Number-average molecular mass of polymers was determined by the light-scattering method [6, 7] in the nephelometer HACH 2100AN. Measurement was carried out according to the laboratory standards [8]. Molecular mass was determined according to the formula:

$$\frac{HC}{R_{\theta_i}} = \frac{1}{M_w} + \frac{2BC}{RT},$$

where H — optical constant, that is equal to

$$H = \frac{32\pi^3}{3} \frac{n_0^2}{N_A \lambda_0^4} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2,$$

where C — is the polymer concentration in the solution, g/100 ml; R_{θ_i} — is hyper intensity of light scattered at an angle 90° ; λ_0 is the wave length of applied light; N_A is Avogadro number; dn/dc — refractive index increment, that was measured in refractometer IRF-23.

Determinations of the main objects of the study are represented in this work with the list of numerical characteristics of results reproducibility.

Degree of polydispersity D_M was estimated according to the formula:

$$D_M = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n},$$

where \bar{M}_w — average molecular mass; \bar{M}_n — number-average molecular mass.

Results and discussion

The most important peculiarities of unsaturated polyester resins are their molecular mass meanings and molecular mass ratio, these properties determine practical usefulness of polymers [1].

The average meanings of molecular weight and molecular mass of unsaturated polyester resins were determined in this study; and it was carried out the comparative analysis of the data [2]. Some characteristics of unsaturated polyester resins are represented in Table 1.

Table 1

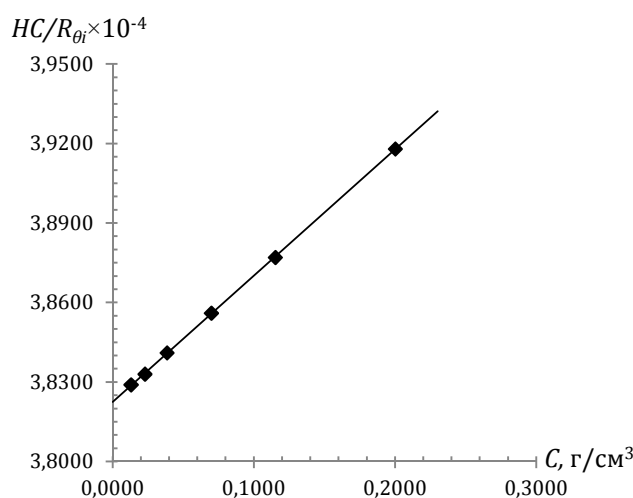
Indexes of acid and hydroxyl numbers of unsaturated polyester resins

| UPR | Index | | | | | | | | |
|--------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-----------|----------------|-------|----------|-------------------------|
| | $A.N.$, mg KOH/g | ν_{COOH} , mole | $H.N.$, mg KOH/g | ν_{OH} , mole | A_0 , g | $A_{A.N.}$, g | K_M | Water, g | \bar{M}_n , g/mole |
| p-EGPH | 15,07 | 0,08 | 29,07 | 0,23 | 371,37 | 373,18 | 1,11 | 23,37 | 2001,58 |
| p-EGM | 21,39 | 0,26 | 26,12 | 0,57 | 659,43 | 663,98 | 1,18 | 33,30 | 1881,25 |
| p-PGPH | 14,51 | 0,08 | 28,51 | 0,24 | 399,39 | 401,25 | 1,11 | 23,47 | 2112,57 |
| p-PGM | 20,19 | 0,25 | 26,19 | 0,58 | 726,07 | 730,81 | 1,17 | 30,83 | 1996,40 |

As it follows from the obtained data, the indexes of acid numbers of derived products reveal substantial decreasing of carboxyl groups at the reaction process (acid numbers are within limits of 15,05–20,20 mg KOH/g). Yield masses of unsaturated polyester resins for the certain acid number ($A_{A.N.}$) is larger than yield mass of unsaturated polyester resins when $A.N. = 0$ (A_0) to the amount of released water, consequently, reactivity ratio are $K_M > 1$. The number of unreacted carboxyl groups decreases, and the number of excessive carboxyl groups increases. $A.N.$ — acid numbers of the samples containing phthalic anhydride are slightly below, apparently, it is caused by the maximal interaction reaction rate of the phthalic acid anhydride with OH-group of alcohol, and this rate is preferable.

Number-average molecular weight determined according to by acid number (Table 1) is slightly higher for propylene polymers than for residues of the ethylene glycol; that is definitely due to a high-mobility of the hydroxyl groups.

In a continuation of the study, the weight-average molecular weight of polymers was determined by the using of light-scattering method. This method technically isn't difficult and it doesn't require preliminary plotting of calibration curve with using of polymer fractions with known molecular mass, therefore, that is absolute method [8]. Turbidity of polymers solutions was determined by the turbidity method at $\lambda=546$ nm. Obtained data were processed by mathematical statistics method, according to the equation (7) and (8); and then $\frac{HC}{R_{\theta i}} - f(C)$ plots were depicted (Fig. 1, 2).

Figure 1. Dependence $HC/R_{\theta i}$ on C for dilute solutions of p-PGPH in chloroform

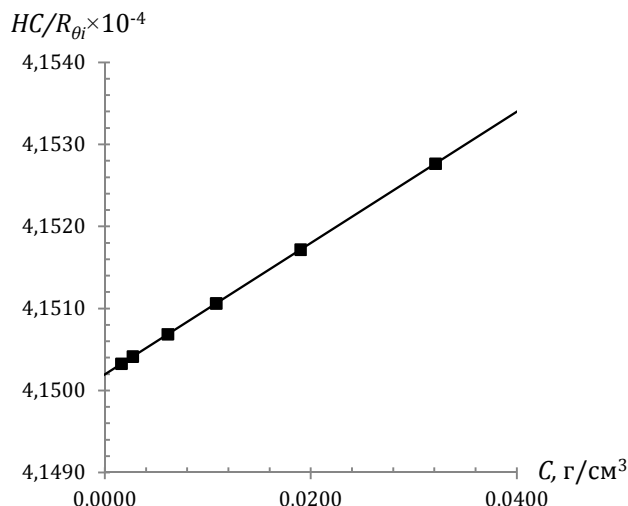


Figure 2. Dependence of HC/R_{θ_i} from C for dilute solutions of p-PGM in chloroform

Curves at the Figures 1, 2 are typical for dilute solutions of polymer. Data was determined by the extrapolation of $\frac{HC}{R_{\theta_i}}$ correlation from C to zero-concentration $C = 0$ of the polymer, according to the formula:

$$\left(\frac{HC}{R_{\theta_i}}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M}$$

Therefore, intercept on the Y-axis cut by envelope curve gives us the meanings that were estimated according to a formula (10), and this formula helps to determine mass-averaged molecular masses of polymers represented in the Table 2.

All experimentally obtained values were checked by metrological testing.

Table 2

Molecular characteristics of unsaturated polyester resins

| Object | $H \times 10^{-8}$ | $\left(\frac{HC}{R_{\theta_i}}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{M} \times 10^{-4}$ | \bar{M}_w |
|--------|--------------------|---|-------------|
| p-EGPH | 13,6380 | 3,9300 | 2544,53 |
| p-EGM | 6,7879 | 4,2400 | 2358,49 |
| p-PGPH | 5,0214 | 3,8250 | 2614,38 |
| p-PGM | 7,8168 | 4,1502 | 2408,48 |

The molecular weights and peculiarities of unsaturated polyester resins (UPR) determined by light scattering method and by terminal group analysis are represented at the Table 3.

Table 3

Molecular masses of UPR determined by light scattering and by terminal group analysis

| Object | \bar{M}_n , g/mole | \bar{M}_w , g/mole | D_M | Yield, % |
|--------|----------------------|----------------------|-------|----------|
| p-EGPH | 2001,58 | 2544,53 | 1,27 | 98,9 |
| p-EGM | 1881,25 | 2358,49 | 1,25 | 98,6 |
| p-PGPH | 2112,57 | 2614,38 | 1,24 | 98,2 |
| p-PGM | 1996,40 | 2408,48 | 1,21 | 98,1 |

Comparison of the results represented in Table 3 reveal that $\bar{M}_w > \bar{M}_n$, and this correlates well with the literature data. High D_M value indicates a high index of polymers polydispersity, and it will be reasonable to expect on polycondensation reactions.

Conclusions

Therefore, it was revealed that polymers with minor molecular masses and high degree of polydispersity were obtained in the polycondensation reaction of dicarboxylic acid anhydrides with glycols.

References

- 1 Шатеништейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А. и др. Определение молекулярных весов полимеров. — М.: Химия, 1964. — С. 250.
- 2 Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. — М.: Высш. шк., 1981. — С. 524.
- 3 Бениг Г.В. Ненасыщенные полиэфиры. — М.: Химия, 1968. — С. 226.
- 4 Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Мустафин Е.С., Фомин В.Н., Магзумова А.К. / Пат. 31799. Казахстан. 2008.
- 5 Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. — М.: Химия, 1972. — С. 119–127.
- 6 Сутягин В.М., Бондалетова Л.И. Химия и физика полимеров. — Томск: Изд-во ТПУ, 2005.
- 7 Лысенко Е.А., Ефимова А.А., Чернов И.В., Литманович Е.А. Методические разработки к практическим работам по растворам полимеров. — М.: МГУ им. Ломоносова, 2011. — С. 26.
- 8 Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. — М.: Изд. АН СССР, 1963. — С. 334.

А.Ж.Сәрсенбекова, Е.А.Жортарова, М.Ж.Буркеев, Е.М.Тажбаев, А.Т.Қажмұратова

Полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, полиэтиленгликольфталат және полипропиленгликольфталаттың сипаттамасы және молекулалық массалары

Полиэтиленгликольмалеинат, полипропиленгликольмалеинат, полиэтиленгликольфталат және полипропиленгликольфталат қанықпаған полиэфир шайырларының молекулалық сипаттамалары және массалары зерттелді. Қанықпаған полиэфир шайырларының массасы және салмағы бойынша молекулалық орташа мәні анықталып, алынған мәліметтерге салыстырмалы талдау жүргізілді.

А.Ж.Сарсенбекова, Е.А.Жортарова, М.Ж.Буркеев, Е.М.Тажбаев, А.Т.Кажмуратова

Молекулярные массы и характеристики полиэтиленгликольмалеината, полипропиленгликольмалеината, полиэтиленгликольфталата и полипропиленгликольфталата

Исследованы молекулярные массы и характеристики следующих ненасыщенных полиэфирных смол: полиэтиленгликольмалеината, полипропиленгликольмалеината, полиэтиленгликольфталата, полипропиленгликольфталата. Определены средние значения молекулярных по весу и массе ненасыщенных полиэфирных смол, и проведен сравнительный анализ полученных данных.

References

- 1 Shatenshtein A.I., Vytsky Y.P., Pravikova N.A. et al. Determination of molecular weights of polymers. — Moscow: Khimiya, 1964. — P. 250.
- 2 Schur A.M. Macromolecular compounds. — Moscow: Vysshaya shkola, 1981. — P. 524.
- 3 Bonigen G.V. Unsaturated polyesters. — Moscow: Khimiya, 1968. — P. 19.
- 4 Burkeev M.J., Tazhbaev E.M., Mustafin E.S., Fomin V.N., Magzumova A.K. Pat. 31799. — Kazakhstan, 2008.
- 5 Toroptseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratory workshop on Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds. — Moscow: Khimiya, 1972. — P. 223.
- 6 Sutyagin V.M., Bondaletova L.I. Chemistry and physics of polymers. — Tomsk: TPU Publ., 2005.
- 7 Lysenko E.A., Efimov A.A., Chernov I.V., Litmanovich E.A. Methodological developments to practical work on polymer solutions. — Moscow: Lomonosov MSU Publ., 2011. — P. 26.

8 Rafikov S.R., Pavlova S.A., Tverdokhlebova I.I. Methods for determination of molecular weights and polydispersity of macromolecular compounds. — Moscow: USSR Academy of Sciences, 1963. — P. 334.

Information about authors

Sarsenbekova Akmaral Zhakanovna — PhD doctorate, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Zhortarova Erkenaz Amanbekovna — Student, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Burkeev Meyram Zhunusovich — Director of Scientific Investigation Institute, Doctor of chemical sciences, Professor, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Tazhbaev Erkeblan Muratovich — Dean of chemical department, Doctor of chemical sciences, Professor, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kazhmuratova Akerke Temirgalievna — Head of chair of organic chemistry and polymers, Candidate of chemical sciences, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Сведения об авторах

Сарсенбекова Акмарал Жакановна — докторант, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Жортарова Еркеназ Аманбековна — студент, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Буркеев Мейрам Жунусович — директор Научно-исследовательского института доктор химических наук, профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Тажбаев Еркеблан Муратович — декан химического факультета доктор химических наук, профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Кажмуратова Акерке Темиргалиевна — заведующая кафедрой органической химии и полимеров кандидат химических наук, профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

N.B.Kassenova, R.Sh.Yerkassov, G.Zh.Baisalova

*L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana
(E-mail: nazira09_83@mail.ru)*

Investigation tetranuclear complexes of iron (II) by Mössbauer spectroscopy

A series of Fe (II) complexes, $\{[(\text{tpma})\text{Fe}(\mu\text{-CN})_4]\}_4\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , and PF_6^- ; tpma = tris(2-pyridylmethyl)amine) were prepared by reacting the $\{\text{Fe}(\text{tpma})\}^{2+}$ building block with $(\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$. All three complexes exhibit gradual temperature-driven spin crossover (SCO) associated with the high-spin (HS) \leftrightarrow low-spin (LS) transition at two out of four metal centers. The evolution of HS and LS Fe (II) ions with temperature was followed by a combination of Mössbauer spectroscopy.

Key words: spin-crossover, Fe (II) complexes, Mössbauer spectroscopy.

Introduction

Spin crossover (SCO) is a magnetic property of molecular and extended solids that can be observed for some compounds of d^4 - d^7 transition metal ions. These ions can adopt electron configurations with different numbers of unpaired electrons; hence their compounds can undergo SCO between a low spin (LS) and a high spin (HS) state under external stimuli such as a change in temperature or pressure or photoexcitation. Cooperativity may lead to bistability in SCO materials, which is especially appealing for applications in information storage. The quest for materials useful for such applications explains the extensive research carried out on SCO complexes over the last half a century. These research efforts have been dominated by studies of Fe (II) complexes, which account for $\sim 90\%$ of known SCO compounds [1].

It was only in the early 1960s, about three decades after Cambi's discovery of the first spin state interconversion in iron (III) complexes, that the SCO phenomenon was reported to occur also in iron (II) compounds. The first SCO compounds of iron (II) described in the literature are $[\text{Fe}(\text{phen})_2\text{X}_2]$ (phen = 1,10-phenanthroline; $\text{X} = \text{NCS}$, NCSe), frequently called the «classical» iron (II) SCO complexes. Extensive research activities began thereafter in this area, particularly favored by the discovery of the Mössbauer effect (recoilless nuclear resonance absorption) by Rudolf L. Mössbauer at nearly the same time. This nuclear resonance effect formed the basis for the development of a new spectroscopic technique, Mössbauer spectroscopy, for the detection of hyperfine interactions, which turned out to be extremely powerful for the characterization of iron-containing substances [2, 3].

SCO occurs mainly for six-coordinate iron (II) compounds involving the change of electron configuration $t_{2g}^6 e_g^0$ ($^1A_{1g}$, LS) \leftrightarrow $t_{2g}^4 e_g^2$ ($^5T_{2g}$, HS). Many review articles describing the preparation, structure, chemical, and physical properties of SCO systems of iron (II) have appeared in the literature. Most iron (II) SCO systems possess an $[\text{FeN}_6]$ coordination center [4, 5].

The synthesis of the SCO heteroleptic tetranuclear complexes $\{[\text{LFe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{L}')_2]\}_4\text{X}_4$ ($\text{L} \neq \text{L}'$) listed above required the separate preparation of the $[\text{FeL}(\text{CN})_2]$ and $[\text{FeL}']^{2+}$ building blocks. Ligand redistribution side-reactions may occur during the synthesis and limit the yield of the desired tetranuclear complex. This synthetic disadvantage is eliminated in the synthesis of homoleptic complexes ($\text{L} = \text{L}'$), which can be performed directly by reacting $\{\text{FeL}\}^{2+}$ (or $\{\text{FeL}_2\}^{2+}$) fragments with CN^- ligands. The cyanide ion represents an excellent bridging ligand for the assembly of polynuclear transition metal complexes. When coordinated

through the carbon end, the CN^- behaves as a strong-field ligand that usually results in LS configuration of a metal ion. The CN^- coordinated through the nitrogen end behaves as an intermediate strength ligand, and Fe (II) ions with such CN^- ligands might show SCO, provided that appropriate co-ligands are employed, such as N-imine donors. Unfortunately, as mentioned above, such a reaction using $[\text{Fe}(\text{bpy})_2]^{2+}$ led to a complex that did not exhibit SCO. We reasoned that the use of tpma as sole capping ligand could lead to a homoleptically capped SCO complex [6].

Synthesis

All reactions were performed in an inert N_2 atmosphere using standard Schlenk techniques. All reagents were purchased from Aldrich and used as received. Tris(2-pyridylmethyl)amine (tpma) was prepared according to the published procedure [7]. Anhydrous commercial solvents were additionally purified by passing through a double-stage drying/purification system (Glass Contour Inc.).

Warning! Metal perchlorate salts used in this study are potentially explosive and should only be used on a small scale. Appropriate protective measures should always be taken when handling these compounds. Tetrabutylammonium cyanide, $(\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$, is poisonous and should be handled with extreme precautions.

$\{[\text{Fe}(\text{tpma})(\mu\text{-CN})]_4\}(\text{ClO}_4)_4$ (1a**).**

Elem. analysis: calcd. (found) for $\text{Fe}_4\text{Cl}_4\text{O}_{18}\text{N}_{20}\text{C}_{76}\text{H}_{76}$ (**1a**·2 H_2O), %: C, 47.48 (47.44); H, 3.98 (4.13); N, 14.57 (14.28). *IR*, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, cm^{-1} : 2081, 2072.

$\{[\text{Fe}(\text{tpma})(\mu\text{-CN})]_4\}(\text{BF}_4)_4$ (1b**).**

Elem. analysis: calcd. (found) for $\text{Fe}_4\text{F}_{16}\text{O}_5\text{N}_{20}\text{C}_{76}\text{B}_4\text{H}_{82}$ (**1b**·5 H_2O), %: C, 47.39 (47.45); H, 4.29 (4.13); N, 14.54 (14.50). *IR*, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, cm^{-1} : 2081, 2072.

$\{[\text{Fe}(\text{tpma})(\mu\text{-CN})]_4\}(\text{PF}_6)_4$ (1c**).**

Elem. analysis: calcd. (found) for $\text{Fe}_4\text{P}_4\text{F}_{24}\text{N}_{20.65}\text{C}_{77.3}\text{H}_{73.95}$ (**1c**·0.65 CH_3CN), %: C, 44.31 (44.11); H, 3.56 (3.74); N, 13.80 (14.01). *IR*, $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, cm^{-1} : 2080, 2073.

Mössbauer spectroscopy. ^{57}Fe Mössbauer spectra (WissEl, CF-506) were collected on a constant acceleration instrument at 80 K, 90 K and 180 K. Samples were prepared by placing crystalline solids in Mössbauer cups closed with Teflon lids. The samples were cooled fast by immersion into liquid N_2 . They were placed in the cryostat at 77 K and then warmed up from 77 K to 80 K or 90 K at a rate of ~ 1 K/min. After obtaining Mössbauer spectra at 80 or 90 K, the samples were warmed up to 180 K at a rate of ~ 3 K/min. We have examined two different batches of **1a** and **1b** and obtained similar spectra at 80 K, 90 K and 180 K. Spectral simulations were generated using WMOSS (WEB Research, Edina, MN). Isomer shifts are reported relative to Fe metal foil at room temperature.

Results and discussion

Synthesis. The use of only one capping ligand, namely tpma, allowed the assembly of the Fe (II) tetranuclear complex, $\{[\text{Fe}(\text{tpma})(\mu\text{-CN})]_4\}\text{X}_4$, by addition of the bridging CN^- ligands to the pre-formed $[\text{Fe}(\text{tpma})]^{2+}$ building block. IR spectra of **1a–1c** revealed two $\text{C}\equiv\text{N}$ stretches at 2170 and 2180 cm^{-1} , which are typical of bridging CN^- ligands in the Fe(II)– $\text{C}\equiv\text{N}$ –Fe(II) unit [6;155]. The complexes have been synthesized in methanol and recrystallized from $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$. The compounds are air-sensitive in solution, but stable when exposed to air for several hours in solid form. Upon exposure to air, they readily exchange any interstitial solvent for water, as shown by the elemental analysis. Thermogravimetric analysis performed under Ar atmosphere revealed that complexes **1a–1c** gradually lose interstitial solvent upon heating to ~ 150 °C (Fig. 1). Complexes **1b** and **1c** decompose above 300 °C, while complex **1a** decomposes abruptly at ~ 180 °C, which is explained by the explosive nature of dry perchlorate salts.

Mössbauer spectroscopy. We have collected ^{57}Fe Mössbauer spectra, for **1a–1c** at 90 K and 180 K, and also at room temperature for **1a** and **1b**. Analysis of the spectra provides insight into which of the four Fe (II) ions present in the molecular tetranuclear complexes undergo SCO.

The 90 K Mössbauer spectrum of **1a** (Fig. 2b, A) shows three quadrupole doublets. Two of these doublets have parameters characteristic of LS Fe (II), namely isomer shift/quadrupole splitting $\delta/\Delta E_Q=0.23/0.72$ mm s^{-1} and $0.49/0.48$ mm s^{-1} , respectively, and represent ~ 50 % and ~ 35 % of the Fe ions present in the sample, respectively (Table 1). The third doublet has Mössbauer parameters characteristic of HS Fe (II) ($\delta/\Delta E_Q=1.06/2.50$ mm/s) and represents ~ 15 % of the Fe ions in the sample. The spectrum obtained for **1a** at 180 K (Fig. 2b, B) shows an increase in the amount of HS Fe (II) in the sample and a de-

crease in the amount of the LS Fe (II) that has higher isomer shift (i.e. $\delta = 0.45 \text{ mm s}^{-1}$ at 180 K). The LS Fe (II) ions with lower isomer shift (i.e., $\delta = 0.22 \text{ mm s}^{-1}$ at 180 K) continue to represent 50 % of Fe in the sample (which corresponds to two Fe ions/cluster) at 180 K. We associate the low-isomer shift, LS Fe (II) ions with the Fe sites that coordinate two bridging CN^- ligands through the C atoms. As mentioned above, the CN^- creates a strong ligand field when coordinated through the C end; consequently, these two Fe ions are unlikely to undergo SCO, which is indeed what our Mössbauer studies showed. The LS Fe (II) ions that have higher isomer shift coordinate two CN^- through the N-end and consequently experience a weaker ligand field and undergo SCO. These conclusions about the relationship between the C/N coordination of the Fe sites, their low/high isomer shift, and their in/ability to undergo SCO is in agreement with the results we have obtained in the study of CN^- bridged trigonal bipyramid, pentanuclear clusters [8, 9].

A behavior similar to that observed for **1a**, specifically the manifestation of a gradual and incomplete SCO at the $\{\text{N}_6\}$ -coordinated Fe sites, was also observed for **1b** and **1c** (Table and Fig. 1b and 2b).

The χT values at 90 K and 180 K for **1a** are 2.5 and 3.9 emu K mol^{-1} , respectively. Assuming a χT value of 3.5 emu K mol^{-1} for HS Fe (II), we calculate that there would be about 0.7 HS Fe (II) per cluster at 90 K, which is slightly larger than the value of 0.6 HS Fe (II) per cluster determined by Mössbauer spectroscopy. The amount of HS Fe (II) estimated from the χT value at 180 K corresponds to ~ 1.1 HS Fe (II) ion per cluster, while the Mössbauer data indicate ~ 0.9 HS Fe (II) per cluster at that temperature. Thus, in both cases the amount of the HS Fe (II) increases at higher temperature, but the increase derived from magnetic susceptibility is slightly larger than that established from Mössbauer spectroscopy. A reason for the difference between the estimate for the number of HS Fe (II) ions based on magnetic susceptibility and that based on Mössbauer spectroscopy may be differences in the exact solvent content of the samples and/or in the different thermal histories of the samples examined by magnetic susceptibility and Mössbauer spectroscopy.

The complexes $\{[(\text{L})\text{Fe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{L})]_2\}\text{X}_4$ **1a–1c** are the first homoleptically-capped square clusters to exhibit temperature-driven SCO. In contrast, the Fe (II) ions in the previously reported, homoleptic complex $\{[(\text{bpy})_2\text{Fe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{bpy})_2]_2\}(\text{PF}_6)_4$ existed in the LS state up to room temperature. Judged, by magnetic susceptibility, the counter anion X^- in **1a–1c** has a relatively small influence on the character of the SCO in these compounds, which is gradual and occurs between 80 K and room temperature, although the relative amounts of the HS and LS fractions observed at specific temperature are slightly different for various X^- . The loose packing of tetranuclear cations in the crystal structure leads to weak intermolecular interactions, which are only slightly impacted by the change in the nature of X^- . Hence, the SCO occurs gradually due to the low cooperativity. In contrast, the related heteroleptic complex $\{[(\text{bpy})_2\text{Fe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{tpma})]_2\}(\text{PF}_6)_4$ undergoes a cooperative, two-step SCO. Thus, one could expect that the modification of crystal packing might have a more pronounced impact on intermolecular interactions and thus on the character of the SCO. In this vein, we note the existence of an analogous complex, $\{[(\text{bpy})_2\text{Fe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{tpma})]_2\}(\text{BF}_4)_4$, the magnetic properties of which have not been reported. It would be interesting to investigate the magnetic behavior of this compound [10].

In principle, one should expect the $\text{LS} \leftrightarrow \text{HS}$ interconversion at two of the four Fe (II) ions — those with the FeN_6 coordination environment — in the $\{[(\text{L})\text{Fe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{L}')]_2\}\text{X}_4$ complexes. Even in $\{[(\text{bpy})_2\text{Fe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{tpma})]_2\}(\text{PF}_6)_4$, however, the SCO is rather gradual and not complete at 300 K. More gradual, and also incomplete, transitions were observed in $\{[(\text{phen})_2\text{Fe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{tpma})]_2\}(\text{PF}_6)_4$ [11] and $\{[(\text{bpy})_2\text{Fe}(\text{CN})_2]_2[\text{Fe}(\text{bpym})]_2\}(\text{PF}_6)_4$ [12]. All these observations suggest that crystal packing of the tetranuclear complexes is rather loose and not conducive of the cooperative SCO behavior that would lead to a more abrupt spin transition.

The loose nature of crystal packing in **1a**, **1b** and **1c** could also be conjectured from significant disorder of the X^- counter anions and interstitial solvent molecules: while the disorder in the latter two structures (with $\text{X}^- = \text{BF}_4^-$ and PF_6^- , respectively) resulted in rather high R -factors (8–10 %), the disorder in **1a** ($\text{X}^- = \text{ClO}_4^-$) was so severe that we could not attain a well-converged refinement ($R \sim 20$ %).

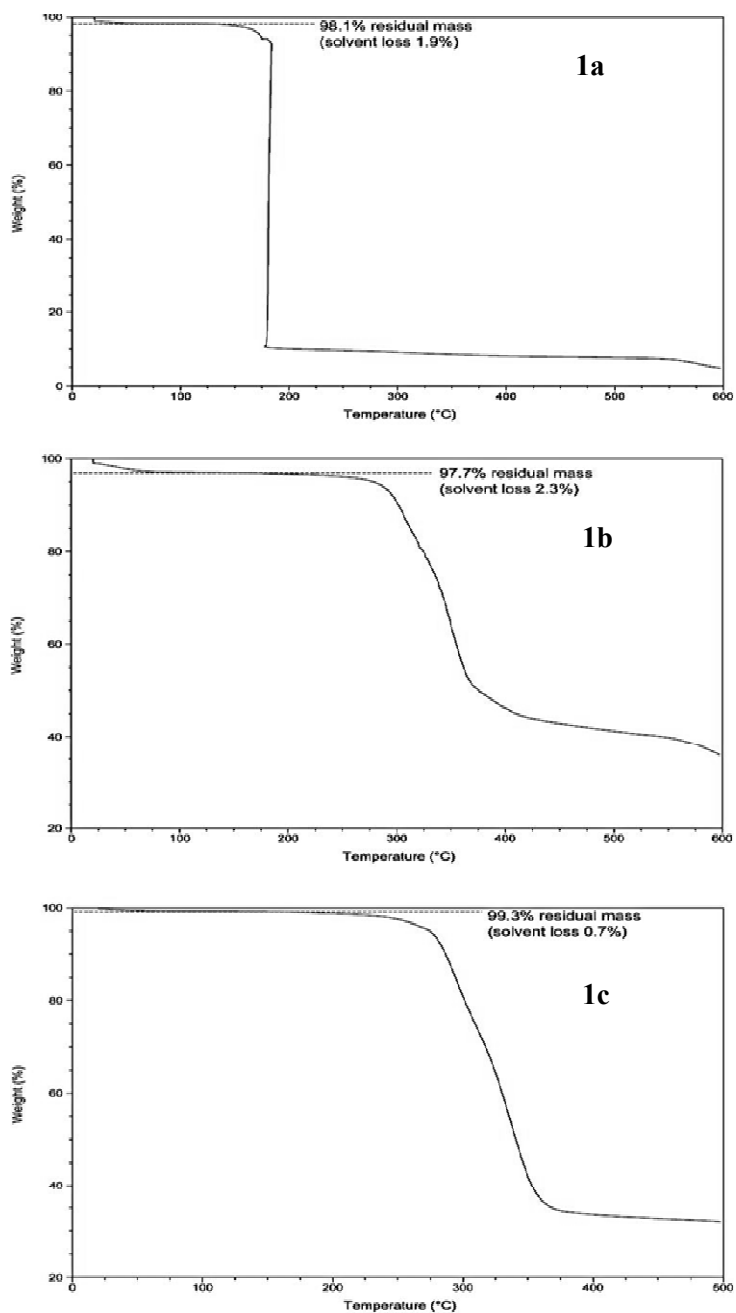


Figure 1. Thermogravimetric curves for **1a–1c** measured under continuous flow of Ar gas

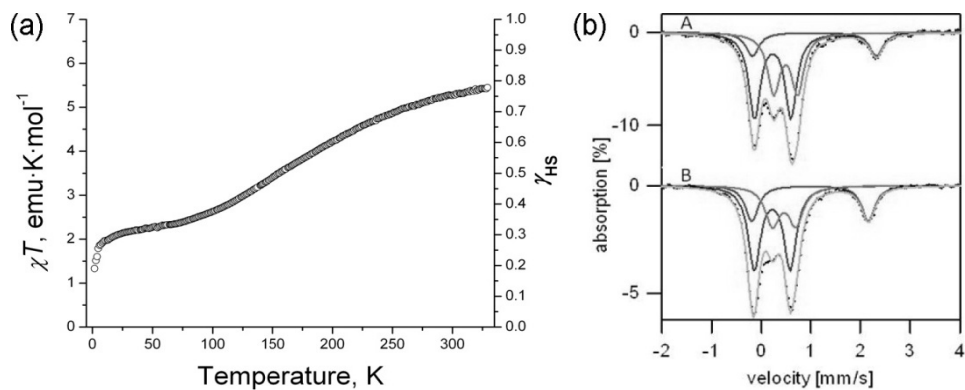


Figure 2. (b) Mössbauer spectra of **1a**, recorded at 90 K (A) and 180 K (B)

Table

Mössbauer parameters for the Fe ions in samples of $\{[\text{Fe}(\text{tpma})(\mu\text{-CN})]_4\}\text{X}_4$ (1a-1c)

| Compound | T (K) | δ (mm/s) | ΔE_Q (mm/s) | Fe type | % | $\gamma_{\text{HS}}(\text{FeN}_6 \text{ only})^a$ | |
|--|-------|-----------------|---------------------|--|-------|---|----------------|
| | | | | | | Mössbauer | curve χT |
| 1a X=ClO ₄ ⁻ | 90 | 1.06(2) | 2.50(1) | BC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 15(1) | 0.29(2) | 0.36(3) |
| | | 0.49(1) | 0.48(1) | HC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 36(1) | | |
| | | 0.23(1) | 0.72(1) | HC-Fe(II)N ₄ C ₂ | 51(1) | | |
| | 180 | 0.98(2) | 2.36(1) | BC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 22(2) | 0.44(4) | 0.56(5) |
| | | 0.45(1) | 0.47(1) | HC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 28(2) | | |
| | | 0.22(1) | 0.72(1) | HC-Fe(II)N ₄ C ₂ | 51(1) | | |
| | 300 | 0.90 | 2.15 | BC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 28 | 0.56 | 0.75(7) |
| | | 0.31 | 0.45 | HC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 22 | | |
| | | 0.20 | 0.72 | HC-Fe(II)N ₄ C ₂ | 50 | | |
| 1b X=BF ₄ ⁻ | 90 | 1.07(3) | 2.47(7) | BC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 8(1) | 0.16(3) | 0.39(3) |
| | | 0.47(1) | 0.44(1) | HC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 43(2) | | |
| | | 0.23(1) | 0.71(2) | HC-Fe(II)N ₄ C ₂ | 51(1) | | |
| | 180 | 0.98(1) | 2.35(1) | BC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 23(1) | 0.48(3) | 0.59(5) |
| | | 0.46(1) | 0.43(1) | HC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 25(2) | | |
| | | 0.22(1) | 0.71(1) | HC-Fe(II)N ₄ C ₂ | 51(1) | | |
| | 300 | 0.83 | 2.15 | BC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 35 | 0.70 | 0.83(7) |
| | | 0.30 | 0.43 | HC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 15 | | |
| | | 0.22 | 0.71 | HC-Fe(II)N ₄ C ₂ | 50 | | |
| 1c X=PF ₆ ⁻ | 90 | 1.10(3) | 2.34(6) | BC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 20(1) | 0.41(2) | 0.43(4) |
| | | 0.48(1) | 0.47(1) | HC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 29(1) | | |
| | | 0.23(1) | 0.75(1) | HC-Fe(II)N ₄ C ₂ | 51(1) | | |
| | 180 | 1.01(6) | 2.24(11) | BC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 26(2) | 0.50(4) | 0.62(6) |
| | | 0.44(1) | 0.46(1) | HC-Fe(II)N ₄ N ₂ | 26(2) | | |
| | | 0.21(1) | 0.73(3) | HC-Fe(II)N ₄ C ₂ | 51(1) | | |

Note. ^aThe fraction of HS Fe(II) centers was calculated as $\gamma_{\text{HS}} = \frac{[\text{Fe}^{\text{HS}}]}{[\text{Fe}^{\text{HS}}] + [\text{Fe}^{\text{LS}}]}$, where the relative concentrations of the HS

and LS fractions, $[\text{Fe}^{\text{HS}}]$ and $[\text{Fe}^{\text{LS}}]$, were taken only over the sites with the FeN₆ coordination, assuming that $\chi T(\text{Fe}^{\text{HS}}) \approx 3.5 \text{ emu K mol}^{-1}$ and $\chi T(\text{Fe}^{\text{LS}}) \approx 0 \text{ emu K mol}^{-1}$.

Conclusions

The $\{[(\text{tpma})\text{Fe}(\mu\text{-CN})]_4\}\text{X}_4$ (X = ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻) complexes are the first example of homoleptic tetranuclear CN — bridged Fe (II) complexes that exhibit SCO. The temperature-driven LS \leftrightarrow HS interconversion is very gradual, which is associated with loose packing of the $\{[(\text{tpma})\text{Fe}(\mu\text{-CN})]_4\}^{4+}$ cations in the crystal structure and consequently low cooperativity of the spin transition. Increasing the ability of the capping ligands to foster intermolecular interactions (e.g., π - π interactions, hydrogen bonding) should promote stronger elastic interactions between the SCO molecules and thus make the spin transition more cooperative/abrupt.

References

- 1 Cambi L., Szegö L. Über die magnetische Suszeptibilität der komplexen Verbindungen // Ber. Dtsch. Chem. Ges. (A and B Series). — 1931. — Vol. 64. — P. 2591.
- 2 Gülich P. Fifty Years of Mössbauer Spectroscopy in Solid State Research — Remarkable Achievements, Future Perspectives // Z. Anorg. Allg. Chem. — 2012. — Vol. 638. — P. 15–43.
- 3 Gülich P. Spin Crossover — Quo Vadis // Eur. J. Inorg. Chem. — 2013. — P. 581–591.
- 4 Halcrow M.A. Iron (II) complexes of 2,6-di(pyrazol-1-yl) pyridines — a versatile system for spin-crossover research // Coord. Chem. Rev. — 2009. — Vol. 253. — P. 2493–2514.
- 5 Weber B. Spin crossover complexes with N₄O₂ coordination sphere — The influence of covalent linkers on cooperative interactions // Coord. Chem. Rev. — 2009. — Vol. 253. — P. 2432–2449.
- 6 Shatruk M., Avendano C., Dunbar K.R. Cyanide-bridged complexes of transition metals: A molecular magnetism perspective // Prog. Inorg. Chem. — 2009. — Vol. 56. — P. 155–334.

7 Tyeklar Z., Jacobson R.R., Wei N., Murthy N.N., Zubieta J., Karlin K.D. Reversible reaction of dioxygen (and carbon monoxide) with a copper (I) complex. X-ray structures of relevant mononuclear Cu (I) precursor adducts and the trans-(μ -1,2-peroxo)dicopper (II) product // *J. Am. Chem. Soc.* — 1993. — Vol. 115. — P. 2677–2689.

8 Shatruk M., Dragulescu-Andrasi A., Chambers K.E., Stoian S.A., Bominaar E.L., Achim C., Dunbar K.R. Properties of Prussian blue materials manifested in molecular complexes: Observation of cyanide linkage isomerism and spin crossover behavior in pentanuclear cyanide clusters // *J. Am. Chem. Soc.* — 2007. — Vol. 129. — P. 6104–6116.

9 Hilfiger M.G., Chen M., Brinzari T.V., Nocera T.M., Shatruk M., Petasis D.T., Musfeldt J.L., Achim C., Dunbar K.R. An unprecedented charge transfer induced spin transition in an Fe-Os cluster // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2010. — Vol. 49. — P. 1410–1413.

10 Nihei M., Ui M., Oshio H. Cyanide-bridged tri- and tetra-nuclear spin crossover complexes // *Polyhedron.* — 2009. — Vol. 28. — P. 1718–1721.

11 Li F., Clegg J.K., Goux-Capes L., Chastanet G., D'Alessandro D.M., Letard J.F., Kepert C.J. A Mixed-Spin Molecular Square with a Hybrid [2x2]Grid/Metallo-cyclic Architecture // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2011. — Vol. 50. — P. 2820–2823.

12 Boldog I., Munoz-Lara F.J., Gaspar A.B., Munoz M.C., Serebyuk M., Real J.A. Polynuclear Spin Crossover Complexes: Synthesis, Structure, and Magnetic Behavior of $[\text{Fe}_4(\mu\text{-CN})_4(\text{phen})_4(\text{L})_2]^{4+}$ Squares // *Inorg. Chem.* — 2009. — Vol. 48. — P. 3710–3719.

Н.Б.Қасенова, Р.Ш.Ерқасов, Ғ.Ж.Байсалова

Мёссбауэр спектроскопия әдісімен төртядролы темір (II) комплекстерін зерттеу

Темірдің (II) моноядролы прекурсоры $[\text{Fe}(\text{tpma})]^{2+}$ (tpma = трис-(2-пиридилметил)амин) тетрабутиламмоний цианидмен $(\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$ әрекеттесу нәтижесінде $\{[(\text{tpma})\text{Fe}(\mu\text{-CN})]_4\}\text{X}_4$, бұл жерде $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- және PF_6^- , комплекстер қатары синтезделді. Температураны төмендеткен кезде барлық үш комплексті қосылыс бірқалыпты температура-индуцирленген спин-кроссоверге ұшырайды. Спин-кроссовер ауысуы Мёссбауэр спектроскопия әдісімен зерттелді.

Н.Б.Касенова, Р.Ш.Ерқасов, Г.Ж.Байсалова

Исследование тетраядерных комплексов железа (II) методом Мёссбауэровской спектроскопии

Синтезирована серия комплексов $\{[(\text{tpma})\text{Fe}(\mu\text{-CN})]_4\}\text{X}_4$, где $\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- и PF_6^- при взаимодействии моноядерного прекурсора железа (II), $[\text{Fe}(\text{tpma})]^{2+}$ (tpma = трис-(2- пиридилметил)амин) с цианидом тетрабутиламмония $(\text{Bu}_4\text{N})\text{CN}$. При понижении температуры все три комплекса демонстрируют плавный температурно-индуцированный переход из высокоспинового в низкоспиновое состояние, так называемый спин-кроссовер. Переход был изучен комбинацией Мёссбауэровской спектроскопии.

Information about authors

Kassenova Nazira Bazarbaevna — PhD student, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Yerkassov Rahmetulla Sharapidenovish — Doctor of chemical sciences, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Baisalova Galiya Zhumamuratovna — Lecturer, Candidate of chemical sciences, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Сведения об авторах

Касенова Назира Базарбаевна — PhD докторант, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.

Ерқасов Рахметулла Шарапиденович — д.х.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.

Байсалова Галия Жумамуратовна — доцент к.х.н, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.

А.Я.Ягофарова^{1,2}, С.С.Досмагамбетова¹, А.К.Ташенов¹¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилев,;²Национальный центр биотехнологии, Астана
(E-mail: almirayagy@mail.ru)

Методика приготовления образцов-излучателей для определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения

Изучена возможность разработки способов приготовления образцов сравнения для определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения. Предложена методика приготовления образцов-излучателей. Проведено исследование поверхности образца-излучателя на наличие мелких дефектов и однородности. Показано влияние продолжительности хранения на воспроизводимость аналитических определений полученных образцов. Установлено, что полученные образцы сравнения позволяют проводить измерения как по спектрам поглощения, так и по спектрам диффузного отражения.

Ключевые слова: медь (II), образцы сравнения, методика приготовления образцов-излучателей, спектроскопия диффузного отражения.

Введение

Возможности применения явления диффузного отражения исследованы многими учеными в различных сферах науки и производства (от кроющей способности красок и эффективности матовых стекол до качественного и количественного определения ионов металлов в промышленности и объектах окружающей среды).

Наиболее общая теория была разработана Кубелкой и Мунком [1] и представлена в виде уравнения $F(R) = (1 - R)^2 / 2R = \beta / S$, где R — относительное диффузное отражение, которое измеряется относительно стандарта MgO и BaSO₄; β — коэффициент поглощения; S — коэффициент рассеяния.

Согласно этой теории принцип диффузного отражения света заключается в следующем: свет отражается от исходящего источника, при этом падающий луч отражается под несколькими углами, а не под одним, как в случае с зеркальным отражением, и используется для регистрации спектров гетерогенных систем, порошков или твердых веществ, имеющих неровную поверхность. Диффузное отражение от образца излучения собирается под широким углом и передается на детектор (рис. 1).

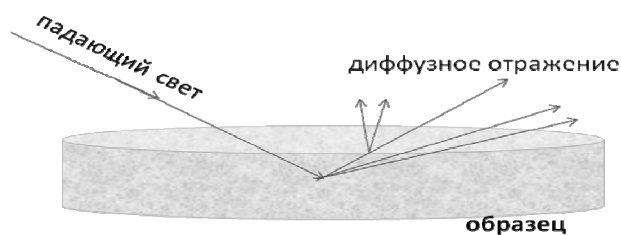


Рисунок 1. Принцип диффузного отражения света

Спектр диффузного отражения определяется поглощением и рассеивающей способностью образца.

На диффузное отражение света влияет много факторов.

Величина показателя преломления влияет на вклад зеркального отражения. Увеличение этого вклада в спектр приводит к искажению формы и интенсивности полос, следовательно, не прослеживается четкой линейной зависимости интенсивности в аналитической полосе от концентрации анализируемого вещества.

Размер частиц является одним из основных факторов, влияющих на форму и интенсивность измеренных спектров. Соотношение между длиной волны падающего излучения и размером зерна влияет на долю зеркальной составляющей отражения, определяет величину коэффициента рассеяния S и глубину проникновения излучения внутрь образца. Поэтому для получения качественных

спектров диффузного отражения исследуемое вещество следует однородно измельчать до размера зерна менее чем 50 мкм и разбавлять в подходящей непоглощающей матрице [2].

Надежность аналитического определения обуславливается наличием образцов с надежно установленным содержанием определяемого компонента. В общем случае такие образцы называются образцами сравнения (ОС). Среди ОС следует особо выделить класс, называемый стандартными образцами (СО). Главное требование высокой точности анализа и воспроизводимости результатов — это одинаковые условия градуировки и последующего анализа образца. Это означает, в частности, что как градуировка, так и собственно анализ должны выполняться на одном и том же приборе, при одних и тех же значениях инструментальных параметров, а временной интервал между градуировкой и анализом должен быть как можно короче. Кроме того, если на величины аналитических сигналов влияют посторонние компоненты образца (его матрица) или его физическое состояние, то ОС, используемые для градуировки, должны быть как можно ближе к анализируемому образцу с точки зрения этих параметров. Поэтому ОС — а в особенности СО — очень часто имитируют типичные объекты анализа (существуют, например, СО почв, пищевых продуктов, природных вод, рудных концентратов и т.д.) [3].

Следует учесть, что уравнение Кубелки-Мунка справедливо для однородных образцов. Чтобы обеспечить воспроизводимость измеряемых спектров, анализируемое вещество необходимо более однородно перемешивать с веществом непоглощающей матрицы.

Присутствие влаги в образце приводит к появлению в спектрах характерных полос. Кроме того, сконденсированная влага может заполнять поры, тем самым изменяя коэффициент рассеяния и интенсивность измеряемого спектра.

Часто при приготовлении образцов для спектроскопии диффузного отражения наблюдается взаимодействие определяемого вещества с материалом разбавителя. В случае физической адсорбции, как правило, наблюдают уширение полос и смещение их в длинноволновую сторону. Желательно, чтобы материал, используемый в качестве разбавителя, был химически инертен по отношению к исследуемому веществу [2]. Поэтому на сегодняшний день трудность в измерении методом твердофазной спектроскопии связана с изготовлением воспроизводимых инертных образцов с равномерной плоской поверхностью и одинаковой плотностью упаковки, не изменяющихся при длительном хранении. Предлагаемые методики приготовления образцов на основе сорбирования и в специальных ячейках для твердых образцов характеризуются очень хлопотным и продолжительным процессом заполнения и полирования безводного порошка образца.

Для исключения влияния перечисленных выше факторов на спектры диффузного отражения перспективно применение экстракции расплавами легкоплавких органических веществ (ЛОВ) [4]. Экстракция ЛОВ позволяет получить высокую степень извлечения и концентрирования в процессе анализа. Полученные твердые экстракты отличаются гомогенностью, повышенной устойчивостью, инертностью, практически не растворимы в воде. Путем отливки в специальные кольца могут быть получены образцы-излучатели с гладкой поверхностью.

Ранее [5–7] были предоставлены результаты по разработке метода получения образцов сравнения для определения меди (II) методом твердофазной спектроскопии. В данной работе обсуждается методика приготовления образцов сравнения для определения меди (II) спектроскопией диффузного отражения на основе тех же легкоплавких экстрагентов.

Экспериментальная часть

Реагенты, аппаратура и техника эксперимента. Стандартный раствор меди (II) готовили растворением навески оксида меди (II) квалификации (ч.д.а.) в азотной кислоте (1:1). Пальмитиновая кислота очищена перекристаллизацией из этанола. Рабочие растворы готовили разбавлением стандартного раствора меди (II) деионизованной водой, которую получали на «Деионизаторе-301 Аквилон».

Контроль степени экстракции меди (II) проводили по водной фазе на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА» с электротермическим атомизатором. Использовали графитовые трубки («SGL Carbon», Германия), лампу с полым катодом на медь ($\lambda = 324,8/327,3$) («Кортек», Россия). В качестве защитного газа использовался аргон высокой чистоты. Графитовая кювета предварительно подвергалась многократному обжигу.

Экстракцию проводили в термостатируемом экстракционном сосуде («Термостат-U1 ТЖ-0-03»). В сосуд помещали водный раствор меди (II) с определенным значением pH. pH водного раствора измеряли иономером «Эксперт-001». После установления соответствующей температуры в сосуд

прибавляли рассчитанное количество органического экстрагента. По достижении равновесия смесь сливали в стакан. Застывший экстракт отделяли декантацией, в водной фазе после экстракции определяли равновесное значение pH. Опыты проводили при соотношении объемов органической и водной фаз 1:4 и температуре $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$. Концентрацию меди в растворах измеряли фотометром «КФК-3». Спектры диффузионного отражения снимали на приборе «Cary 100 Scan UV — Visible Spectrophotometer».

Количество металла в органической фазе находили по разности между исходной концентрацией меди (II) и концентрацией в водной фазе, также непосредственным измерением поглощения твердых экстрактов методом спектроскопии диффузного отражения.

Результаты и обсуждение

На основе результатов систематических исследований экстракции меди (II) расплавами ЛОВ и их смесей нами изучена возможность разработки способов приготовления образцов сравнения для определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения.

Для получения образцов-излучателей экстракт плавил в специальных кольцах с диаметром, соответствующим диаметру однодюймового порта приставки диффузного отражения DRA-CA-30I. Данная приставка с диаметром сферы 70 мм изнутри покрыта спектралоном и используется для измерения твердых образцов. Максимальная толщина образца не должна превышать 45 мм. На рисунке 2 представлены фотографии полученных образцов-излучателей: пальмитиновой кислоты (а) и пальмитата меди (II) (б). Установлено, что оптимальный диаметр составляет 25 мм, при этом толщина таблетки варьируется в пределах 10–20 мм.

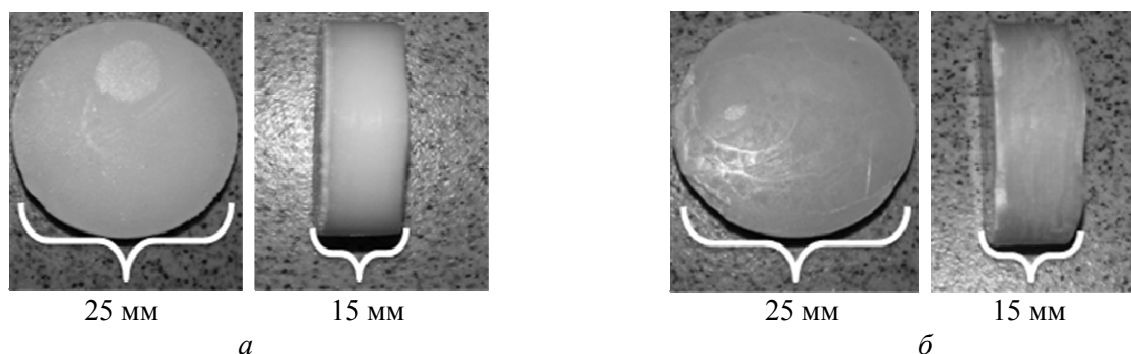


Рисунок 2. Образцы-излучатели пальмитиновой кислоты (а) и пальмитата меди (II) (б)

Данные образцы пальмитата меди с матовой гладкой поверхностью, содержащие 1 мг металла, поворачивали на 90° , проверяя поверхность на наличие мелких дефектов и однородность поверхности. Результаты представлены в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Исследование однородности поверхности образцов пальмитата меди (II)

| Угол поворота образца | Значения функции Кубелки-Мунка при длине волны | |
|-----------------------|--|--------|
| | 460 нм | 710 нм |
| 0° | 0,152 | 0,476 |
| 90° | 0,155 | 0,479 |
| 180° | 0,156 | 0,476 |
| 270° | 0,149 | 0,473 |

Минимальные различия в полученных значениях функции Кубелки-Мунка показывают, что образцы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к поверхности и гомогенности образцов спектроскопии диффузного отражения.

Для проверки влияния продолжительности хранения на воспроизводимость аналитических определений полученные образцы-излучатели измеряли через разные промежутки времени: в день приготовления образца-излучателя, через 1, 6 и 12 месяцев (табл. 2).

Исследование влияния сроков хранения пальмитатов меди (II) на воспроизводимость значений функции Кубелки-Мунка

| Срок, через который исследовали образец-излучатель пальмитат меди (II) | Значения функции Кубелки-Мунка при длине волны | |
|--|--|--------|
| | 460 нм | 710 нм |
| В день приготовления | 0,150 | 0,471 |
| Через 1 месяц | 0,155 | 0,477 |
| Через 6 месяцев | 0,152 | 0,476 |
| Через 12 месяцев | 0,151 | 0,475 |

Из таблицы видно, что значения функции отражения изменяются меньше чем на 0,1 единицу, следовательно, полученные образцы сравнения характеризуются стабильностью и инертностью.

Для определения ионов меди (II) в различных объектах окружающей среды методом спектроскопии диффузного отражения была проведена градуировка с использованием твердых образцов-излучателей. Результаты изучения зависимости функции отражения от концентрации в твердом экстракте представлены в таблице 3.

Т а б л и ц а 3

Зависимость функции отражения от концентрации ионов меди (II) в твердом экстракте

| C_{Cu} , мг | 0,25 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 7,0 | 10,0 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $F(R)$ | 0,093 | 0,288 | 0,476 | 0,664 | 1,125 | 1,590 | 2,311 |

Из таблицы видно, что наблюдается хорошая корреляция между значениями функции Кубелки-Мунка с количеством металла в составе экстрактов. По полученным данным построен градуировочный график (рис. 3).

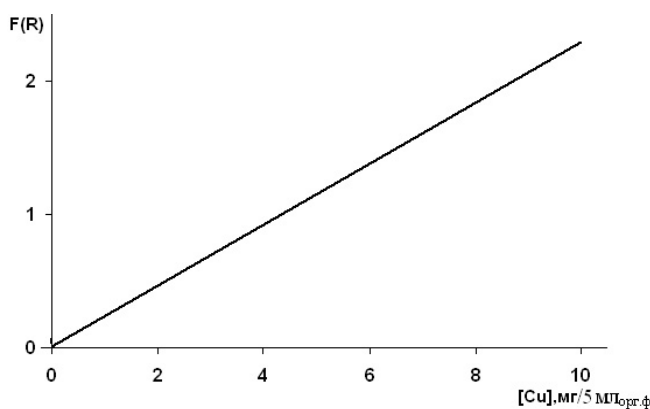


Рисунок 3. Градуировочный график определения меди (II) спектроскопией диффузного отражения

Приведенный выше градуировочный график линеен в интервале содержаний меди (II) 0,25–10 мг/5 мл_{орг.ф.} ($7,8 \cdot 10^{-4} \div 3,1 \cdot 10^{-2}$ моль/л).

Проведена статистическая обработка полученных результатов определения меди (II) непосредственно в твердых образцах (табл. 4).

Метрологические характеристики статистической обработки результатов позволяют сделать вывод о высокой точности результатов определения меди методом твердофазной спектроскопии.

Сравнение результатов определения меди (II) в твердых экстрактах методами твердофазной спектрофотометрии и спектроскопии диффузного отражения показало, что:

- и спектры отражения, и спектры поглощения характеризуются наличием двух максимумов, и максимумы приходятся на 321 нм, 703 нм в твердофазной спектрофотометрии и 455 нм, 703 нм в случае спектроскопии диффузного отражения;
- интервал определяемых содержаний ионов меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения более широк, и метод позволяет определять более низкие содержания элемента.

Метрологические характеристики измерения твердых образцов пальмитатов меди (II) методом твердофазной спектроскопии ($n = 10, p = 0,95$)

| Концентрация меди (II) в твердых образцах пальмитатов, мг | S | $\bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$ |
|---|-------|-----------------------------------|
| 0,25 | 0,009 | 0,250±0,006 |
| 0,50 | 0,006 | 0,490±0,004 |
| 1,00 | 0,022 | 1,010±0,016 |
| 2,00 | 0,034 | 2,010±0,024 |
| 5,00 | 0,032 | 5,000±0,022 |
| 10,00 | 0,030 | 10,000±0,020 |

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что полученные образцы-излучатели отвечают всем требованиям, предъявляемым к стандартным образцам (гомогенное распределение металла, гладкость, матовость поверхности, одинаковая плотная упаковка, не изменяющаяся при длительном хранении, тождественность матрицы), и могут быть использованы в качестве твердых стандартных образцов для определения ионов меди (II) как методом спектроскопии диффузного отражения, так и твердофазной спектрофотометрии.

Список литературы

- 1 Качин С.В., Козель Н.А., Сагалаков С.А., Калякина О.П., Кононова О.Н. Методы твердофазной спектроскопии в анализе воздуха рабочей зоны // Вестн. КрасГУ. Сер. естеств. — 2003. — № 2. — С. 115–122.
- 2 Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // Успехи физ. наук. — 1965. — Т. 85, № 2. — С. 365–380.
- 3 Taylor K John. Handbook for SRM users. — Washington: Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ., 1993. — 120 p.
- 4 Ягофарова А.Я., Исаева С.Х., Ташенов А.К., Досмагамбетова С.С. Перспективы применения спектроскопии диффузного отражения в экстракции легкоплавкими органическими веществами // Вестн. КазНУ. Сер. хим. — 2007. — Т. 46, № 4. — С. 51–56.
- 5 Ягофарова А.Я., Досмагамбетова С.С., Ташенов А.К. Определение металла в пальмитатах меди (II) спектроскопией диффузного отражения // Материалы VI Междунар. Беремжановского съезда по химии и хим. технологии. — Алматы: Изд-во КазНУ, 2006. — С. 486–491.
- 6 Ягофарова А.Я., Досмагамбетова С.С. Определение меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения в твердых экстрактах // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — Т. 53, № 1. — С. 10–15.
- 7 Ягофарова А.Я., Ташенов А.К. Экстракция меди (II) расплавами смеси легкоплавких органических веществ // Вестн. КарГУ. Сер. Химия. — 2009. — Т. 53, № 1. — С. 78–82.

А.Я.Ягофарова, С.С.Досмағамбетова, А.К.Ташенов

Диффузиялық шағылысу спектроскопия арқылы мыс (II)-ні анықтау үшін сәулелену үлгілерінің жасалу әдістемесі

Диффузиялық шағылысу спектроскопия арқылы мыс (II)-ні анықтау үшін салыстыру үлгілерін жасау тәсілдері зерттелді. Сәулелену үлгілерін жасау әдісі ұсынылды. Сәулелену үлгілерінің беті ұсақ кемшілік пен біртектілікке зерттеу жұмыстары жүргізілді. Алынған үлгілердің сақтау ұзақтығының аналитикалық анықтаулардың қайталануына әсері көрсетілді. Алынған салыстыру үлгілердің көмегімен өлшеуді жұтылу спектрлерімен ғана емес, сонымен қатар диффузиялық шағылысу спектрлерімен де жүргізуге болатындығы анықталды.

A.Ya.Yagofarova, S.S.Dosmagambetova, A.K.Tashenov

Preparation method of samples for copper (II) determination with diffuse reflectance spectroscopy

The new method of reference samples preparation of copper (II) with diffuse reflectance spectroscopy was studied. A method of reference samples preparation was shown. The study of reference sample surface for the presence of defects and uniformity was done. The effect of storage time on the reproducibility of results reference samples was studied. It was found that we can measure using this reference samples both in absorption and in diffuse reflection.

References

- 1 Kachin S.V., Cosel N.A., Sagalakov S.A., Kalyakina O.P., Kononova O.N. *Bull. of Krasnodar State University, Ser. natures.*, 2003, 2, p. 115–122.
- 2 Kortyum G., Brown B., Herceg G. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk (Advances in Physical Sciences)*, 1965, 85, 2, p. 365–380.
- 3 Taylor K. John. *Handbook for SRM users*, Washington: Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ., 1993, 120 p.
- 4 Yagofarova A.Ya., Isayeva S.H., Dosmagambetova S.S., Tashenov A.K. *Bull. of the Kazakh National University. Chemistry Series*, 2007, 46, 4, p. 51–56.
- 5 Yagofarova A.Ya. Dosmagambetova S.S., Tashenov A.K. *Materials of the VI International Beremzhanov Congress about chemistry and chemical technology*, Almaty: Publ. of Kazakh National University, 2006, p. 486–491.
- 6 Yagofarova A.Ya., Dosmagambetova S.S. *Bull. of the Karaganda State University, Chemistry Series*, 2009, 53, 1, p. 10–15.
- 7 Yagofarova A.Ya., Tashenov A.K. *Bull. of the Karaganda State University, Chemistry Series*, 2009, 53, 1, p. 78–82.

Сведения об авторах

Ягофарова Альмира Ядкарровна — научный сотрудник, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева; Национальный центр биотехнологии, Астана.

Досмагамбетова Сауле Саркантаевна — преподаватель д.х.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана.

Ташенов Ауэзхан Карипханович — заведующий кафедрой химии д.х.н., профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.

Information about authors

Yagofarova Almira Yadkarovna — Scientific Researcher, L.N.Gumilyov Eurasian National University, National center for biotechnology, Astana.

Dosmagambetova Saule Sarkantaevna — Faculty member, Doctor of Chemical sciences, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Tashenov Auezhan Kariphanovich — Head of sub-faculty, Doctor of Chemistry, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Sh.K.Amerkhanova¹, V.D.Alexandrov²¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*²*Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Ukraine
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

Evaluation of heat-accumulating properties of organic acids and their composites with REE

In this paper the melting heat of palmitic and stearic acids was defined by the electrochemical method. It was shown that the melting process is accompanied by heat emission. During all time of thermal cycling the behavior of curve is preserved. It is found that for a mixture of palmitic acid and REE melting process is accompanied by changes in the structure of the complex and ion pairs. It was revealed that the heat of fusion of the composite of palmitic acid and cesium chloride is higher than of the organic acid through the formation of crystallization centers with a high melting point. Consequently, the mixture of organic acids containing cesium ions may be recommended as a heat accumulating material.

Key words: heat storage properties, organic acids, palmitic acid, stearin acid, REE, cesium chloride, melting heat, crystallization.

The heat-storage materials (HAM) based on phase transformations [1–10] are widely used currently in various fields of science and technology, in everyday life. They are used in the instrumentation for removing of heat at high heat loads to protect electronic devices from overheating, to stabilize the room temperature. In the heat power engineering they serve for the rational use of thermal energy and for accumulation of solar heat to smooth daily and seasonal peaks in energy consumption, lowering energy costs, in the heat accumulators for storing and transporting medicines and foods, for supporting the temperature in the cab of cars and railway locomotives etc.

Due to the lack of systematic studies of the influence of different factors on the liquid phase and the kinetics of solidification, the literature data contain a lot of contradiction that hinder the further development of the theory of crystallization of supercooled state and obtaining reliable experimental means of influence on the structure and properties of HAM. For the use as a storage tank there are following requirements to HAM: a phase transition should have a pronounced effect of the latent heat (ability to accumulate large amounts of heat in melting), slight supercooling during crystallization; possess good reproducibility phases transmission properties over a large number of thermal cycles, the phase transition should occur near real melting temperature, and they must be affordable and accessible; there should comply with health and environmental safety; there packing in a container and the container material must provide the best conditions for the transfer of heat.

The aim of the work is to determine the specific heat of fusion of organic acids and composites with REE. Therefore highly relevant is the assessment of latent heat of fusion of organic substances and modification of REE.

Experimental part

The determination of the specific heat of fusion was carried out by method [11]. The samples were heated by convection. Temperature control was carried out with a thermometer, which was immersed in the sample with visual and thermal analysis thermocouple (chromel-alumel) at measuring the thermal-EMF. Response function is the value of thermo-EMF.

Materials and Reagents. Palmitic and stearic acid used as the main objects, cesium chloride used as REE. Reagents were used of next classification (pure for analysis, reagent grade). Thermo-EMF was recorded using a voltmeter brand EV2265-1. Ratio of amount organic acid to amount REE is 1000:1.

Discussion of results

The results of thermo-EMF measurements for samples of organic acids and their mixtures with REE are depicted in Figures 1–3.

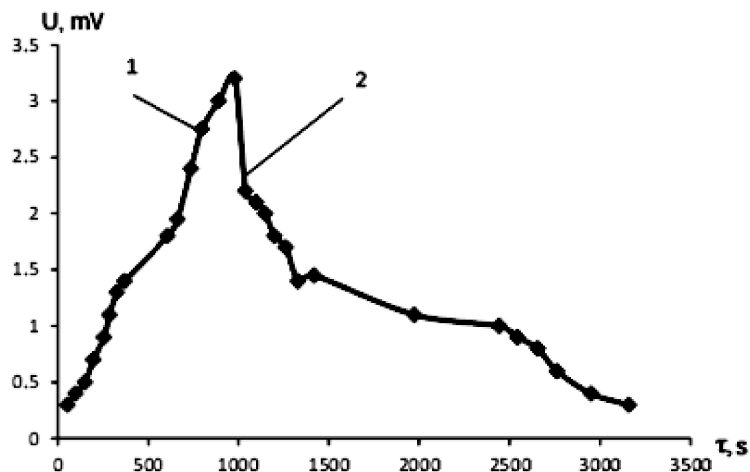


Figure 1. Change of thermo-EMF of chromel-alumel thermocouple in the melting process of palmitic acid

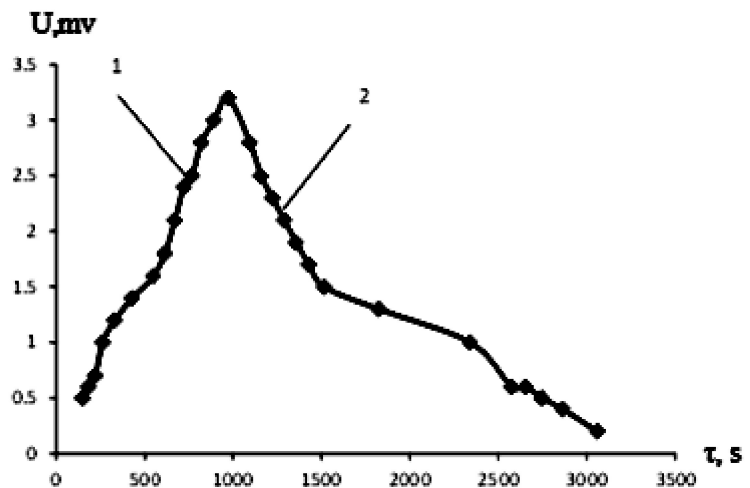


Figure 2. Change the thermo-EMF of chromel-alumel thermocouple in the melting process of palmitic acid with the addition of CsCl (the ratio of HL:CsCl is 1000:1)

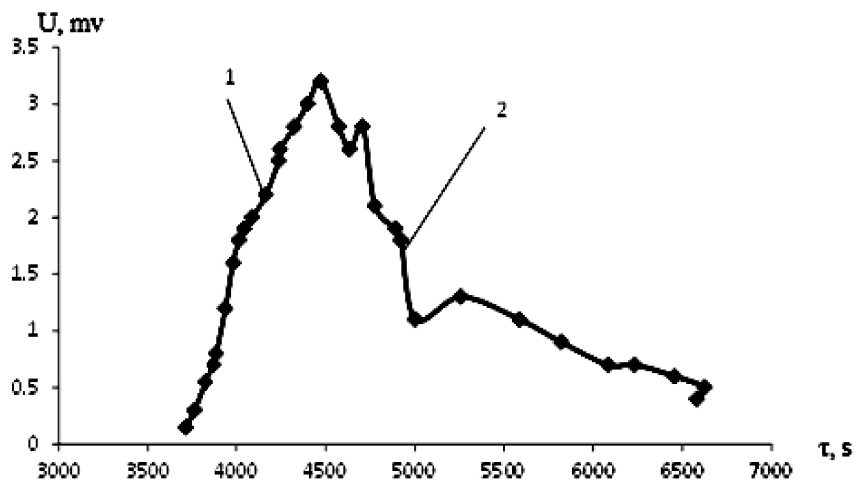


Figure 3. Change the thermo-EMF of chromel-alumel thermocouple in the melting process of stearic acid (second thermal cycle)

Kinetic curves of the heating and cooling of palmitic acid and mixtures with REE allow to judge the existence of several sections of the equilibrium and non-equilibrium explosive crystallization in which there is increased potential difference. So for the palmitic acid this process proceeds in interval 0.5–3.5 mV, which corresponds to 25–95 °C. As known, the difference in potential between metals with different thermal conductivity is due to the speed of electrons under the action of heat and the presence of traps in the metal connected with defects in the crystal lattice. The difference in the electrochemical potential of electrochemical circuit is due to various reaction ability of solution compounds or chemical reaction. Consequently, the cause of the current in the circuit might be the temperature and chemical potential.

In work [12] the process of melting mixtures of palmitic and stearic acids in a wide range of compositions was studied. It is shown that a mixture comprising 0.75 mole palmitic acid and 0.25 mole stearic acid is eutectic melt at 325 K, the melting enthalpy is 49.58 kJ/mole. This value is the maximum from two eutectics; this fact suggests the presence of a sufficiently high heat storage capacity, because of formation of chemical bonds between mixture components. I.e. melting heat is directly related to the strength of chemical bonds between the associates in the case of single-component system, between different substances in the case of a multicomponent system. Therefore, data of the thermo-EMF was calculated value of the specific heat of melting (crystallization) of palmitic and stearic acids (Table). It's shown that crystallization process is exothermic, and results according to literature data [13].

Table

Results of calculation of specific melting heat of palmitic, stearic acids and palmitic acid with CsCl

| Acid | Segment of the curve $T=f(\tau)$ | τ , s | T, C | λ , J/kg·K | Process | The rate of heat output, J/(kg·s) |
|-------------------------|----------------------------------|------------|-------|--------------------|------------------------------|-----------------------------------|
| Palmitic acid | A | 1045 | 80.00 | 214132 | Cooling the melt | 5.66 |
| | B | 1380 | 57.73 | | Crystallization of substance | |
| | C | 1715 | | | | |
| | D | 2050 | 52.37 | | Cooling of solid state | |
| Stearic acid | A | 4736 | 83.59 | 252932 | Cooling the melt | 6.11 |
| | B | 5126 | 54.73 | | Crystallization of substance | |
| | C | 5516 | | | | |
| | D | 5906 | 47.82 | | Cooling of solid state | |
| Palmitic acid with CsCl | A | 942 | 80.27 | 295233 | Cooling the melt | 3.93 |
| | B | 1532 | 58.95 | | Crystallization of substance | |
| | C | 2123 | | | | |
| | D | 2713 | 44.35 | | Cooling of solid state | |

As seen from Table, the value of the specific melting heat of mixture is above that of pure substance (solvent). Therefore, for enhancing the strength of chemical bonds between the components of fusion must be substances having donor-acceptor properties, as such alkali metal salts with a high value of crystal radius, namely, rubidium and cesium, which are the most powerful electron acceptors and can form a stable ion pair in the absence of polar solvent [14].

In this case, the melting process of mixture is accompanied by the formation of separate nucleation having higher internal energy and having a higher melting point. From the literature it is known that alkali metals have a higher melting temperature, which is decreased during transition from cation with low radius to cation with high radius in the case of inorganic salts. Therefore, supplementation with a higher melting point of either direct synthesis in the melt blend is method of increasing of heat-accumulating ability of materials [15].

Conclusion

Thus, as a result of studies, the melting point of palmitic and stearic acids and their mixtures with cesium chloride were determined. The specific melting heat of mixture (palmitic acid:REE) was calculated, it is shown that melting process of mixture proceeds in several stages, and the system has the type «fusion-solution». The melting heat of mixture with cesium chloride is higher than with palmitic acid, hence the addition of cesium chloride enhances heat storage properties of the organic substance.

References

- 1 *Левемберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А.* Аккумуляирование тепла. — Киев: Техника, 1991. — 112 с.
- 2 *Данилин В.Н., Долесов А.Г.* Тепло- и холодоаккумуляирующие материалы на основе ацетата натрия. — Краснодар: Кубанский гос. техн. ун-т, 2007. — Интернет-сайт: kubstu.ru/fams/dopoln8.htm.
- 3 *Коричевская Т.В.* Теплоаккумуляирующие материалы с фазовым переходом // Материалы конф. молодых ученых СММТ. — Киев: Ин-т техн. теплофизики НАН Украины, 2003. — С. 47–52.
- 4 *Хомюткин В.А.* Солнечная панель здания // АС СССР № 1601472. — 1990. — Бюл. № 39.
- 5 *Старкова Т.Н., Старков П.Н., Устинов Г.Б.* Солнечная панель здания // АС СССР № 1548618. — 1990. — Бюл. № 9.
- 6 *Книп Р., Кияйн Х., Крешелл П.* Теплоаккумуляирующая смесь для накопления и использования тепла фазового пре- вращения и способ ее получения // Патент. Германия, 1992.
- 7 *Levitsky E.A., Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Parmon V.N.* Chemical Heat Accumulators — a new approach to accumulating low potential heat // Solar Energy Materials Solar Celes. — 1996. — Vol. 44, No. 3. — P. 219–235.
- 8 *Линсберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем Я., Манцусита К.* Сохраняющий тепло материал // Патент. Япония. № 62–161756. Оpubл. 10.01.1989.
- 9 *Vatanbe J., Saito I., Nakai T.V.* Ускоряющее влияние зародышеобразующего агента на кристаллизацию гидратов со- лей, используемых в качестве ТАМ // Ind. Cryst. 87: Proc. 10-th Symp. (Sept. 21–25, 1987, Praha). — 1989. — P. 141–145.
- 10 *Моримото К., Аояго Х., Нисимура К.* Термоаккумуляирующий состав // Патент. Япония. № 59–173751. Оpubл. 17.03.1986.
- 11 *Волков А.Ф., Лумтиева Т.П.* Лабораторный практикум по физике. — Донецк: Изд-во ДонНТУ, 2011. — 389 с.
- 12 *Доценко С.П., Боровский А.Б., Фурсина А.Б.* Исследование фазовых диаграмм двойных систем жирных кислот // На- уч. журн. КубГАУ. — 2009. — Т. 53, № 9. — С. 1–8.
- 13 *Товбин И.М., Залипо М.Н., Журавлев А.М.* Производство мыла. — М.: Пищевая пром-сть, 1976. — 205 с.
- 14 *Коваленко В.И., Гайфутдинова Д.Н., Фурер В.Л.* Ионные слои стеаратов калия и натрия при жидкокристаллических переходах по данным инфракрасной спектроскопии // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. — 2001. — № 6. — С. 37–40.
- 15 *Мирная Т.А., Яремчук Г.Г.* Мезофазаобразование в тройной взаимной системе Na^+ , Pb^{2+} $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}^-$, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^-$ // Укр. хим. журн. — 2008. — Т. 74, № 11. — С. 16–21.

Ш.К.Әмерханова, В.Д.Александров

Органикалық қышқылдар және олардың СЖЭ мен композиттерінің жылушоғырландырғыш қасиеттерінің бағалануы

Мақалада пальмитинді және стеаринді қышқылдарының балқу жылулары электрохимиялық әдіспен анықталды. Балқу процесі жылу бөлінумен жүретіні айқындалған. Термоциклдандырудың барлық уақыты бойынша қысық жолы сақталған болатын. Пальмитин қышқылы мен СЖЭ қоспасы үшін балқу процесі комплекс құрылысының және ионды буларының өзгеруімен жүретіні байқалған. Жоғары балқу температурасы бар кристалдану орталықтарының қалыптасу арқасында органикалық қышқылға қарағанда цезий хлориді қосылған пальмитин қышқылы композитінің балқу жылуы жоғары екені белгіленген. Демек, құрамында цезий иондары бар органикалық қышқылының қоспасын жылушоғырландырушы материал ретінде ұсынуға болады.

Ш.К.Амерханова, В.Д.Александров

Оценка теплоаккумуляирующих свойств органических кислот и их композитов с РЗЭ

В статье электрохимическим методом определены теплоты плавления пальмитиновой и стеариновой кислот. Показано, что процесс плавления сопровождается выделением теплоты. В течение всего времени термоциклирования ход кривой сохраняется. Установлено, что для смеси пальмитиновой кислоты и РЗЭ процесс плавления сопровождается изменением структуры комплекса и ионных пар. Выявлено, что теплота плавления композита пальмитиновой кислоты с хлоридом цезия выше, чем для органической кислоты, за счет формирования центров кристаллизации с высокой температурой плавления. Следовательно, смесь органической кислоты, содержащая ионы цезия, может быть рекомендована в качестве теплоаккумуляирующего материала.

References

- 1 Levemberg V.D., Weaver M.R., Golstrem V.A. *Heat accumulation*, Kiev: Tekhnika, 1991, 112 p.
- 2 Danilin V.N., Dolesov A.G. *Heat and cold accumulation materials based on sodium acetate*, Krasnodar: Kuban State techn. Univ., 2007, website: kubstu.ru/fams/dopoln8.htm.
- 3 Korichevskaya T.V. *Materials of conf. of young exercises SMMT*, Kiev: Inst. of technical thermophysics of NASU, 2003, p. 47–52.
- 4 Homyutkin V.A. *Solar panel of building*, AC USSR No. 1601472, Bull. No. 39, 1990.
- 5 Starkova T.N., Starkov P.N., Ustinov G.B. *Solar panel of building*, AC USSR No. 1548618, Bull. No. 9, 1990.
- 6 Kniep R., Kiyayn H., Kreshell P. *Heat accumulation mixture for storing and utilizing heat of transformation and its method of preparation*, Patent, Germany, 1992.
- 7 Levitsky E.A., Aristov Yu.I., Tokarev M.M., Parmon V.N. *Solar Energy Materials Solar Celes.*, 1996, 44, 3, p. 219–235.
- 8 Linsberg V.D., Tkach M.R., Golstrem Ya., Mantsusita K. *Heat retaining material*, Pat. Japan № 62–161756, Publ. 10.01.1989.
- 9 Vatanbe J., Saito I., Nakai T.V. *Ind. Cryst. 87: Proc. 10-th Symp.* (Sept. 21–25, 1987, Praha), 1989, p. 141–145.
- 10 Morimoto K., Aoyago H., Nishimura K. *Accumulating composition*, Pat. Japan № 59–173751, Publ. 17.03.1986.
- 11 Volkov A.F., Lumpieva T.P. *Laboratory workshop on physics*, Donetsk: Donetsk National Technical University, 2011, 389 p.
- 12 Dotsenko S.P., Borovsky A.B., Fursina A.B. *Scientific Journal KubGAU*, 2009, 53, 9, p. 1–8.
- 13 Tovbin I.M., Zaliopo M.N., Zhuravlev A.M. *Manufacture of soap*, Moscow: Pishchevaya promyshlennost, 1976, 205 p.
- 14 Kovalenko V.I., Gaifutdinova D.N., Furer V.L. *Chemistry and Computational Simulation. Butlerov Communications*, 2001, 6, p. 37–40.
- 15 Mirnaya T.A., Yaremchuk G.G. *Ukr. chem. Journal*, 2008, 74, 11, p. 16–21.

Information about authors

Amerkhanova Shamshiya Kenzhegazinovna — Doctor of chemical sciences, Professor, Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Aleksandrov Valery Dmitrievich — Professor of Department of Physics and material science, Doctor of chemical sciences, Professor, Donbass national academy of civil engineering and architecture, Makeyevka, Ukraine.

Сведения об авторах

Амерханова Шамшия Кенжегазиновна — д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Александров Валерий Дмитриевич — профессор факультета физики и физического материаловедения д.х.н., профессор, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, Украина.

Sh.K.Amerkhanova, D.M.Shauyenova

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)*

Study of polymetallic Zhezkazgan deposit ore's flotation using phosphorus collectors

Sorption of collectors — dibutyldithiophosphate of ammonium and sodium on samples of polymetallic ores was investigated. Values adsorption equilibrium was determined. The sorption curve of selective collector (dibutyldithiophosphate sodium) was obtained. Also in the paper the comparative analysis of the flotation properties of dibutyldithiophosphate ammonium and sodium respect to polymetallic ore of deposit «Nurkazgan» is given. A high selectivity of dibutyldithiophosphate solution was established that enabled the development of flotation circuit.

Key words: flotation, collectors, dibutyldithiophosphate ammonium and sodium, polymetallic ore, metals, sorption, sorption capacity, selectivity.

It is known that problem of deep processing of mining products is currently acquired special urgency. It is included in the list of priority directions of science of the Republic of Kazakhstan. Nowadays analysis of the literature showed that researches of flotation ability of different collectors for ores in development selective flotation mode. Amine collectors were used for flotation extraction of scheelite from other calcareous minerals [1].

It is shown that dodecyltrimethylammonium acetate showed relatively high flotation properties towards scheelite. According to IR-spectrophotometry and adsorption tests revealed that for the salts of alkyl amines characterized by physical adsorption on the surface of minerals. In particularly dodecylacetate is secured firmly on the surface of scheelite than calcite [2, 3]. Also the kinetics of the adsorption of two surface compounds was investigated.

The relative amount of copper xanthate and dixantogen depends on the presence of copper atoms on the surface, therefore, the mobility of atoms in the interface region, which is different for each of the minerals. The amount obtained dixantogen increases for the slow diffusion of copper. Three selective flotations of minerals can be improved on the basis of differences in adsorption amyl xanthate (selective changes in the mineral hydrophobicity) under optimal conditions [4].

In the case of sulfide ore the flotation occurs at the exchange mechanism, followed by chemisorption of collectors. Various collectors compared to selective flotation of copper-zinc ore. Isopropylethylthionocarbonate (Z-200), butylxanthogenate, dibuthylammonium, ammonium dithiophosphate and mercaptobenzo-thiazole (MBT) were used as collectors. The latter collector has the effective selectivity at the flotation of chalcopyrite and marmatite [5].

Thereby the study of flotation properties of phosphorus collectors is relevant, because enrichment of disseminated ores is quite challenging, requiring an integrated approach with both technological and physical-chemical point of view. Purpose of research is study of the flotation properties of phosphorus-containing collectors with respect to polymetallic ore.

Experimental part

Flotation of polymetallic ore samples was carried out by the procedure described in work [6].

The calculation of basic indicators flotation was carried out using the formula [6].

Yield of product (concentrate) E (%) is calculated to:

$$E = \frac{m_k}{m} \cdot 100 \% . \quad (1)$$

The degree of extraction (%) is calculated to:

$$x = \frac{C_k m_k}{C_m} \cdot 100 \% , \quad (2)$$

where C_k , C_m — mineral amount in the concentrate and ore, mas. fraction.

Degree of concentration (enrichment) K is calculated to:

$$K = \frac{C_k}{C} \quad (3)$$

The atomic-absorbing analysis was made on the AA240 brand device.

Adsorption of phosphorus-containing collectors respect to polymetallic ore was carried out by the technique described in work [7].

Adsorption equilibrium constants were calculated by the formula:

$$C_L = C_M \frac{V_M}{V_L}, \quad (4)$$

where C_L , C_M is the concentration of the ligand and metal; V_L , V_M — its volume.

Adsorption value is calculated from the obtained values from equation:

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_p)V}{m}, \quad (5)$$

where C_0 , C_p — initial and equilibrium concentration of solution, mole·L⁻¹; V is the volume of solution in which the adsorption process, ml; m — amount of adsorbent, g.

Materials and reagents. As the main object was used polymetallic ore of Zhezkazgan deposit. Dibutyldithiophosphate sodium and ammonium were used as the collectors. Diisooctyldithiophosphate ammonium is used as the foaming agent. Calx was used for environment control.

Results and Discussion

Analysis of sorbent properties of collectors with respect to polymetallic ore particles was carried out. The studies were conducted on samples of Zhezkazgan deposit ore using the collectors based on derivatives dithiophosphoric acids. According to the results of atomic-absorption analysis the investigated ore is chalcopyrite. Consequently, the main ions in the crystal lattice of the composition are iron and copper ions.

It is known that the destruction of the solid state when disconnection occurs between the molecules, atoms and ions, unsaturated bonds appear on the surface. In this case, these are due Cu–S, Fe–S, so the interaction energy between the solid surface and the molecules gatherers determined by the strength and nature of the bond formed in the adjacent layer. Copper sulfide ores to mineralogical composition can be attributed to the low and average power dense [8].

I.e. key issue is to choose the most selective collector with energy of the same order. As previously mentioned fixing of the collector takes place closest to the surface layer which is monomolecular. This data confirms the lower equilibrium concentration in the collector solution (Tables 1 and 2).

Table 1

The results of potentiometric determination of adsorption equilibrium at the interface «copper – dibutyldithiophosphate sodium» (T=298 K)

| № solution | $C_0 \cdot 10^5$, mole·L ⁻¹ | $C_p \cdot 10^5$, mole·L ⁻¹ | $x/m \cdot 10^4$ | $\lg C_p$ | $\lg (x/m)$ |
|------------|---|---|------------------|-----------|-------------|
| 1 | 2.00 | 1.00 | 5.00 | -5 | -3.30 |
| 2 | 2.00 | 1.00 | 3.00 | -4.92 | -3.52 |
| 3 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | -4.00 | -4.92 |

Table 2

The results of potentiometric determination of adsorption equilibrium at the interface «copper ore – dibutyldithiophosphate ammonium» (T=298 K)

| № solution | $C_0 \cdot 10^5$, mole·L ⁻¹ | $C_p \cdot 10^5$, mole·L ⁻¹ | $x/m \cdot 10^4$ | $\lg C_p$ | $\lg (x/m)$ |
|------------|---|---|------------------|-----------|-------------|
| 1 | 1.00 | 0.80 | 1.00 | -5.097 | -4 |
| 2 | 1.00 | 1.00 | 0 | -5 | – |
| 3 | 1.00 | 1.00 | -1.00 | -4.921 | – |

As can be seen from the data in Table 2, low levels of sorption values for ammonium dibutyldithiophosphate indicate physical adsorption based on the Van-der-Waals interactions. In the case of sodium dibutyldithiophosphate the formation of strong covalent bonds with ions of copper or iron was observed.

This process is possible only in case of an exchange or hydroxyl groups, or sulfate and thiosulfate ions formed during the oxidation of the surface ore oxygen. In this connection, sorption isotherm has been built.

Analysis of the adsorption is showed that an increase in the equilibrium concentration of the collector the amount adsorbed on the surface of polymetallic ore is reduced. Therefore, the main process is the potential which determines the adsorption of copper ions or their complexes with the inner collector electrode electric double layer [8].

These compounds are crucial in securing an air bubble on the surface of the ore and the formation of water layer in the flotation. This water shell has a charge by the presence of a minor amount of counter ions, which, in this case, the ions are sodium or ammonium. E.Fervey and Ya.Overbek showed that presence of a double layer leads to repulsion between the particles and thereby to stabilize the system [9].

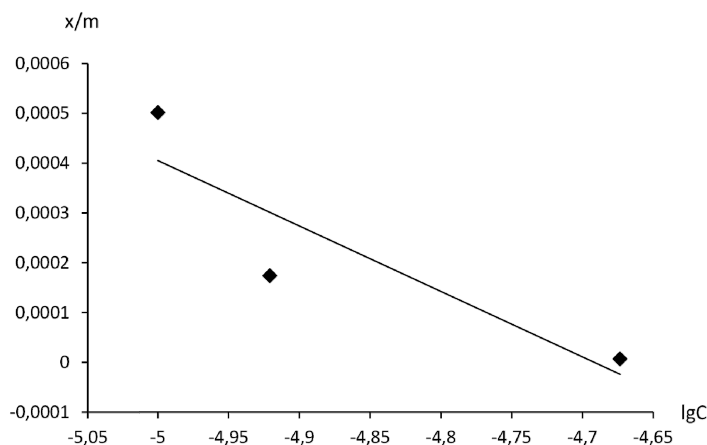


Figure 1. The adsorption isotherm of sodium molecules of dibuthyldithiophosphate at the interface «copper ore – solution»

In this regard, collectors on reducing the adsorption capacity can be arranged in the following line: $(C_4N_9O)_2PS_2Na \gg (C_4N_9O)_2PS_2NH_4$ likewise changes and hydration energy of the cations in the aqueous solution for a similar ions. Based on the fore going dibuthyldithiophosphate sodium was selected as the base agent and the ammonium dibuthyldithiophosphate can used as auxiliary flotation reagents.

Figure 2 shows a diagram of the laboratory tests for individual collectors with diisoocthyldithiophosphate ammonium as a foaming agent.

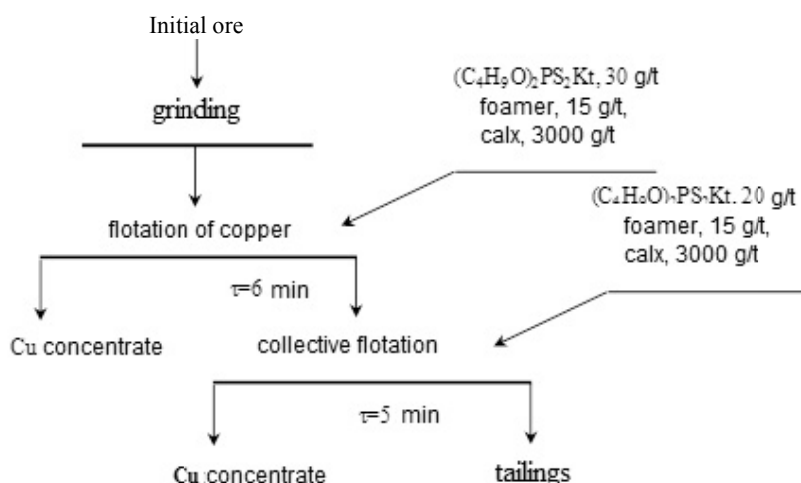


Figure 2. Schematic diagram of laboratory flotation in open loop for individual phosphorus collectors: Kt — Na^+ , NH_4^+

Table 3 shows the results obtained according to the scheme of collective flotation separation of copper concentrate for reservoir phosphorus.

Table 3

Results of experiments using circuit phosphorus-hydril collectors on pulp of current processing

| Product | Yield | | Extraction, % | | The degree of enrichment, % | |
|---|-------|-------|---------------|-------|-----------------------------|-------|
| | g | % | Cu | Fe | Cu | Fe |
| Dibuthyldithiophosphateammonium50g/t, diisobuthyldithiophosphateammonium15 g/t | | | | | | |
| concentrate | 0.23 | 2.31 | 54.08 | 58.02 | 7.08 | 7.59 |
| tailings | 9.77 | 97.69 | 45.92 | 41.98 | 49.72 | 45.45 |
| intotal | 10 | 100 | 100 | | 56.80 | 53.04 |
| Dibuthyldithiophosphateammonium50g/t, diisobuthyldithiophosphateammonium15 g/t | | | | | | |
| concentrate | 0.20 | 2.04 | 47.12 | 41.76 | 23.07 | 20.43 |
| tailings | 9.78 | 97.96 | 52.88 | 58.24 | 53.99 | 59.45 |
| intotal | 10 | 100 | 100 | | 77.06 | 79.88 |

According to the results of circuit flotation experiments revealed that sodium dibuthyldithiophosphate exhibits high flotation ability with respect to polymetallic ore. The degree of extraction of ore and copper and iron concentrate shows it. Application dibuthyldithiophosphate sodium improves the recovery of metal in the concentrate as compared to ammonium dibuthyldithiophosphate.

This fact is due to the different wettability, surface hydrophobicity, and consequently, on the other hand, ammonium ions constituting the outer shell of the electric double layer on the particle surface when attaching the air bubble, inhibit its degradation, which leads to reduction in the strength of Van-der-Waals bonds between the bubble and particle.

Conclusion

Thus, the behaviors of flotoreagents at the interface «solid–solution» were identified as a result of researches of flotation capacity of phosphorus collectors. It is shown, that sodium dibuthyldithiophosphate is characterized by high extraction degree of copper in concentrate, as this is due to the strength of the adsorption complex and hydrophobic complex «bubble-particle». The physical adsorption occurs in the case of ammonium dibuthyldithiophosphate, which degrades the ore flotation. Thereby the development of selective flotation reagent regime of polymetallic Zhezkazgan deposit ore by using dibuthyldithiophosphate sodium as collector was carried out.

References

- 1 Arnold R., Brownbill E.E., Ihle S.W. Hallimondtube flotation of scheelite and calcite with amines // Int. J. Miner. Process. — 1978. — Vol. 5, No. 2. — P.143–152.
- 2 Hicyilmaz C., Atalay U., Ozbayoglu G. Selective flotation of scheelite using amines // Miner. Eng. — 1993. — Vol. 6, No. 3. — P. 313–320.
- 3 Hicyilmaz C., Ozbayoglu G. The effects of amine and electrolytes on the zeta potential of scheelite from Uludag, Turkey // Miner. Eng. — 1992. — Vol. 5, No. 8. — P. 945–951.
- 4 Wenqing Qin, Fen Jiao, Wei Sun, Mingfei He, Hongjun Huang. Selective Flotation of Chalcopyrite and Marmatite by MBT and Electrochemical Analysis // Ind. Eng. Chem. Res. — 2012. — Vol. 51, No. 35. — P. 11538–11546.
- 5 Mielczarski J.A., Mielczarski E., Cases J.M. Interaction of amyl xanthate with chalcopyrite, tetrahydroite, and tennantite at controlled potentials. simulation and spectroelectrochemical results for two-component adsorption layers // Langmuir. — 1996. — Vol. 12, No. 26. — P. 6521–6529.
- 6 Балдаев Н.С. Лабораторный практикум по общей химической технологии. — Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2001. — 54 с.
- 7 Практикум по коллоидной химии / Под ред. М.И.Гельфмана. — СПб.: Лань, 2005.
- 8 Шляпов Р.М. Технология обогащения минерального сырья. — Караганда: Изд.-полигр. центр КРУ, 2012. — 138 с.
- 9 Гаврилов С.А., Громов Д.Г. Физика и химия поверхности: Учеб. пособие. — М., 2010. — 105 с.

Ш.К.Әмерханова, Д.М.Шауенова

Фосфорқұрамды коллекторлар қолданылған Жезқазған кен орнындағы полиметалды кендерінің флотациялануын зерттеу

Мыс кендері үлгілеріндегі натрий және аммоний дибутилдитиофосфат коллекторларының сорбциясы зерттелген. Адсорбциялық тепе-теңдігінің мәндері анықталған. Натрий дибутилдитиофосфаты болып анықталған селективті коллекторының сорбция қисығы алынған болатын. Кеннің беткі қабаты мен коллектор арасындағы әрекетінің сипаттамасы анықталған. Сонымен қатар «Нұрқазған» кен орнына қатысты натрий және аммоний дибутилдитиофосфаттарының флотациялық қасиеттерінің салыстырмалы талдауы жүргізілген болатын. Флотация схемасын дайындауға себеп болған натрий дибутилдитиофосфаттың жоғары селективтілігі айқындалған.

Ш.К.Амерханова, Д.М.Шауенова

Исследование флотиремости полиметаллической руды Жезказганского месторождения с использованием фосфорсодержащих коллекторов

Изучена сорбция коллекторов дибутилдитиофосфата аммония и натрия на образцах полиметаллической руды. Были определены величины адсорбционного равновесия. Получена кривая сорбции селективного коллектора, которым служил дибутилдитиофосфат натрия. Выявлен характер взаимодействия коллектора с поверхностью руды. Также в статье был проведен сравнительный анализ флотационных свойств дибутилдитиофосфата аммония и дибутилдитиофосфата натрия по отношению к полиметаллической руде месторождения «Нурказган». Установлена высокая селективность дибутилдитиофосфат натрия, что позволило провести разработку схемы флотации.

References

- 1 Arnold R., Brownbill E.E., Ihle S.W. *Int. J. Miner. Process.*, 1978, 5, 2, p. 143–152.
- 2 Hicyilmaz C., Atalay U., Ozbayoglu G. *Miner. Eng.*, 1993, 6, 3, p. 313–320.
- 3 Hicyilmaz C., Ozbayoglu G. *Miner. Eng.*, 1992, 5, 8, p. 945–951.
- 4 Wenqing Qin, Fen Jiao, Wei Sun, Mingfei He, Hongjun Huang. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 35, p. 11538–11546.
- 5 Mielczarski J.A., Mielczarski E., Cases J.M. *Langmuir*, 1996, 12, 26, p. 6521–6529.
- 6 Baldaev N.S. *Laboratory workshop of General Chemical Technology*, Ulan-Ude: Publ. House of VSGTU, 2001, 54 p.
- 7 *Workshop on Colloid Chemistry*, Ed. M.I.Gelfman, St. Petersburg, 2005.
- 8 Shlyapov R.M. *Technology of mineral processing*, Karaganda: KRU Publ. Center, 2012, 138 p.
- 9 Gavrilov S.A., Gromov D.G. *Physics and chemistry of the surface*, Moscow, 2010, 105 p.

Сведения об авторах

Амерханова Шамшия Кенжегазиновна — д.х.н., профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Шауенова Данагуль Маликовна — магистрант кафедры физической и аналитической химии, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Information about the authors

Amerkhanova Shamshiya Kenzhaginovna — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

ShauyENOVA Danagul Malikovna — Undergraduate of physical and analytical chemistry chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Sh.K.Amerkhanova, R.K.Zhaslan, A.S.Uali

*Ye.A.Buketov Karaganda State University
(E-mail: amerkhanova_sh@mail.ru)***Features of sorption of lead (II) and cadmium (II) on carbon sorbent of wood nature**

The carbon material of the wood nature modified with phosphoric acid with the subsequent carbonization at a temperature of 600 °C was used as a sorbent. Protodyakonov's equations describing influence of all factors the generalized equations (pH, duration of contact of a sorbent with solution, initial concentration of metals' ions, temperature) on the sorption capacity of sorbent were obtained as a result of studying cadmium (II) and lead (II) ions' sorption. The analysis of these results allows concluding that sorption of lead (II) and cadmium (II) ions on sorbents occur rather actively. Also the calculation of basic thermodynamic and kinetic parameters of the sorption process was carried out.

Key words: sorption, sorbent, heavy metals, sorption capacity of a sorbent, sewage treatment.

Nowadays special attention focuses to the introduction of waste-free technology, especially sewage treatment. Protection of water resources from depletion and pollution and their rational using for the needs of the national economics, is one of the most important problems requiring urgent solutions. The probability of entering into the wastewater is high at using of lead in various industries (metallurgy, metal working, electrical, petrochemical, etc.). Consequently, the water pools are contaminated with the ions of lead, cadmium and other toxic metals exceeding the maximum permissible concentrations (MPC). It is known that limiting indicator of health hazard of lead is sanitary and toxicological. It suffices to note that lead and its derivatives are classified by International Agency for Research on Cancer (IARC) as 2B Group substance (potential human carcinogens) [1].

For ensuring environmental safety, i.e. to reduce and prevent the water basins' pollution the wastewater should be cleaned. The solution of this problem can be cleaning up using different sorbents [2]. Analysis of the literature on library databases <http://elibrary.ru>, <http://scopus.com> showed that nowadays the use of water treatment with natural sorbents based on wood materials is especially relevant.

The purposes of this research are investigation of sorption of lead (II) and cadmium (II) ions on carbon wood sorbent, and establishment of optimum conditions in a mode of static adsorption on the solid-liquid interface.

Experimental part

The carbon sorbent of the wood origin (dry cones of a pine ordinary (lat. Pínussylvéstris)) was used as a sorbent [3–5]. The sorbent was activated with 10 M solution of orthophosphoric acid with the subsequent carbonization at a temperature of 600 °C; duration of processing is 1 hour, then the sorbent was washed out with distilled water and dried at 102–105 °C up to the constant weight.

The sorption in relation to metal ions was carried out under static conditions according to the 4-factorial 3-level matrix [5], on the basis of the experiment the method of planning experiment was taken [6].

Initial concentration of model solutions of lead (II) and cadmium (II) were 25, 50, 100 mg/l; pH was varied in the range of 4–8, temperature interval varied from 298 K to 318 K, sorption duration were 30, 45, 60 min.

Discussion of results

As a result of investigation of sorption of cadmium (II) and lead (II) ions generalized Protodyakonov' equations [6] were obtained. They describe the influence of all factors (pH, duration of contact of sorbent with solution, initial concentration of metals' ions, temperature) on the sorption value:

– for Pb²⁺ ions:

$$a = \frac{(0.26 \text{pH}^2 - 3.03 \text{pH} + 63.64) \cdot (0.96 C_{\text{init}} - 0.67) \cdot (-0.04T + 69.95) \cdot (-0.05\tau + 58.00)}{\bar{a}^3}; \quad (1)$$

– for Cd²⁺ ions:

$$a = \frac{(0.82 \ln \text{pH} + 53.73) \cdot (0.014 C_{\text{init}}^2 - 0.10 C_{\text{init}} + 56.81) \cdot (-0.0015T^2 - 0.92T + 194.57) \cdot (0.96\tau - 0.77)}{\bar{a}^3}. \quad (2)$$

These equations allow predicting the sorption capacity of a studied sorbent in relation to metals at a variation of the above said factors.

As a result of calculations it was established that in case of lead (II) ions sorption minimum value of purification degree is 93.14 % under conditions of pH = 4, initial concentration of the sorbent 25 mg/l, contact time is 60 min. and temperature 298 K; whereas the maximum of purification degree (99.11 %) from lead (II) ions is observed in sorption process under following conditions: pH = 8, $T = 298$ K, $C_{init} = 100$ mg/l, $\tau = 60$ min.

The analysis of experimental data obtained on sorption of cadmium (II) ions on active coals on the basis of modified coniferous wood have shown, that the maximum purification degree (90.86 %) is reached when sorption cleaning carrying out at pH = 8, initial concentration 100 mg/l, contact time 60 min and temperature 298 K.

Sorption capacity of the sorbent in relation to lead (II) and cadmium (II) ions was studied in dependence on pH in static conditions. Dependence of sorption capacity of lead (II) and cadmium (II) ions on solution pH is given in figure.

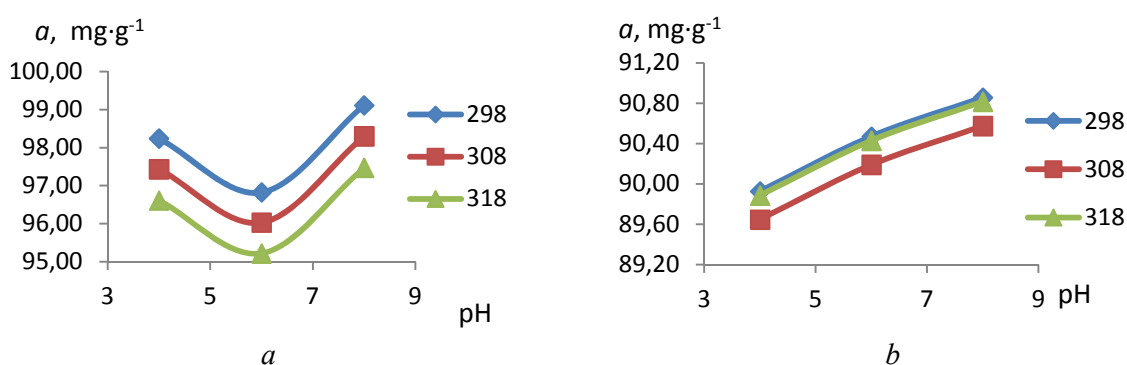


Figure. Sorption capacity of sorbent in relation to lead (II) (a) and cadmium (II) (b) ions in dependence on pH; initial concentration of metal is 100 mg/l

As seen from figure, the sorption curve of metal ions passes through a minimum, with decreasing acidity in the range of pH = 4÷9, reaches a minimum at a value of pH equal to 6 and, then, increases. The most optimum pH of medium is 8. Lead is sorbed in the form of $PbOH^+$ ion at $pH \geq 8$. Such ions have a smaller charge and bigger radiuses, and smaller hydration degree. So they enter easily into electrostatic interactions and an ionic exchange in comparison with Pb^{2+} ion.

In case of cadmium (II) ions the sorption capacity of sorbent increases with rising medium acidity. A relatively small degree of sorption in more acidic mediums ($pH < 5$) is caused, presumably, by the fact that sorbent in this medium is in the protonated state; sorption proceeds as a result of coordinating interaction with the P = O groups.

However, these groups also absorb protons, due to the formation of hydrogen bonds $-P=O \cdots H^+$, it leads to replacement of lead ions. In this interval of acidity of water solutions the cadmium ions are in a form of aqua complexes ($[Cd(H_2O)_n]^{2+}$). Thus, results show that slightly alkaline medium (pH 8) is the most favorable for occurring the sorption process. Accordingly, all further investigations were carried out at the optimum value of pH (pH = 8).

Isotherms of sorption were recalculated in isotherms of the Lengmyur's equation in a rectilinear form, and sorption constants (K) at temperature of 298, 303 and 318 K were calculated. On the basis of sorption constants the enthalpy change (ΔH), isobaric-isothermal potential (ΔG) and entropy changes (ΔS) were calculated:

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \left(\frac{K_i}{K_k} \right)}{T_i - T_k}; \quad (3)$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i; \quad (4)$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i} \quad (5)$$

Results of calculations are given in Table 1.

Table 1

The basic characteristics of sorption of lead (II) and cadmium (II) ions on the sorbent obtained on the basis of coniferous wood

| Determined characteristic | Temperature, K | Sorption of ions | |
|---------------------------|----------------|------------------|------------------|
| | | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| Constants of sorption | 298 | 1.083 | 1.191 |
| | 308 | 1.091 | 1.192 |
| | 318 | 1.101 | 1.194 |
| -ΔG, kJ/mole | 298 | 0.19 | 0.43 |
| | 308 | 0.22 | 0.44 |
| | 318 | 0.25 | 0.47 |
| -ΔH, kJ/mole | – | 0.63 | 0.09 |
| -ΔS, J·mole/K | 298 | 1.46 | 0.67 |
| | 308 | 1.33 | 0.60 |
| | 318 | 1.19 | 0.52 |

The analysis of the results obtained allows concluding that sorption processes of lead (II) and cadmium (II) ions on sorbents occur rather actively. The negative values of enthalpy and isobaric-isothermal potential indicate on spontaneous nature of sorption process. The results have shown, that the formation of strong adsorptive complexes had occurred, thus capacity of sorbents in relation to heavy toxic metals is sufficiently high, therefore, allows to extract large amount of metals from water in wide range of temperatures [7].

Further the calculation of distribution coefficient D at pH at which maximum sorption was made (Table 2):

$$D = \frac{C_{sorp} \cdot V_{sol}}{m_{sorp} \cdot C_{res}} \quad (6)$$

where C_{sorp} is amount of metal ions in sorbent phase (mg/l); V_{sol} is volume of water phase (ml), m_{sorp} is mass of sorbent (g), C_{res} is amount of not sorbed metal ions after sorption.

Table 2

Change of Distribution Coefficients D (initial concentration of metals ions is 100 mg·L⁻¹)

| T, K | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
|------|------------------|------------------|
| 298 | 5584.82 | 496.85 |
| 308 | 2890.63 | 480.45 |
| 318 | 1925.53 | 494.36 |

The greatest values of distribution coefficient (>500) are attained for Pb²⁺ ions. The distribution coefficients show that the sorbent can be used for concentration of lead (II) from solutions in static and dynamic conditions.

The time of establishment of sorption balance is necessary for the characteristic and the description of equilibrium processes, and the value of entropy of activation is needed for the formation of activated complex, for mechanisms of sorption of lead (II) and cadmium (II) ions on sorbent.

As a result of investigation the rate constants of sorption, $S^\#$ and E_{act} of lead (II) and cadmium (II) ions on the modified sorbent at temperatures of 298, 308 and 318 K were calculated:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_o}{C_i} \quad (7)$$

where C_o is initial concentration of metal, mg/l, C_i is concentration of metal ions at time τ ; τ — time, s.

The values of sorption energy (E_{act}) were calculated according to Arrhenius's graphs in coordinates of « $\ln K - 1/T$ », modification of formation entropy of sorption complexes ($S^\#$) were calculated by Eyring equation:

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R}, \quad (8)$$

where PZ_0 is preexponential factor in Arrhenius equation; $\Delta S^\#$ is the modification of formation entropy of sorption complexes; R — gas constant; T — temperature, K.

Results of calculations of constants of sorption kinetics, E_{act} and $S^\#$ of lead (II) and cadmium (II) ions using modified sorbent are given in Table 3.

Table 3

Thermodynamic characteristics of kinetics of sorption of lead (II) and cadmium (II) ions

| Determined characteristic | Temperature, K | Sorption of ions | |
|--|--------------------------------|------------------|------------------|
| | | Pb ²⁺ | Cd ²⁺ |
| Rate constants $K \cdot 10^{-3}, s^{-1}$ at temperatures, K | 298 | 0.66 | 3.53 |
| | 308 | 0.86 | 4.33 |
| | 318 | 1.07 | 4.33 |
| E_{act} , kJ/mole | in the range of 298 K to 318 K | 18.65 | 8.20 |
| $-\Delta S^\#, J/mole \cdot K$ | 298 | 74.24 | 95.20 |
| | 308 | 74.51 | 95.48 |
| | 318 | 74.77 | 95.74 |

Practically all studied sorption curves have reasonably steep initial portion of isotherms of sorption kinetics. Apparently from the results of experiments, the sorption is sufficiently fast and ends in 30 min. This allows concluding that all sorbate adsorbed on the sorbent.

Conclusion

Thus, the results indicate on high efficiency of using the sorbent formed on the basis of coniferous wood with the subsequent modification for sewage treatment from heavy toxic metals, such as lead and cadmium, with purification degree to 99 %.

References

- 1 Хотунцев Ю.Л. Человек, технологии, окружающая среда. — М.: Устойчивый мир, 2001. — 275 с.
- 2 Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. — Л.: Химия, 1982. — 168 с.
- 3 Амерханова Ш.К., Призарова Г., Дюсенбаева А., Жаслан Р.К. Исследование сорбционной способности шишек сосны обыкновенной по отношению к ионам свинца (II) и меди (II) // Химический журнал Казахстана. — 2012. — № 38. — С. 196–198.
- 4 Амерханова Ш.К., Шәріпова З.М., Уәли А.С. т.б. Қылқан жапырақ ағаш негізіндегі көміртекті сорбентті алу және оның қасиеттері // Қарағанды ун-нің хабаршысы. Химия сер. — 2013. — № 1(69). — 21–23-б.
- 5 Амерханова Ш.К., Уәли А.С., Дюсенбаева А.К. и др. Получение и исследование свойств сорбентов на основе модифицированной хвойной древесины // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: Тез. докл. XXIII Рос. молодежн. науч. конф. (23–26 апр. 2013). — Екатеринбург, 2013. — С. 67–68.
- 6 Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. — Алматы: Наука, 1977. — 37 с.
- 7 Шачнева Е.Ю., Алыков Н.М., Арчибасова Д.Е. Адсорбция кадмия из водных растворов на модифицированных сорбентах // Техника и технология пищевых производств. — 2012. — Т. 4, № 4. — С. 171–175.

Ш.К.Әмерханова, Р.К.Жаслан, А.С.Уәли

Ағаш негізіндегі көміртекті сорбенттегі қорғасын (II) мен кадмий (II)-ге қатысты сорбцияның ерекшеліктері

Сорбент ретінде ортофосфор қышқылымен модифицирленген, 600°C температурада кезекті карбонизацияға ұшыраған ағаш негізіндегі көміртекті сорбент қолданылды. Қорғасын (II) мен

кадмий (II) иондарына қатысты сорбцияны зерттеу нәтижесінде сорбенттің сорбциялық сыйымдылығына әсер ететін барлық факторларды (рН, сорбенттің ерітіндімен байланыс ұзақтығы, металл иондарының бастапқы концентрациялары, температура) қамтитын Протодьяконовтың жалпы теңдеуі алынды. Зерттеу нәтижелері қарастырылып отырған сорбенттің қорғасын мен кадмий иондарына қатысты сорбциясы белсенді екенін көрсетті. Сонымен қатар сорбция процесінің негізгі термодинамикалық және кинетикалық көрсеткіштерінің есептеу нәтижелері берілді.

Ш.К.Амерханова, Р.К.Жаслан, А.С.Уали

Особенности сорбции свинца (II) и кадмия (II) на углеродном сорбенте древесной природы

В качестве сорбента был использован углеродный сорбент древесной природы, который был модифицирован ортофосфорной кислотой с последующей карбонизацией при температуре 600 °С. В результате изучения сорбции ионов кадмия (II) и свинца (II) были получены обобщенные уравнения Протодьяконова, описывающие влияние всех факторов (рН, продолжительность контакта сорбента с раствором, исходная концентрация ионов металлов, температура) на сорбционную емкость сорбента. Анализ полученных результатов позволил сделать вывод о том, что сорбция ионов свинца и кадмия на рассматриваемых сорбентах идет достаточно активно. Также был проведен расчет основных термодинамических и кинетических параметров процесса сорбции.

References

- 1 Hotuntsev Yu.L. *Human, technologies, environment*, Moscow: Ustoichiviy mir, 2001, 275 p.
- 2 Smirnov A.D. *Sorption water purification*, Leningrad: Khimiya, 1982, 168 p.
- 3 Amerkhanova Sh.K., Pnazarova G., Dyusenbayeva A., Zhaslan R.K. *The Chemistry Journal of Kazakhstan*, 2012, 38, p. 196–198.
- 4 Amerkhanova Sh.K., Sharipova Z.M., Uali A.S. et al. *Bulletin of Karaganda University, Ser. Chem.*, 2013, 1(69), p. 21–23.
- 5 Amerkhanova Sh.K., Uali A.S., Dyusenbayeva A.K. et al. *Problems of theoretical and experimental chemistry: Abstracts of the XXIII Russian scientific conf. of young scientists (April, 23–26, 2013)*, Yekaterinburg, 2013, p. 67–68.
- 6 Malyshev V.P. *Mathematical planning of metallurgical and chemical experiment*, Alma-Ata: Nauka, 1977, 37 p.
- 7 Shachneva E.Yu., Alykov N.M., Archibasova D.E. *Equipment and technology of food production*, 2012, 4, 4, p. 171–175.

Сведения об авторах

Амерханова Шамшия Кенжегазиновна — доктор химических наук, профессор, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Уали Айтolkын Сайлаубеккызы — кандидат химических наук, доцент, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Жаслан Рымгуль Куатовна — студент, химический факультет, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Information about authors

Amerkhanova Shamshiya Kenzhaginovna — Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Uali Aitolkyn Sailaubekkyzy — Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Zhaslan Rumgul Kuatovna — Student, Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

УДК 541.123.31:544.351.3

Р.Ш.Еркасов¹, Р.М.Несмеянова², А.Колпек², Г.Ж.Байсалова¹,
Г.Г.Абдуллина², Р.С.Оразбаева¹

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана;

²Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова
(E-mail: erkass@mail.ru)

Растворимость в системе хлорид марганца – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °С

Методом растворимости при 25 °С изучены гетерогенные равновесия в четырехкомпонентной системе: хлорид марганца – карбамид – хлороводородная кислота – вода. Найдены закономерности взаимного влияния компонентов друг на друга, концентрационные границы образования соединений, существование которых было ранее установлено при изучении растворимости составляющих трехкомпонентных систем, а также двух новых координационных соединений, содержащих в своем составе одновременно хлорид марганца, карбамид и хлороводородную кислоту.

Ключевые слова: метод растворимости, четырёхкомпонентная система, карбамид, хлороводородная кислота, амидкислота, координационные соединения марганца.

В продолжение исследования процессов и продуктов взаимодействия в четырёхкомпонентных системах соль биометалла – амид – кислота – вода [1, 2] изучена растворимость в системе хлорид марганца – карбамид – хлороводородная кислота – вода.

Метод изучения растворимости в системе заключался в насыщении эвтонических растворов систем хлорид марганца – карбамид – вода и карбамид – хлороводородная кислота – вода возрастающими количествами четвёртого компонента. Пробы твёрдой и жидкой фаз анализировали химическими анализами на содержание хлорида марганца (комплексометрическое титрование трилоном Б), карбамида (по количеству азота методом Кьельдаля), хлороводородной кислоты (титрование 0,1 н. раствором гидроксида натрия), твердая фаза контролировалась также кристаллооптическим и рентгенофазовым методами анализа [3–5].

Результаты по растворимости в системе приведены в таблице (мас. %) и графически изображены на рисунке в виде центральной проекции пространственной изотермы.

Фигуративные точки на проекции диаграммы выражают состав безводной части системы (солевой состав). Для учёта содержания воды в системе рассчитаны значения водного числа, которое равно количеству молей воды, необходимого для растворения 1 моля суммы солей, находящихся в растворе.

Ветвь изотермы, включающая точки 1–5, отвечает кристаллизации эвтонического состава системы хлорид марганца – карбамид – вода $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. С ростом концентрации хлороводородной кислоты в эвтоническом растворе от 0 до 6,80 % происходит кристаллизация этих соединений из растворов содержащих карбамид от 63,19 до 59,01 % и хлорид марганца от 15,94 до 19,18 %. При этом наблюдается понижение значения водного числа от 0,98 до 0,63, что указывает на всаливающее действие хлороводородной кислоты на растворимость эвтонической смеси. В результате протекающего взаимодействия в точке 5 наблюдается кристаллизация нового химического соединения — $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$.

Таблица

Растворимость в системе $MnCl_2 - CO(NH_2)_2 - HCl - H_2O$ при 25 °С

| № точек | Состав жидкой фазы, мас. % | | | Состав жидкой фазы в сухих компонентах, мас. % | | | Водное число, ω | Равновесная твердая фаза | |
|---------|----------------------------|--------------|-------|--|----------|--------------|-----------------|--------------------------|---|
| | $MnCl_2$ | $CO(NH_2)_2$ | HCl | H_2O | $MnCl_2$ | $CO(NH_2)_2$ | | | HCl |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| 1 | 15,94 | 63,19 | 0 | 20,87 | 20,14 | 79,86 | 0 | 0,98 | $CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ |
| 2 | 18,01 | 61,62 | 1,34 | 19,03 | 22,24 | 76,10 | 1,65 | 0,88 | "–" |
| 3 | 18,55 | 59,78 | 3,17 | 18,5 | 22,76 | 73,35 | 3,89 | 0,84 | "–" |
| 4 | 19,15 | 59,13 | 5,71 | 16,01 | 22,80 | 70,40 | 6,80 | 0,69 | "–" |
| 5 | 19,18 | 59,01 | 6,80 | 15,01 | 22,57 | 69,43 | 8,00 | 0,63 | $CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HCl$ |
| 6 | 20,99 | 57,08 | 6,91 | 15,02 | 24,70 | 67,17 | 8,13 | 0,64 | $MnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ |
| 7 | 23,11 | 54,17 | 7,08 | 15,64 | 27,39 | 64,21 | 8,39 | 0,68 | "–" |
| 8 | 25,44 | 51,50 | 8,57 | 14,49 | 29,75 | 60,23 | 10,02 | 0,62 | "–" |
| 9 | 26,41 | 49,09 | 9,99 | 14,51 | 30,89 | 57,42 | 11,69 | 0,62 | "–" |
| 10 | 28,58 | 46,08 | 11,37 | 13,97 | 33,22 | 53,56 | 13,22 | 0,59 | "–" |
| 11 | 28,36 | 44,78 | 12,88 | 13,98 | 32,97 | 52,06 | 14,97 | 0,59 | $MnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \cdot CO(NH_2)_2 \cdot HCl$ |
| 12 | 29,06 | 41,6 | 10,34 | 19 | 35,88 | 51,36 | 12,77 | 0,87 | $MnCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 + MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2$ |
| 13 | 30,63 | 38,56 | 7,86 | 22,95 | 39,75 | 50,05 | 10,20 | 1,16 | "–" |
| 14 | 29,79 | 36,32 | 5,97 | 27,92 | 41,33 | 50,39 | 8,28 | 1,54 | "–" |
| 15 | 29,58 | 34,06 | 3,42 | 32,94 | 44,11 | 50,79 | 5,10 | 2,04 | "–" |
| 16 | 27,48 | 31,98 | 1,40 | 39,14 | 45,15 | 52,55 | 2,30 | 2,75 | "–" |
| 17 | 26,61 | 30,50 | 0 | 42,89 | 46,59 | 53,41 | 0 | 3,31 | "–" |
| 18 | 0 | 58,40 | 11,56 | 30,04 | 0 | 83,48 | 16,52 | 1,29 | $CO(NH_2)_2 + 2CO(NH_2)_2 \cdot HCl$ |
| 19 | 2,36 | 58,05 | 11,57 | 28,02 | 3,28 | 80,65 | 16,07 | 1,19 | "–" |
| 20 | 4,47 | 57,84 | 11,72 | 25,97 | 6,04 | 78,13 | 15,83 | 1,09 | "–" |
| 21 | 7,37 | 60,93 | 12,63 | 19,07 | 9,11 | 75,29 | 15,61 | 0,75 | "–" |
| 22 | 10,13 | 61,04 | 12,85 | 15,98 | 12,06 | 72,65 | 15,29 | 0,61 | "–" |
| 23 | 13,08 | 60,72 | 13,25 | 12,95 | 15,03 | 69,75 | 15,22 | 0,49 | $CO(NH_2)_2 + 2CO(NH_2)_2 \cdot HCl + MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HCl$ |
| 24 | 14,42 | 57,83 | 12,72 | 15,03 | 16,97 | 68,06 | 14,97 | 0,58 | $MnCl_2 \cdot 2CO(NH_2)_2 \cdot HCl$ |
| 25 | 15,44 | 57,77 | 11,73 | 15,06 | 18,18 | 68,01 | 13,81 | 0,59 | "–" |

Продолжение таблицы

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|---|
| 26 | 17,68 | 57,49 | 10,30 | 14,53 | 20,69 | 67,26 | 12,05 | 0,58 | "- |
| 27 | 18,88 | 58,74 | 8,35 | 14,03 | 21,96 | 68,33 | 9,71 | 0,57 | "- |
| 28 | 13,15 | 59,14 | 15,67 | 12,04 | 14,95 | 67,24 | 17,81 | 0,44 | 2CO(NH ₂) ₂ · HCl |
| 29 | 13,12 | 57,23 | 17,61 | 12,04 | 14,92 | 65,06 | 20,02 | 0,43 | "- |
| 30 | 14,41 | 54,21 | 19,32 | 12,06 | 16,39 | 61,64 | 21,97 | 0,43 | "- |
| 31 | 15,25 | 52,29 | 20,42 | 12,04 | 17,34 | 59,45 | 23,22 | 0,43 | "- |
| 32 | 15,52 | 49,51 | 22,92 | 12,05 | 17,65 | 56,29 | 26,06 | 0,42 | "- |
| 33 | 15,82 | 47,86 | 24,3 | 12,02 | 17,98 | 54,40 | 27,62 | 0,42 | "- |
| 34 | 15,90 | 45,98 | 26,36 | 11,76 | 18,02 | 52,11 | 29,87 | 0,40 | 2CO(NH ₂) ₂ · HCl + CO(NH ₂) ₂ · HCl + + MnCl ₂ · CO(NH ₂) ₂ · HCl |
| 35 | 0 | 46,98 | 22,91 | 30,11 | 0 | 67,22 | 32,78 | 1,18 | 2CO(NH ₂) ₂ · HCl + CO(NH ₂) ₂ · HCl |
| 36 | 1,72 | 48,10 | 24,12 | 26,06 | 2,33 | 65,05 | 32,62 | 0,98 | "- |
| 37 | 5,04 | 48,16 | 24,75 | 22,05 | 6,47 | 61,78 | 31,75 | 0,80 | "- |
| 38 | 7,30 | 48,72 | 25,95 | 18,03 | 8,91 | 59,44 | 31,66 | 0,63 | "- |
| 39 | 9,56 | 47,49 | 25,97 | 16,98 | 11,52 | 57,20 | 31,28 | 0,60 | "- |
| 40 | 11,75 | 47,29 | 26,08 | 14,88 | 13,80 | 55,56 | 30,64 | 0,52 | "- |
| 41 | 16,33 | 43,45 | 26,96 | 13,26 | 18,83 | 50,09 | 31,08 | 0,46 | CO(NH ₂) ₂ · HCl |
| 42 | 17,50 | 38,82 | 27,6 | 16,08 | 20,85 | 46,26 | 32,89 | 0,58 | "- |
| 43 | 17,95 | 36,18 | 27,86 | 18,01 | 21,89 | 44,13 | 33,98 | 0,66 | "- |
| 44 | 18,38 | 31,50 | 29,18 | 20,94 | 23,25 | 39,84 | 36,91 | 0,79 | "- |
| 45 | 17,53 | 28,08 | 30,40 | 23,99 | 23,06 | 36,94 | 39,99 | 0,92 | "- |
| 46 | 16,52 | 24,19 | 32,25 | 27,04 | 22,64 | 33,16 | 44,20 | 1,06 | "- |
| 47 | 14,54 | 21,79 | 33,62 | 30,05 | 20,79 | 31,15 | 48,06 | 1,19 | "- |
| 48 | 18,38 | 43,58 | 25,01 | 13,03 | 21,13 | 50,11 | 28,76 | 0,46 | MnCl ₂ · CO(NH ₂) ₂ · HCl |
| 49 | 21,55 | 43,45 | 21,89 | 13,11 | 24,80 | 50,01 | 25,19 | 0,49 | "- |
| 50 | 23,86 | 43,07 | 19,60 | 13,47 | 27,57 | 49,77 | 22,65 | 0,52 | "- |
| 51 | 25,13 | 43,58 | 17,15 | 14,14 | 29,27 | 50,76 | 19,97 | 0,56 | "- |
| 52 | 27,34 | 43,89 | 14,79 | 13,98 | 31,78 | 51,02 | 17,19 | 0,57 | "- |
| 53 | 28,58 | 41,10 | 15,21 | 15,11 | 33,67 | 48,42 | 17,92 | 0,63 | MnCl ₂ · 2CO(NH ₂) ₂ |
| 54 | 30,85 | 37,86 | 15,33 | 15,96 | 36,71 | 45,05 | 18,24 | 0,68 | "- |
| 55 | 33,24 | 33,20 | 16,55 | 17,01 | 40,05 | 40,00 | 19,94 | 0,74 | "- |
| 56 | 33,21 | 30,11 | 17,5 | 19,18 | 41,09 | 37,26 | 21,65 | 0,85 | "- |
| 57 | 34,39 | 26,42 | 20,13 | 19,06 | 42,49 | 32,64 | 24,87 | 0,84 | "- |
| 58 | 34,92 | 24,08 | 21,11 | 19,89 | 43,59 | 30,06 | 26,35 | 0,88 | "- |
| 59 | 34,03 | 22,53 | 23,49 | 19,95 | 42,51 | 28,14 | 29,34 | 0,86 | MnCl ₂ · 2CO(NH ₂) ₂ + MnCl ₂ · 4H ₂ O |

О к о н ч а н и е т а б л и ц ы

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|---------------------------------------|
| 60 | 48,79 | 12,79 | 0 | 38,42 | 79,23 | 20,77 | 0 | 3,55 | "– |
| 61 | 46,29 | 13,14 | 2,60 | 37,97 | 74,63 | 21,18 | 4,19 | 3,20 | "– |
| 62 | 44,32 | 14,08 | 5,60 | 36 | 69,25 | 22,00 | 8,75 | 2,70 | "– |
| 63 | 43,79 | 14,60 | 7,51 | 34,1 | 66,45 | 22,15 | 11,40 | 2,37 | "– |
| 64 | 41,08 | 15,92 | 11,07 | 31,93 | 60,35 | 23,39 | 16,26 | 1,98 | "– |
| 65 | 39,24 | 16,70 | 14,01 | 30,05 | 56,10 | 23,87 | 20,03 | 1,71 | "– |
| 66 | 37,51 | 17,42 | 16,90 | 28,17 | 52,22 | 24,25 | 23,53 | 1,49 | "– |
| 67 | 35,98 | 19,29 | 19,84 | 24,89 | 47,90 | 25,68 | 26,41 | 1,20 | "– |
| 68 | 34,91 | 21,05 | 21,90 | 22,14 | 44,84 | 27,04 | 28,13 | 1,00 | "– |
| 69 | 34,56 | 18,87 | 24,59 | 21,98 | 44,30 | 24,19 | 31,52 | 0,97 | MnCl ₂ · 4H ₂ O |
| 70 | 33,52 | 15,25 | 26,11 | 25,12 | 44,76 | 20,37 | 34,87 | 1,13 | "– |
| 71 | 31,91 | 12,65 | 27,32 | 28,12 | 44,39 | 17,60 | 38,01 | 1,29 | "– |
| 72 | 31,64 | 9,88 | 27,54 | 30,94 | 45,82 | 14,31 | 39,88 | 1,47 | "– |
| 73 | 30,36 | 6,77 | 28,88 | 33,99 | 45,99 | 10,26 | 43,75 | 1,65 | "– |
| 74 | 28,45 | 6,49 | 30,70 | 34,36 | 43,34 | 9,89 | 46,77 | 1,62 | "– |
| 75 | 25,62 | 2,54 | 33,89 | 37,95 | 41,29 | 4,09 | 54,62 | 1,79 | "– |
| 76 | 22,99 | 1,49 | 35,52 | 40,00 | 38,32 | 2,48 | 59,20 | 1,88 | "– |

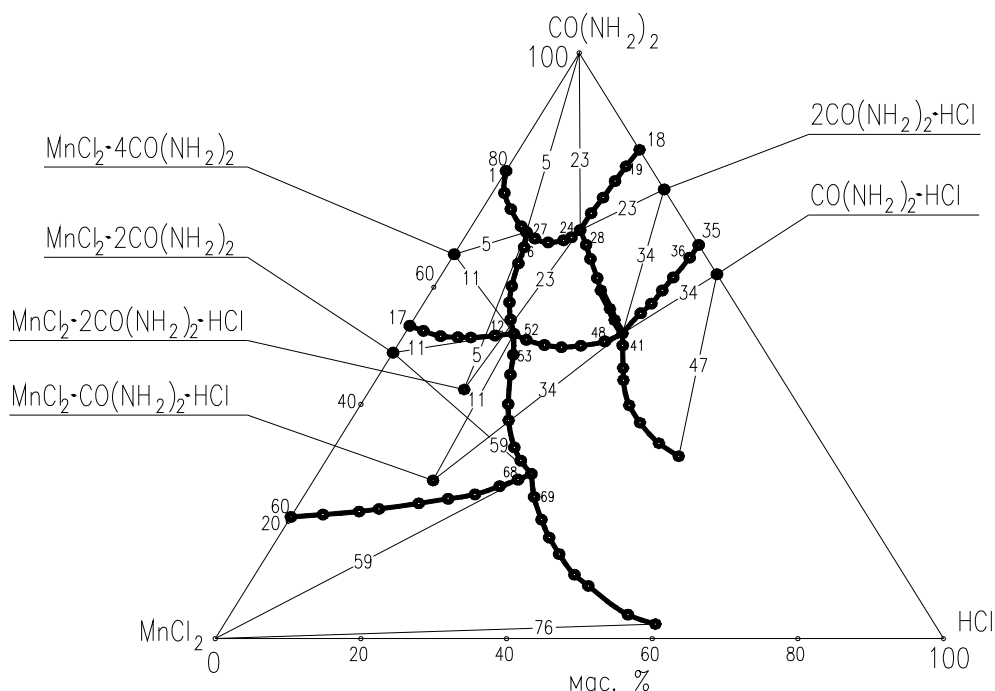


Рисунок. Центральная проекция изотермы растворимости в системе хлорид марганца – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °С

Ветвь изотермы (точки 5, 23–27) соответствует выделению в твёрдую фазу образовавшегося нового соединения, содержащего одновременно три исходных компонента. Увеличение концентрации хлороводородной кислоты от 6,80 до 13,25 % приводит к снижению концентрации хлорида марганца от 19,18 до 13,08 %, концентрация карбамида находится в пределах концентраций 57,49 до 60,72 %. Значение водного числа в этих растворах понижается от 0,63 до 0,49, что указывает на всаливающее действие хлороводородной кислоты на растворимость тройного соединения.

Прибавление в эвтонический раствор системы карбамид – хлороводородная кислота – вода хлорида марганца до 13,08 % (точки изотермы 18–23) приводит к увеличению в растворе содержания карбамида и хлороводородной кислоты от 58,40 до 60,72 % и от 11,56 до 13,25 % соответственно. В твёрдую фазу при этом выделяется эвтоническая смесь $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$, в точке состава 23 наблюдается образование нового тройного соединения — $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$. Водное число в этих растворах уменьшается от 1,29 до 0,49, т.е. образование нового соединения происходит за счет всаливающего действия хлорида марганца на эвтоническую смесь.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 5–11, отвечает кристаллизации из насыщенных растворов двойного соединения $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Рост концентрации хлороводородной кислоты от 6,80 до 12,88 % приводит к уменьшению содержания карбамида в растворе от 59,01 до 44,78 %, при этом концентрация хлорида марганца повышается от 19,18 до 28,36 %. Значение водного числа изменяется весьма незначительно от 0,63 до 0,68 (точки 5–7), затем оно понижается до 0,59.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 23, 28–34, отвечает выделению из насыщенных растворов соединения $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$. Увеличение концентрации хлорида марганца от 13,08 до 15,90 % приводит к снижению концентрации карбамида от 60,72 до 45,98 % и увеличению концентрации хлороводородной кислоты от 13,25 до 26,36 %. Уменьшение при этом значения водного числа от 0,49 до 0,40 указывает на небольшое всаливающее влияние хлороводородной кислоты на растворимость данного соединения.

Ветвь изотермы растворимости, соответствующая точкам 17–11, отвечает кристаллизации из насыщенных растворов смеси двойных соединений $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Рост концентрации хлороводородной кислоты от 0 до 12,88 % приводит к уменьшению водного числа от 3,31 до 0,59, что указывает на сильное всаливающее влияние её на растворимость эвтониче-

ской смеси, приводящей к кристаллизации в точке состава 11 нового тройного соединения — $\text{MnCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$. При этом в растворе увеличивается содержание карбамида от 30,5 до 44,78 % и хлорида марганца от 26,61 до 28,36 %.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 35–40, 34, отвечает кристаллизации из насыщенных растворов смеси двух амидкислот: $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$.

Рост концентрации хлорида марганца от 0 до 15,90 % приводит к снижению содержания карбамида в растворе от 46,98 до 45,98 % (через повышение 48,72 % в точке 38) и увеличению кислоты от 22,91 до 26,36 %.

Понижение значения водного числа от 1,18 до 0,40 указывает на сильное всаливающее влияние хлорида марганца на растворимость амидкислот, приводящее к кристаллизации в точке состава 34 нового тройного соединения — $\text{MnCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$.

Ветвь изотермы, содержащая точки 11, 34, 48–52, отвечает кристаллизации образовавшегося нового соединения $\text{MnCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$. Концентрация карбамида насыщенных растворов этой ветви изотермы изменяется в интервалах от 43,07 до 45,98 %, хлорида марганца — от 28,36 до 15,9 % при росте концентрации хлороводородной кислоты от 12,88 до 26,36 %. С ростом концентрации кислоты наблюдается понижение значения водного числа, что свидетельствует о ее всаливающем действии на растворимость нового тройного соединения.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 34, 41–47, отвечает кристаллизации из насыщенных растворов $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$.

На этом участке изотермы при концентрациях кислоты в пределах от 26,36 до 33,62 % наблюдается рост значения водного числа от 0,40 до 1,19. Это указывает на высаливающее влияние хлороводородной кислоты на растворимость данной амидкислоты, при этом содержание карбамида уменьшается от 45,98 до 21,79 %, а содержание хлорида марганца увеличивается от 15,90 до 18,38 % и затем уменьшается до 14,54 %.

Ветвь изотермы растворимости, соответствующая точкам 11, 53–59, отвечает кристаллизации из насыщенных растворов двойного соединения хлорида марганца с карбамидом — $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Кристаллизация этого соединения сопровождается уменьшением количества карбамида в жидкой фазе от 44,78 до 22,53 % и увеличением концентрации хлорида марганца в растворе от 28,36 до 34,03 %, при увеличении содержания хлороводородной кислоты от 12,88 до 23,49 %.

Водное число в растворах данной ветви изотермы возрастает от 0,59 до 0,86, что указывает на высаливающее действие хлорида марганца на растворимость данного соединения.

На ветви изотермы растворимости, соответствующей точкам 60–68, 59, наблюдается кристаллизация из насыщенных растворов смеси, состоящей из гидрата исходной соли $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и соединения хлорида марганца с карбамидом $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Рост концентрации хлороводородной кислоты в растворе от 0 до 23,49 % приводит к увеличению содержания в растворе карбамида от 12,79 до 22,53 % и понижению содержания хлорида марганца от 48,79 до 34,03 %.

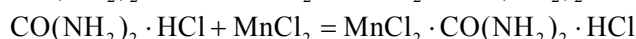
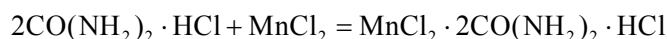
Водное число на этом участке изотермы понижается от 3,55 до 0,86, что указывает на всаливающее действие кислоты на образующиеся соединения, однако это не приводит к образованию нового соединения.

Ветвь изотермы, соответствующая точкам 59, 69–76, отвечает кристаллизации из насыщенных растворов гидрата исходной соли $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. С ростом концентрации хлороводородной кислоты в растворе от 23,49 до 35,52 % происходит снижение содержания карбамида от 22,53 до 1,49 % и хлорида марганца от 34,03 до 22,99 %, проходя через максимум в точке 69 (34,56 %). Водное число увеличивается от 0,86 до 1,88, что свидетельствует о высаливающем влиянии хлороводородной кислоты на растворимость соли.

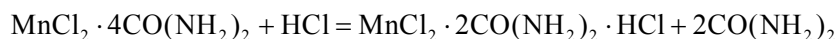
Таким образом, образование нового тройного соединения $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ отмечено в системе при содержании исходных компонентов в ней, в точках, обозначенных номерами 5, 23–27, соединения $\text{MnCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ — в точках 11, 34, 48–52.

Кислотно-основное взаимодействие в изученной четырёхкомпонентной системе, приводящее к образованию тройных соединений, возможно в результате протекания следующих реакций:

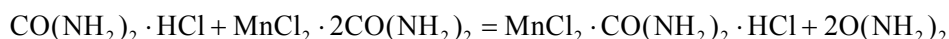
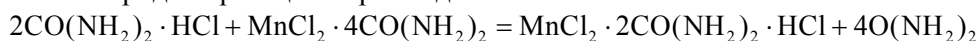
а) соединение соли металла с амидкислотой. Происходит при прибавлении соли металла к эвтоническому раствору системы карбамид – хлороводородная кислота – вода, при этом образуется новое координационное соединение:



б) соединение бинарного соединения с кислотой. Происходит при прибавлении кислоты к эвтоническому раствору системы карбамид – хлорид марганца – вода, при этом образуются новые координационные соединения, а также выделяется карбамид:



в) новое координационное соединение образуется и при взаимодействии амидкислот с двойными соединениями хлорида марганца с карбамидом:



Таким образом, изучение растворимости в четырёхкомпонентной системе хлорид марганца – карбамид – хлороводородная кислота – вода при температуре 25 °С позволило установить образование и концентрационные пределы кристаллизации двух новых тройных соединений $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ и известных ранее соединений карбамида с неорганическими солями: $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и амидкислот: $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HCl}$ [6, 7].

Список литературы

- 1 Еркасов Р.Ш., Колпек А., Абдуллина Г.Г., Оразбаева Р.С., Несмеянова Р.М. Взаимодействие в системе хлорид бериллия – карбамид – хлороводородная кислота – вода при 25 °С // Вестн. Евраз. нац. ун-та им. Л.Н.Гумилева. — 2013. — № 4(95). — С. 339–344.
- 2 Еркасов Р.Ш., Несмеянова Р.М., Оразбаева Р.С., Болысбекова С.М. Растворимость в системе $\text{ZnCl}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ при температуре 25 °С // Журн. неорг. химии. — 2013. — № 2. — С. 250–252.
- 3 Климова В.А. Основные микрометоды анализа органических соединений. — М.: Наука, 1975. — 223 с.
- 4 Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. — М.: Химия, 1970. — 360 с.
- 5 Крешков А.П. Основы аналитической химии. — М.: Химия, 1965. — Т. 2. — 442 с.
- 6 Нурахметов Н.Н. Амидкислоты // Итоги науки и техники. — ВИНТИ. Сер. физ. химия. — 1989. — Т. 4. — 64 с.
- 7 Сулайманкулов К.С. Соединения карбамида с неорганическими солями. — Фрунзе: Илим, 1971. — 224 с.

Р.Ш.Еркасов, Р.М.Несмеянова, А.Колпек, Ф.Ж.Байсалова,
Г.Г.Абдуллина, Р.С.Оразбаева

25 °С кезіндегі марганец хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су жүйесінің ерігіштігі

Ерігіштік әдісімен 25 °С кезіндегі төрт құрауышты жүйедегі гетерогендік тепе-теңдіктер зерттелген: марганец хлориді – карбамид – хлорсутек қышқылы – су. Құрауыштардың бір-біріне өзара әсерінің заңдылықтары, қосылыстар түзілуінің концентрациялық шекарасы, үшқұрауыштан тұратын жүйенің ерігіштігін зерттеген кезде алынған қосылыстардың болатыны анықталды, сонымен қатар бір мезгілде құрамында марганец хлориді, карбамид және хлорсутек қышқылы болатын екі жаңа координациялық қосылыс алынды.

R.Sh.Yerkassov, R.M.Nesmeyanova, A.Kolpek, G.Zh.Baisalova,
G.G.Abdullina, R.S.Orazbaeva

Solubility in system manganese chloride – carbamide – hydrochloric acid – water at 25 °C

By solubility method at 25 °C are studied heterogeneous balance in four-component system: manganese chloride — carbamide — hydrochloric acid — water. Regularities of mutual influence of components at each other are found, concentration borders of formation of the connections, which existence was earlier established when studying solubility of making three-component systems, and also two new coordination connections containing in the structure at the same time chloride of manganese, a carbamide and hydrochloric acid.

References

- 1 Yerkassov R.Sh., Kolpek A., Abdullina G.G., Orazbaeva R.S., Nesmeyanova R.M. *Bull. of the L.N.Gumilyov Eurasian National University*, 2013, 4(95), p. 339–344.
- 2 Yerkassov R.Sh., Nesmeyanova R.M., Orazbaeva R.S., Bolysbekova S.M. *Journal of inorganic chemistry*, 2013, 2, p. 250–252.
- 3 Klimova V.A. *Main micromethods of the analysis of organic compounds*, Moscow: Nauka, 1975, 223 p.
- 4 Shwarsenbah G., Flashka G. *Titration by a complexometric methods*, Moscow: Khimiya, 1970, 360 p.
- 5 Kreshkov A.P. *Fundamentals of analytical chemistry*, Moscow: Khimiya, 1965, 2, 442 p.
- 6 Nurahmetov N.N. *The results of science and technology, HISATI, Ser. Physical chem.*, 1989, 4, 64 p.
- 7 Sulaimankulov K.S. *Compounds of a carbamide with inorganic salts*, Frunze: Ilim, 1971, 224 p.

Сведения об авторах

Еркасов Рахметулла Шарапиденович — доктор химических наук, профессор, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.

Несмеянова Римма Михайловна — доцент, кандидат химических наук, Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова.

Колпек Айнагуль — кандидат химических наук, доцент, Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова.

Байсалова Галия Жумамуратовна — доцент, кандидат химических наук, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана.

Абдуллина Гульнара Госмановна — доцент, кандидат химических наук, Павлодарский государственный университет им. С.Торайгырова.

Оразбаева Райкуль — доцент, кандидат биологических наук, Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, г. Астана.

Information about authors

Yerkassov Rahmetulla Sharapidenovish — Doctor of chemical sciences, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Nesmeyanova Rimma Mihailovna — Candidate of chemical sciences, Lecturer, S.Toraygyrov Pavlodar State University.

Kolpek Ainagul — Candidate of chemical sciences, Lecturer, S.Toraygyrov Pavlodar State University.

Baisalova Galiya Zhumamuratovna — Candidate of chemical sciences, Lecturer, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Abdullina Gulnara Gosmanovna — Candidate of chemical sciences, Lecturer, S.Toraygyrov Pavlodar State University.

Orazbaeva Raikul — Candidate of biological sciences, Lecturer, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

G.T.Kokibasova¹, Ye.K.Mukhamadiyev¹, K.T.Rahimbekova²

¹*Ye.A.Buketov Karaganda State University;*

²*Semey school named after Begalin
(E-mail: kokibasova@mail.ru)*

Module teaching technology in studying chemistry

Module teaching technology gives us opportunity to assert theoretical material by block-modules. The opportunity of applying of the modeling teaching technology on the chemistry lessons of the 10th class is considered. According to this technology the modules of the topic «Periodic table» are worked out. The methodical treatment is given. By applying this technology the quality of the lesson and interest of the students are increased.

Key words: modular education, system education, block-modules, quality knowledge, psychological-pedagogical direction, radioactivity.

State Program of education development for 2005–2010 years in Republic of Kazakhstan states: «The aim of the secondary education is to educate personality, who uses his knowledge and professional skills to freely analyze variable situations, who enforces his knowledge to life» [1].

Education system is essential basis of development of any country. Nowadays it's vital to develop our education system according to our national model, at the same time not being behind international level. Therefore, the main goal of today's school is to educate qualified and self-searching students. Changeable society problems force us to renew the individual's education. We need to train self-dependent person of wide learning with a high level of ability of thinking, using his knowledge in experiments on its own initiative [2].

One of the best methods to achieve these results is module education. Module teaching is a student-centered, which can optimize the learning process and ensure its integrity to reach the goals of learning, development of cognitive and personal sphere of students. This technology is based on self-searching of students while working with educational, non-fiction and reference books. Modular technology allows you to combine a rigid control of the cognitive activity of students and big opportunities of self-studying.

The content of module teaching consists of:

- Setting a goal of training;
- Concretize a common formed goal;
- Checking the level of students in advance;
- Study in total;
- Checking results.

According to the content, the structure is made of blocks. Each block contains:

- 1) Prologue — teacher explains the aim and structure.
- 2) Speaking part — dividing class into groups containing 2–6 pupils, where they work in teamwork, listen, record, cooperate with each other, and explore the issues.
- 3) Result part — checking part of knowledge which is gained in the second part.

In order to completely understand the topic:

- Repeat studying material;
- Asking every student;
- Solving problems are essential [3].

The annual chemistry program for 10th grades contains 10 hours of «Periodic law and periodic table». We made 1 module to this topic. The block contains 10 lessons, where 4 lessons are prologues, 4 lessons are speaking parts and 2 lessons are checking parts.

Here I introduce to you 6th lesson on topic «Radioactivity» according to the module teaching:

1. Chemistry in Action.
2. We begin by comparing nuclear reactions with ordinary chemical reactions.

We learn to balance nuclear reactions in terms of elementary particles like electrons, protons, neutrons, and alpha particles.

3. Next, we examine nuclear fission and fusion, the atomic bomb, nuclear reactors, the hydrogen bomb.
4. Uses of isotopes, radiocarbon dating.
5. The lesson concludes with a discussion of the biological effects of radiation.

Table 1

Module of «Periodic Law»

| Part | Lesson | Content | Duration | |
|----------------|------------------------|--|--|--|
| Prodrome | 1 st lesson | Modern atomic theory Electrons in atoms. Pauli's exclusion. Hund's rule. Klechkovsky's principles. Homework | 35 min 5 min | |
| | | Quantum numbers. Periodic laws and elements Homework | 40 min 5 min | |
| Speaking part | 3 rd lesson | Electron configuration Result Homework | 30 min 5 min 5 min | |
| | | 4 th lesson | Isotopes. Periodic table Result Homework | 40 min 3 min 2 min |
| Resulting part | 5 th lesson | Test Solving exercises | 30 min 15 min | |
| | | Prodrome | 6 th lesson | Radioactivity Homework |
| Speaking part | 7 th lesson | | | Electronegativity Valency, oxidation number Periodic change of main group elements Homework |
| | | 8 th lesson | Uses of radioactivity Solving exercises Homework | 40 min 5 min |
| | | | 9 th lesson | Periodic table Solving problems |
| | | Resulting part | 10 th lesson | Exam |

Chemistry in Action

If you eat processed food, you have probably eaten ingredients exposed to radioactive rays. Food is exposed to high levels of radiation to kill insects and harmful bacteria. It is then packaged in airtight containers, in which it can be stored for months without deterioration. The radiation sources for most food preservation are cobalt-60 and cesium-137, both of which are emitters, although X rays and electron beams can also be used to irradiate food [4].

Table 2

Comparison of chemical reactions and nuclear reactions

| Chemical reactions | Nuclear reactions |
|--|--|
| Atoms are rearranged by the breaking and forming of chemical bonds | Elements (or isotopes) are converted from one to another |
| Only electrons in atomic or molecular orbitals are involved in the breaking and forming of bonds | Protons, neutrons, electrons, and other elementary particles may be involved |
| The amount of energy released is small | The amount of energy released is tremendous |
| Rates are influenced by temperature, pressure, concentration, and catalysts | Rates are not affected by temperature, pressure, and catalysts |

The spontaneous emission of radioactive rays by an unstable atomic nucleus is called *radioactivity*.

Most radioactive elements have the following properties:

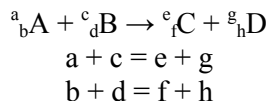
- The ratio between the numbers of neutrons and protons in a nucleus is greater than 1.5.
- The atomic number is bigger than 83 (excludes for example $^{14}_6\text{C}$).

A radioactive substance decays by making three types of emissions. These emissions are named as *alpha*, *beta* and *gamma*, and represented by symbols α , β and γ .

The symbols for elementary particles are as follows:

- alpha particle — ${}^4_2\alpha$ (or ${}^4_2\text{He}$);
- beta particle — ${}^0_{-1}\beta$ (or electron particle);
- gamma particle — ${}^0_0\gamma$;
- neutron — 1_0n ;
- proton — 1_1p (or ${}^1_1\text{H}$).

The balancing of nuclear reactions:



Problems which can be solved during a lesson:

Write the equations of radioactive decay for the following examples:

- a) Alpha emission by ${}^{181}_{78}\text{Pt}$ (Answer: ${}^{181}_{78}\text{Pt} \rightarrow {}^{177}_{76}\text{X} + {}^4_2\text{He}$)
 b) Beta emission by ${}^{25}_{11}\text{Na}$ (Answer: ${}^{25}_{11}\text{Na} \rightarrow {}^{25}_{12}\text{X} + {}^0_{-1}\beta$)
 c) Electron capture by ${}^{37}_{18}\text{Ar}$ (Answer: ${}^{37}_{18}\text{Ar} + {}^0_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{37}_{17}\text{X}$)

Nuclear fission

When heavier nuclei bombarded by slow neutrons, the nuclei of lighter elements are formed. This process is called nuclear fission. It produces huge amount of energy and more neutrons than the number of neutrons used to bombard. The produced neutrons may also strike other element (isotopes) and causes new fissions as it shown in the Figure. The new nuclear fission reactions also produce neutrons with huge amounts of energy, and so on. This continuous process is said to be the *atomic bomb*, and is the basic principle of nuclear reactors.

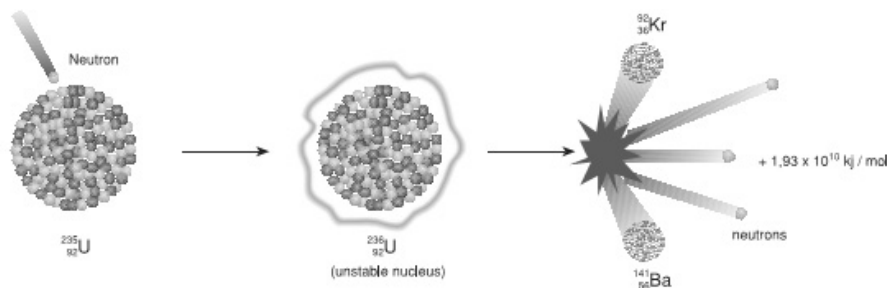


Figure. Disintegration of an ${}^{235}_{92}\text{U}$ nucleus into ${}^{92}_{36}\text{Kr}$ and ${}^{141}_{56}\text{Ba}$ as a result of neutron bombardment

A peaceful but conversational application of nuclear fission is the generation of electricity using heat from a controlled chain reaction in a *nuclear reactor*.

Nuclear fusion

The combination of two or more lighter nuclei to form a heavier is called *nuclear fusion*. The amount of energy released in fusion reactions is greater than the amount of energy released in fission reactions. However, a huge amount of activation energy is needed to initiate nuclear fusion reactions.

Nuclear fusion reactions occur naturally in the sun for about five billion years. These reactions are the only source of energy sustaining life on our planet.

Nuclear fusion is the basis of *hydrogen bomb*. The igniter of hydrogen bomb is an atomic bomb. The power of a hydrogen bomb is about 1000 times greater than that of an atomic bomb [5].

Biological effect of radiation

Radiation is known to be a danger, but this is not totally correct.

Many sources of radiation already exist in our world. In fact, electrical devices such as TV, cellphones, photocopy machines, x-ray machines are common examples.

It has been found that the effects of radiation on some vital tissues (bone marrow, spleen, blood and reproduction cells) are seen more quickly than on other tissues. Because these tissues grow faster than others,

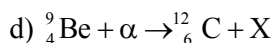
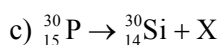
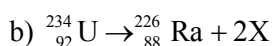
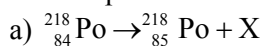
any type of damage in the cells can be easily and quickly transferred into new cells. All cells can be affected by this chain reaction. This can result in tumors, which explains the carcinogenic effect of radiation.

The most important danger is the changes in the DNA structure of a cell. Any change in the structure of DNA causes a change in the structure of chromosomes, which can cause the loss of information stored there. By the formation of a new genetic structure, a new genotype (not similar to the parents) of offspring appears. This change is called «*mutation*».

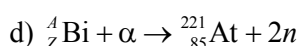
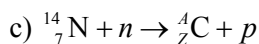
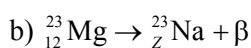
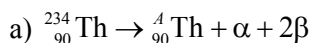
Homework is given for students as follows:

Supplementary questions:

1. When a proton of a radioactive nucleus is transmuted into a neutron, which particles are produced?
2. Find the particles which are represented by X in the following nuclear reaction equations.



3. Find the values of A and Z in the following nuclear reaction equations.



4. If an atom radiates 1α and $2\beta^-$ emissions, what will be the change in the atomic mass number and in the atomic number of the atom?

5. When the element X emits two α particles successively, the isotope ${}_{84}^{218}\text{Po}$ forms. Find the number of neutrons of X.

6. If the radioactive nucleus of ${}_{91}^{234}\text{Pa}$ emits 2α and 1β particles successively, what will be the number of neutrons of the new nucleus produced?

7. What changes are caused by radioactive rays on the human organism?

8. What are the radioactive isotopes and their fields of usage in medicine?

9. Which creature is the most durable in the face of radioactivity?

Now I'd like to write some uses of radioactivity that you will pass on 8th lesson of the module:

Some uses of radioactivity

Smoke detectors. Smoke alarms contain a weak source made of Americium-241.

Thickness control. In paper mills, the thickness of the paper can be controlled by measuring how much beta radiation passes through the paper to a Geiger counter.

Sterilizing. Gamma rays can be used to kill bacteria, mould and insects in food even after it has been packaged.

Radioactive dating. The age of ancient organic material can be found by measuring the amount of carbon-14 that remains. Animals and plants have a known proportion of carbon-14 in their tissues.

Radioactive tracers. Radioisotopes can be used for medical purposes, such as checking for a blocked kidney.

Cancer treatment. Because gamma rays can kill living cells, they are used to kill cancer cells without having to resort to difficult surgery. This is called radiotherapy and works because, unlike healthy cells, cancer cells cannot repair themselves when damaged by gamma rays.

In the petroleum industry. A small amount of radioisotope is placed into oil pipes in order to observe the circulation of oil.

Radiography. A picture can be obtained on film or sensitive plaque with the help of radioactive emissions. This is known in medicine a roentgen film.

The module plan and the lesson above are worked out for 10 grade students and have increased their academic performance.

References

- 1 Программа развития обучения Республики Казахстан в 2005–2010 годах // Независимый Казахстан. — 2004. — 16 окт.
- 2 Курманалиев М., Еркебаева Г. Технология модульного обучения // Химия в школе. — 2009. — № 5. — С. 10–16.
- 3 Интернет-ресурсы.
- 4 Чанг Р. Химия. — 10-е изд. — Mc Graw Hill Higher education, 2010. — 1014 с.
- 5 Zambak модульная система. История атома, периодическая система и радиоактивность. — Zambak publishing, 2008. — С. 61–74.

Г.Т.Көкібасова, Е.К.Мұхамадиев, К.Т.Рахимбекова

Химияны оқытуда модульдік технологияны қолдану

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

Г.Т.Кокибасова, Е.К.Мухамадиев, К.Т.Рахимбекова

Применение модульной технологии при обучении химии

Технология модульного обучения характеризуется опережающим изучением теоретического материала — укрепленными блоками-модулями. В статье рассмотрена возможность применения технологии модульного обучения на уроках в десятом классе. По данной технологии разработан один модуль по теме «Периодический закон» и приведена методическая разработка занятия. Применение технологии позволило повысить качество изучения темы, а также интерес к изучаемому материалу.

References

- 1 *Independent Kazakhstan*, 2004, 16 oct.
- 2 Kurmanaliev M., Erkebaeva G. *Chemistry in school*, 2009, 5, p. 10–16.
- 3 Internet resources.
- 4 Chang R. *Chemistry*, 10th ed., Mc Graw Hill Higher education, 2010, p. 1014.
- 5 *Zambak modular system. The history of the atom, the periodic table and radioactivity*, Zambak publishing, 2008, p. 61–74.

Information about authors

Kokibasova Gulmira Tolepbergenovna — Associate professor, Chair of inorganic and technical chemistry, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Mukhamadiyev, Ye. — MSc student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Rahimbekova K.T. — Chemistry teacher, Semey school named after Begalin.

Сведения об авторах

Кокибасова Гульмира Толепбергеновна — доцент кафедры неорганической и технической химии кандидат химических наук, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Мухамадиев Е.К. — магистрант, Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова.

Рахимбекова К.Т. — учитель химии, Школа им. Бегалина города Семей.

Г.Т.Көкібасова¹, С.Р.Шибаева¹, М.С.Жүнісова¹, К.С.Жұмағұлова²

¹Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті;

²Қарағанды облыстық дарынды балаларға арнайы мамандандырылған «Дарын» мектеп-интернаты
(E-mail: kokibasova@mail.ru)

Химия сабақтарында оқушылардың білім танымдылығын арттыру мақсатында контекстілік есептерді қолдану

Химияны оқытудың тиімділігін арттыру жолдарының бірі — мақсатты түрде оқушыларды есеп шығаруға қызықтыру. Ол үшін оқушыларға ұсынылатын есептердің мазмұнында қызықты және танымды мәліметтер болу керек. Сол кезде оқыту мағыналы болып, оқушыларды құлшындыратын себеп қалыптасады. Ондай мақсатқа жету үшін контекстілік есептер қолдануға болады. Контекстілік есептердің мазмұны кәсіпті бағдарланған. Мақалада контекстілік есептердің жіктеуін, оларға қойылатын талаптарды және құру алгоритмдерін қарастырдық. Мектеп химия курсының әр түрлі тақырыптарына сәйкес контекстілік есептерін және шығару тәсілдерін ұсынып отырмыз. Зерттеулер бойынша мұндай есептер ұсынылғанда оқуға селсоқ оқушылардың өзі жандана түсіп, есеп шығаруға ынталана кіріседі.

Кілт сөздер: химияны оқыту, танымдық мәліметтер, ынта, контекстілік есептер.

Мектеп қабырғасындағы оқушылардың химияға деген қызығушылығын арттыру тек Қазақстанда ғана емес, басқа да көптеген мемлекеттерде орын алатын мәселелердің бірі болып табылады. Әрине, мұндай проблемаларды шешудің көптеген тәсілдері бар. Ең алдымен, мұндай мәселелерді біздің тұрмыстық өмірімізбен тығыз байланыстыру қажет деп ойлаймыз.

Көптеген зерттеулер нәтижесі бойынша қазіргі кездегі оқушылар химия сабағында жаттығуларды өте жақсы әрі мұқият орындағанымен, оларды күнделікті өмірдегі тұрмыстық жағдайлармен байланыстыра алмайды. Бұл химия пәні бойынша қолданылатын оқулықтарда көбіне күрделі жаттығулар мен сызба нұсқалар болуы себебінен сағат саны азайып, тәжірибелік және лабораториялық жұмыстардың қысқартылуына байланысты. Қазіргі химия курстары оқушылар үшін қызықты болуы керек. Ол үшін тапсырмадағы көтерілген мәселелер белгілі бір адамға қатысты болуы қажет. Сонда ғана оқушылар сабаққа қызығушылық танытып? сұраққа жауап іздеуге ұмтылады. Осындай мақсаттарды жүзеге асыру үшін, біздің ойымызша, контекстілік жаттығуларды қолданысқа енгізу қажет. Контекстілік жаттығулар өз алдына оқушылардың тәжірибелік бағытын арттырады.

Контекстілік есептер дегеніміз — тұрмыста болып жатқан нақты өмірлік жағдайлар сипатталатын уәждемелік есептеулер [1]. Бұл есептеулер төменде көрсетілген шарттар бойынша орындалады:

- анализ;
- болып жатқан жәйттің мағынасы және түсіндірмесі немесе осы жағдайда қандай іс-шаралар қолдану керектігін шешу;
- жауап қорытындысы оқу проблемасымен сабақтасуы қажет [2].

Контекстілік есептеулерге мыналар жатады:

1. Пәндік — пәндік жағдай, оны шешу үшін химияның әр түрлі бөлімдерінде қолданылатын жоғары деңгейдегі білім қажет.
2. Пәнаралық — басқа пән саласынан қолданыс тапқан және қолданыс таппаған пәндік салалардан.
3. Тәжірибелік — тәжірибелік жағдайларды шешу үшін әр түрлі салада және күнделікті тәжірибеде қолданылатын білім деңгейі қажет [3].

Контекстілік есептердің негізгі ерекшеліктері:

- алынатын нәтиженің маңыздылығы (танымдық, кәсіби, ортақ мәдени, әлеуметтік) оқушының танымдық белсенділігін қамтамасыз етеді;
- есеп шарттары сюжет ретінде берілген, есеп мәтінінде көрсетілмеген жағдай мен мәселені шешу үшін жан-жақты білімін қолдану қажет;
- ақпарат пен есеп берілгендері әр түрлі түрде болуы мүмкін (сурет, кесте, схема, диаграмма, график және т.б.);
- қолданыс тапқан саланың ашық және ашық емес көрсетілмеуі [3; 108].

Контекстілік есептер қалай құрылады? Осындай есептердің құрылуы стандартты емес және ерекше ой-қабілетін, ұстаздың фантазиясын қажет ететінін айқын көрсетеді. «Алгоритмденген» шығармашылық ізденістің нұсқасын да көрсетуге болады.

Контекстілік есептерді құрастыру алгоритмдері:

- тақырыпты таңдау, нені шешу керектігін және осы тақырыптағы танымды жақтарын оқушы біледі;
- оқушыларға осы тақырыптағы жаңа білімді айқындау;
- жаңа білімдердің тұлғалық маңыздылығын бекіту, ол дегеніміз — оқушының осы сабақта алған білімінің керектілігін және маңыздылығын білу;
- оқытушыға тұлғалық маңызды мәселелердің ортақ сұрақтардың тууына жауаптарын қисынға келіп тұжырымдау;
- мәселенің маңыздылығын өмірден алынған жағдайларды ойлап, құрастыру арқылы оқушылардың өзіндік талдау жасауына жағдай туғызу;
- жағдайды талдау үшін алдарына мақсат қою;
- шарттар құрастыру — контекстілік есептің берілгенін сипаттау;
- құрылған контекстілік есептің болжамалы тиімділігі мен сапасын бағалау: оның сабақ тақырыбына байланысты тақырыпты ашуын қамтамасыз етуін қадағалау.

Контекстілік есептерге қойылатын талаптар:

Оқушылардың түсінуі үшін контекстілік есептер келесідей талаптарға сәйкес болуы қажет:

1. Өмірлік тәжірибеден алынған білімдерін құрау керек, сонда ғана ол оқушы үшін шынайы болады.

2. Жауабы тек бір дұрыс жауаптан ғана құралмай көптеген нұсқа мен жауаптардан тұруы қажет. Осындай есептерді шеше отыра, оқушының қателесуі мүмкін емес. Ол дегеніміз — ішкі кедергілерін жоюға, есепті шығара алмаймын, қателік жасаймын деген қорқыныштың тууына кедергі жасап, есептің күрделілігі әр түрлі болғанымен, оқушылардың шеше алатынын көрсетеді.

3. Өзгеше, ғажайып, кейде мазмұны бойынша ерекше болу керек. Осындай ерекшеліктер жаңа білім игеруге үлкен септігін тигізіп, қызығушылығын арттырады.

4. Проблемалар астарлы түрде көрсетіліп, сабақтың идеясына сәйкес келеді. Осындай есептерді шеше отыра, оқушылар проблемалық жағдайдан шығып, оқушы өзі үшін тұлғалық танымдық білімін толықтырады.

Осы жұмыста өзіміз мектептің әр түрлі химия курсы тақырыптарынан құрастырған есептерді ұсынамыз.

Есеп № 1

Чилидің солтүстігіндегі Атамака шөлдаласында чили селитрасы көп мөлшерде сақталған. Чили селитрасы Бірінші дүниежүзілік соғысқа (1914–1918) жылдарға дейін негізгі тауар өнімі болған. Ең алғаш Еуропаға натрий селитрасы 1825 жылы жіберілгенімен, бұл тауарды сатып алушылар табылмады. Сол кезде әскерге қару-жарақтар мен оқ-дәрілер қажет болғанына қарамастан, тауарды теңізге лақтырып тастады.

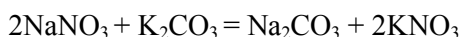
Сұрақтар:

1. Неге оқ-дәрілерді жасау үшін натрий нитратын қолданбаған?
2. Чили селитрасынан калий нитратын алуға болатындай қандай ұсыныстарыңыз бар?
 - а) Осыған сәйкес реакция теңдеуін жаз.
 - б) Реакция нәтижесінде қандай екі түрлі зат алынады?
3. Қосалқы мәліметтерге сүйене отырып, чили селитрасының басқа қандай салаларда қолданыс табатыны жайлы айтып беріңіз.

Жауаптары:

1. Чили селитрасы — натрий нитраты — гигроскопты тұз. Ол ауадан ылғалды сіңіру арқылы сулы күйге ие болады. Сол себептен оқ-дәрі құрамына чили селитрасы енсе, ол қолдануға жарамсыз болады.

2. Калий нитратының еруі температураға байланысты болады. Қайнаған суда оның еру қабілеті өте жоғары болса, төмен температурада — өте төмен. Демек, осыған байланысты калий селитрасының синтезі негіз болады. Калий нитратын алу үшін күлді қайнатып, одан сілті алады. Бұл тұз чили селитрасындағы натрий калийдің орнын басу үшін қолданылады. Нәтижесінде ұн тәріздес ұнтақ пайда болады да, алмасу реакциясы жүреді.



Реакция нәтижесінде ерігіштігі төмен сода тұнбаға түседі.

3. Чили селитрасы құрамында 16,47 % азот күкірті бар сілтілік тыңайтқыш болып табылады. Оны қышқылдық жер қыртысында қолданған жөн болады. Чили селитрасын ерітінді ретінде конверсионды әдіспен калий селитрасы өндірісінде қолданады. Натрий нитратын химиялық тағамдық шыны, металл өдіруші, металлургиялық және т.б салаларда қолданады [4].

Есеп № 2

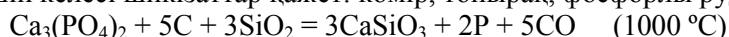
1650 жылы неміс алхимигі Хеннинг Бранд ақ топырақ қоспасын және мочевианы қыздыру арқылы «холодный огонь» алған. Оның екінші атауы «фосфор». Ал швед ғалымы Шееле шикізат ретінде жануарлар сүйектерін қолданып, оның алыну жолдарын жүзеге асырды. Фосфор модификацияларының бірі — ақ фосфор. Ол түгін шығарушы ретінде өзінің қолданысын тапқан. Ең алғаш ағылшындардың Ипрге қарсы Бірінші дүниежүзілік соғыста түгін шығарушы ретінде кеңінен қолданысқа ие болған. Фосфоры бар қару-жарақтарды не қолмен лақтырып, не авиациондық бомбалармен артиллериялық снарядтарды фосформен зарядтайды.

Сұрақтары:

1. Неліктен Бранд алынған затты «холодный огонь» деп атағанын түсіндіріңіз.
2. Фосфор алуда қандай шикізаттар қолданылады? Реакция теңдеуін жазыңдар.
3. Неліктен ақ фосфорды түгін шығарушы зат ретінде қолданады?

Жауаптары:

1. Қараңғыда жасыл түсті болып жану әсерінен ауада тотығу-тотықсыздану процесі жүреді.
2. Фосфор алу үшін келесі шикізаттар қажет: көмір, топырақ, фосфорлы руда:



3. Ақ фосфор жанған кезде ақ қою түгін пайда болады, себебі фосфор ангидридiнiң бөлшектерi ауадағы ылғалды сiңiре отырып, метафосфор қышқылының жұқа тамшыларына айналады.

Есеп № 3

Ресми мәліметтер бойынша, Наполеон асқазан ісігінен мерт болды. 140 жыл өткен соң ғалымдар оның қатерлі ісіктен емес, X элементінің улы қосылыстарынан уланған деген шешімге келді. Эксперттердің айтуы бойынша, Наполеонның астық тағамдарына ұзақ уақыт аралығында құрамында X_2O_3 бар улы аздаған мөлшермен салып отырған.

Тапсырма: X элементін анықтағыз, егер оның оксидтегі массалық үлесі 75,7 % болса.

Жауабы: X элементінің салыстырмалы атомдық массасы 74,8 % тең болғандықтан, ол As элементі болып табылады. Көптеген ғасырлар бойы күшәла қосылысына фармацевтер, токсикологтар, сот сарапшылары назар аударуда. Улану себептерінің бірі мышьяктан екенін криминалистер дәл тапқан. Егер уланған адамның асқазанынан фарфор тәріздес түйіршіктер табылса, ол мышьяктан болар деп ойлаймыз. Бұл қосылыс қылмыстыққа өте жақын болып келеді. Ол сумен және басқа еріткіштермен реакцияға түскенде ешқандай иіс пен түс бермейді. Оның ерігіштігі өте төмен болғанымен, кері әсерлер береді. Адамның мышьякпен улануына 60 мг өнім дозасы жеткілікті. Уланған адамның симптомдары оба ауруының белгілерімен ұқсас келеді.

Есеп № 4

Кеше Әсел сіңлісі екеуі тәтті тоқаш дайындамақ болған. «Ас әзірлеу» кітабынан тоқашқа керек заттардың құрамында «наубайшы ұнтағы» дегенді түсінбеді. Сол кезде аналарынан сұрап, оның құрамын білді. Наубайшы ұнтағы XX ғасырда ойлап табылған. Батыс Еуропа мен Америкада аспаздық өндірісте қолданыс тапқан.

Наубайшы ұнтағының құрамы:

- ас содасының 1 бөлігі;
- лимон қышқылының 1 бөлігі;
- ұн, крахмал, қант ұнтағы.

Сұрақтары:

1. Қандай химиялық іс-әрекет жүреді?
2. Сода мен лимон қышқылы суда жақсы ериді. Қамырға қоспас бұрын оны ерітіп алу керек пе?
3. Наубайшы ұнтағын басқа затпен алмастыруға болады ма? Болса, қандай затпен?

Жауаптары:

1. Көмірқышқыл газы көпіршік түзе отырып, қамырды біртекті көтеріп, оған үлпілдеп көтерілуіне әсер етеді.
2. Жоқ, оны ұнға құрғақтай қосады.
3. Сөндірілген (гашенная) содамен алмастыруға болады.

Есеп № 5

Көлемі 500000 м³ болатын көлге құрамында салмағы 1600 т күкірт оксиді бар 100 м³ ағын суы ластаса, онда тіршілік ететін балықтар тірі қалуы мүмкін бе? Ал балықтар үшін күкірт қышқылының 138 мг/л концентрациясы тіршіліктің жойылуына үлкен қауіп туғызады. Олай болса, көлде пайда болған H₂SO₄-тың концентрациясын есептеңдер.

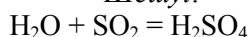
Шешуі:

Берілгені

$$V_0 = 500000 \text{ м}^3$$

$$V = 100 \text{ м}^3$$

Шешуі:



$$1) m(\text{SO}_2) = 1600 \cdot 10^3 \text{ г}; \quad M_r(\text{SO}_3) = 80 \text{ г/моль};$$

$$m(\text{SO}_2) = 1600 \text{ кг} \quad \nu(\text{SO}_3) = \frac{m}{M_r} = \frac{1600 \cdot 10^3 \text{ г}}{80 \text{ г/моль}} = 20 \cdot 10^3 \text{ моль}.$$

$$2) \begin{array}{ccc} 1 \text{ моль } (\text{SO}_3) & \text{---} & 1 \text{ моль } (\text{H}_2\text{SO}_4); \\ 20 \cdot 10^3 \text{ моль} & \text{---} & x \text{ моль}; \end{array}$$

$$x = 20 \cdot 10^3 \text{ моль } (\text{H}_2\text{SO}_4).$$

$$3) M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль};$$

$$m = 98 \text{ г/моль} \cdot 20 \cdot 10^3 \text{ моль} = 1960 \cdot 10^3 \text{ г} = 1960 \cdot 10^6 \text{ мг};$$

$$c = \frac{m}{V_0};$$

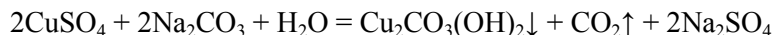
$$V_0 = 500000 \text{ м}^3 = 500 \cdot 10^6 \text{ л};$$

$$c = \frac{1960 \cdot 10^6 \text{ мг}}{500 \cdot 10^6 \text{ л}} = 3,92 \text{ мг/л}.$$

Жауабы: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3,92 \text{ мг/л} < 138 \text{ мг/л}$, яғни көлдегі балықтарға тигізетін әсері төмен.

Есеп № 6

Көктас (малахит) химиялық формуласы — Cu₂CO₃(OH)₂. Ресейде 1635 жылы Орал көктас кен орындары ашылғаннан кейін оны көп қолдана бастады. Жасанды «көктас» кристалдарын әрбір жас химик үйінде де ала алады. Ол үшін мыс сульфатының көгілдір ерітіндісін натрий карбонаты ерітіндісіне жайлап құяды. CuSO₄ ерітіндісін дайындау үшін 200 мл 200 г тотияйын CuSO₄·5H₂O алынса, екінші ерітіндіге де 200 мл суға 63 г кристалдық сода Na₂CO₃·10H₂O алынады. Реакция теңдеуі:



Көк түсті тұнба түседі. Оны ерітінді астында бірнеше тәулік ұстағанда біртіндеп көк тұнбадан «көктастың» жасыл кристалдары пайда болады. Реакция өнімінің шығымы 60 %. Алынған жасанды көктас (малахиттің) массасын анықтаңдар [5].

Жауабы: алынған көктастың массасы 14,6 г.

Қарағанды облыстық дарынды балаларға арнайы мамандандырылған «Дарын» мектеп-интернатының 8–9 сынып оқушыларынан мынадай сауалнама жүргізілді:

1. Мен үшін контекстілік есептер:

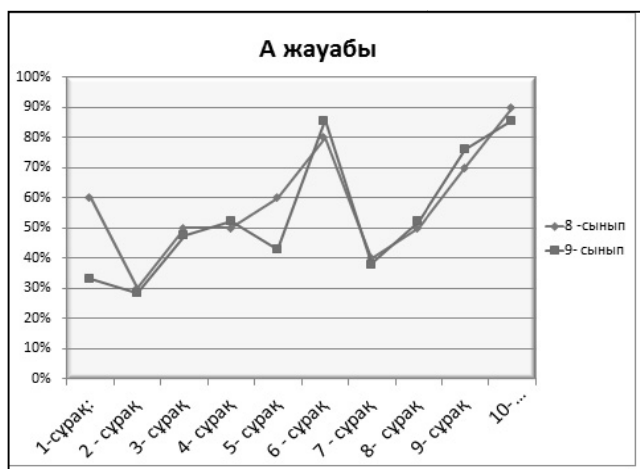
- А) Қызығушылықты туғызады
- В) Күрделі, ойланатын есеп
- С) Мағыналы

2. Контекстілік есептер маған:

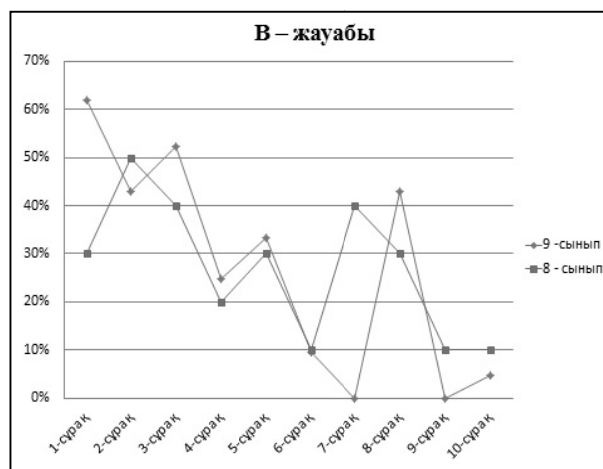
- А) Ұнамайды
- В) Ұнайды
- С) Бәрі бір

3. Маған контекстілік есептер ұнайды, себебі:
- Тұрмыспен байланысты деректері үшін
 - Тарихи мағлұматтары үшін
 - Ондай есептер жоғары баллмен бағаланатындықтан
4. Маған контекстілік есептер мүлдем ұнамайды, себебі:
- Ойлануға уақыт қажет етеді
 - Күрделі, мен қиналам
 - Мағынасы өте терең және күрделі
5. Мен контекстілік есепті шығарам, себебі:
- Есептің берілгенінде тарихта болған фактілер болғандықтан, қызығам
 - Есеп биология, медицина саласымен байланысты болғандықтан, маған қызықты
 - Зертханамен байланысты болғандықтан
6. Бақылау ретінде менің таңдауым
- Тест
 - Тақтаның алдында сөйлеу
 - Контекстілік есептер
7. Сабақта маған ұнайтыны:
- Контекстілік есептерді шығару
 - Мұғалімнің түсіндіргенін тыңдау
 - Оқулық бойынша жаңа тақырыпты өз бетіммен игеру және тақырып соңындағы тапсырмаларды орындау
8. Менің қалауым:
- Мұғалімнің тәжірибелер өткізуі
 - Тәжірибелерді өзім көрсетсем
 - Контекстілік есептерді құрау
9. Маған ұнайды:
- Маған жаңалықтардың ашылу тарихы мен ғалымдардың өмірінен алынған қызықты фактілерді білген
 - Химиялық реакция теңдеулерін құрған
 - Математикалық есептеулерді жүргізген
10. Маған ұнайды:
- Контекстілік есептерді топпен шығару
 - Контекстілік есептерді жеке шығару
 - Мұғаліммен бірге шығару

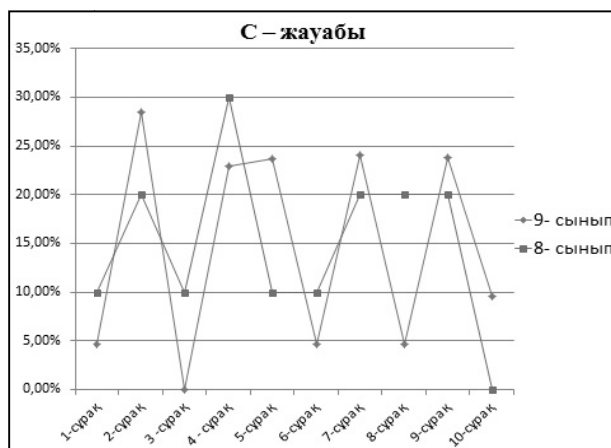
Жүргізілген сауалнаманың нәтижелері (1–3 графиктерді қара):



1-график. А жауабының көрсеткіштері



2-график. В жауабының көрсеткіштері



3-график. С жауабының көрсеткіштері

Қорыта келгенде, оқушылардың контекстілік есептерге қызығушылығын байқап, контекстілік есептердің сабақ барысында шынайы өмірлік жағдайларды қарастырып қана қоймай, оқушының өзінің тәжірибесі мен біліміне сүйеніп, сол проблемаға толығымен енуіне мүмкіндік береді. Оқушының алдына қойған тапсырма проблемалық жағдай туғызғандықтан, оқушы оны ешқандай күмәнсіз шешуге тырысады. Зерттеулер бойынша мұндай есептер ұсынылғанда оқуға селсок оқушылардың өзі жандана түсіп, есеп шығаруға ынталана кіріседі.

Әдебиеттер тізімі

- 1 *Ахметов М.А.* Об использовании контекстных заданий в процессе обучения // *Химия в школе.* — 2011. — № 4. — С. 23.
- 2 *Семке А.И.* Нестандартные задачи по физике. Для классов естественно-научного профиля. — Ярославль: Академия развития, 2007.
- 3 *Далингер В.А.* Контекстные задачи как средство диагностики сформированности учебно-познавательной компетенции обучающихся // *International journal of experimental education.* — 2012. — № 7. — 108 с.
- 4 *Лидин Р.А., Аликберова Л.Ю.* Книга по химии для домашнего чтения. — М.: Химия, 2008. — С. 512.
- 5 *Мырзахметова Н., Арғынбаева З.* Асыл тастардың химиялы сыры // *Химия мектепте.* — 2011. — № 5(53).

Г.Т.Көкібасова, С.Р.Шибаета, М.С.Жунусова, К.С.Жумагулова

Контекстные задачи как средство мотивации учебно-познавательной деятельности учащихся на уроках химии

Одним из путей повышения эффективности обучения химии является целенаправленное формирование у учащихся интереса к решению задач. Для этого предлагаемые учащимся задачи должны прежде всего включать интересную, познавательную информацию. При этом обучение становится по-настоящему значимым, что способствует формированию мотивации. Этого можно добиться, используя контекстные задачи. Такие задачи носят практико-ориентированный характер. В статье приведены классификация, требования и алгоритм создания контекстных задач. На основании этого предложены разработанные контекстные задачи с решениями для разных тем школьного курса химии. Исследования показали, что даже самые слабые и равнодушные к учёбе ученики оживляются, включаются в обсуждение и решение таких задач.

G.T.Kokibasova, S.R.Shibaeva, M.S.Zhunisova, K.S.Zhumagulova

The use of contextual tasks on chemistry classes to motivate students' learning

One of the methods for improving efficiency in teaching chemistry is to form purposefully an interest of students in doing sums. For this purpose the sums offered to students have to include interesting and cognitive information. At the same time an education starts to matter and it contributes to the forming of motivation.

This can be done by the use of context sums. These sums are of a practice-oriented character. This work presents the context sums with the answers elaborated for different topics included in school course of chemistry. The research has shown that even the weakest and indifferent students become more active and involved in discussion and doing those sums.

References

- 1 Ahmetov M.A. *Chemistry at school*, 2011, 4.
- 2 Semke A.I. *Nonstandard sums in physics. For natural-science oriented classes*, Yaroslavl: Academy of development, 2007.
- 3 Dalinger V.A. *International journal of experimental education*, 2012, 7.
- 4 Lidin R.A., Alikberova L.Yu. *Chemistry: Hand-book for high-school students and entrants*, Moscow: Ast-press school, 2008, 512 p.
- 5 Myrzakhmetova N., Argynbayeva Z. *Chemistry at school*, 2011, 5(53).

Авторлар туралы мәліметтер

Көкібасова Гүлмира Төлепбергеновна — бейорганикалық және техникалық химия кафедрасының доценті химия ғылымдарының кандидаты, Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті.

Шибаета Салиман Рамазановна — химия факультетінің студенті, Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті.

Жүнісова Меруерт Серікханқызы — химия факультетінің студенті, Е.А.Бөкетов атындағы Қарағанды мемлекеттік университеті.

Жұмағұлова Күлжан Сахановна — Қарағанды облыстық дарынды балаларға арнайы мамандандырылған «Дарын» мектеп-интернаты.

Information about authors

Kokibasova Gulmira Tolepbergenovna — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Chair of inorganic and technical chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Shibaeva Saliman Ramazanovna — Student, Chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Zhunisoova Meruert Serikhankyzy — Student, Chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Zhumagulova Kulzhan Sahanovna — Karaganda region special school of talented child «Daryn».

Zh.B.Rahimberlinova¹, A.T.Kezdikbayeva², G.A.Mustafina³, A.D.Mehtiev¹

¹Karaganda State Technical University;

²Ye.A.Buketov Karaganda State University;

³«Technopark “Saryarka”» LLP, Karaganda

(E-mail: gmustafina@tps.kz)

Chloration of coals of different oxygenation degree in an electrolytic system

Process of electrochemical chlorination of coals and humic acids of Shubarkol and Oykaragay fields is investigated. Results of researches of products of electrochemical chlorination of coals are given. Optimum conditions of chlorination of coals are revealed. Dependence of extent of chlorination of coal on density of current, time, temperature and ratio T: J is shown. It is established that values of total and chemically connected chlorine differ in coals of Shubarkol and Oykaragay fields, exactly, dependence of amount of the attached chlorine on petrographic composition of coals is observed. The content of chlorine is more in the products received at chlorination of Oykaragay oxidized coals.

Key words: coal, humic acid, chlorated coal, fulvic acids, polycondensation.

Huge resorts of brown and coals of a different stage of a metamorphism are concentrated on the territory of Kazakhstan which are widely used, generally for receiving the coke that applied in metallurgical industry and to the power purposes. Nevertheless, processes of receiving of motor and boiler liquid fuel, power and technological gases [1, 2] from coals are developed now.

Coal as the high-carbonaceous raw materials containing to 70 % of carbon, represents one of alternative sources of receiving hydrocarbonic raw materials which can compete with oil. Effective resource-saving and ecologically safe technologies of chemical processing of coals are developed, the structure and reactionary ability of coal are investigated, the assessment of power chemical potential of various coals is carried out, search of new scopes of chemical products from coals is carried out.

Research of process of chlorination of coals is perspective in the meaning of increasing their chemical activity. Introducing of reactive atom of chlorine in the organic mass of coal increases solubility it in organic solvents to 60–80 %. At the same time there is an decalcification and coal [3, 4] desulphuration.

Therefore the purpose of our researches was studying processes of electrochemical chlorination Shubarkol and Oykaragay's coals' field, optimum conditions of chlorination of coals are revealed. The received derivatives of coals are of interest as the available complex founders of binding, bactericides, as initial connections in synthesis of polymers [5, 6].

Nowadays one of the most intensively developing branches of organic chemistry is development of technologically feasible methods of synthesizing substances with given properties. An inexhaustible and accessible source of obtaining them is brown coals and coals oxidized within the formation utilizing of which is an important problem in the region. Considering this researches in the field of synthesizing functional derivatives of coals and humic acids is extremely important, which is explained by their synthetic potential and wide practical application range [1, 2].

One of the most effective and accessible ways of modification is the method of electrochemical chlorination of coals, which allows us to combine processes of obtaining chlorine and coal chlorination in one electrochemical system. Studying chlorination of organic mass of coals (OMC) is a prospective way of increasing its chemical activity. Injecting chlorine allows us to widen the range of chemical conversions of coals. Obtained chloroderivatives can act as initial compounds in synthesis of dyes, bactericides, film-forming substances, plant growth stimulators, polyfunctional cations and polyampholites [3, 4].

Humic acids which are found in oxidized coals have a complex of valuable properties: catalytic and biological activity, ability to absorb metal ions and etc. their production is economically profitable and ecologically safe. However application of humic acids is limited due to low performance characteristics (chemical, hydrolytic and oxidational instability, peptization and others), which makes it necessary to chemically modify them.

Experimental part

Humic coals with different oxidation degree of Shubarkol and Oykaragay coal fields was used as initial material for electrochemical chlorination. 20 % water solution of sodium chloride was used as catolyte and

anolyte. Following conditions for chloration process have been selected: S:L (Solid:Liquid ratio = 1:25, temperature of reaction mixture 60 °C, current density on the anode — 0.2 A/cm², duration — 4 hours.

Chloration has been conducted in an electrolyser with cation-exchanging diaphragm, graphite rod was used as anode and steel plate as cathode.

Chlorine content has been determined according to Scheniger method, by means of combustion of the substance in oxygen atmosphere. Chlorine was absorbed by H₂O₂ solution and titrated by 0.1 N solution of mercury (II) nitrate in the presence of diphenylcarbazone until solution color turned from yellow to light purple. Amount of chemically bonded chlorine was calculated according to the results of analysis of samples of chlorated coal before and after desorption.

Results and discussion

Studying the process of electrochemical chloration of different coal types has shown that in this process chloration products are different by structure and by dissolving in anolyte and water solutions with different pH values. Characteristics of chlorated coals insoluble in anolyte are presented in Table 1.

Table 1

Chloration of coals with different oxidation levels

| № | Mother coal substances | Cl, % | | W _a , % | A _a ^{daf} , % | ΣCOOH + OH, mg-eq/g |
|---|-----------------------------------|-------|-----------|--------------------|-----------------------------------|---------------------|
| | | ΣCl | Chem.bond | | | |
| 1 | Shubarkol oxidized | 0,15 | — | 13,10 | 8,3 | 4,3 |
| 2 | Shubarkol chlor. coals (oxidized) | 23,2 | 18,5 | 4,30 | 6,9 | 4,5 |
| 3 | Shubarkol run-of-mine | 0,07 | — | 10,2 | 8,0 | 3,4 |
| 4 | CCSh (run-of-mine)* | 19,3 | 18,2 | 6,16 | 4,6 | 4,6 |
| 5 | Oykaragaysky run-of-mine | — | — | 7,80 | 12,5 | 1,2 |
| 6 | CCO (run-of-mine)* | 30,6 | 29,2 | 4,35 | 7,2 | 3,6 |
| 7 | Oykaragaysky (oxidized) | — | — | 14,31 | 13,4 | 3,09 |
| 8 | CCO (oxidized) | 22,4 | 22,6 | 5,65 | 6,03 | 3,4 |

Note. *CCSh — chlorated coal Shubarkol deposit; CCO — chlorated coal Oykaragaysky deposit.

According to presented results it is obvious that amount of bonded chlorine depends on the nature of coal matter. During electrochemical chloration of ordinary coals increasing number of oxidized groups is observed due to electrochemical oxidation of OMC. Values of total amount and chemically bonded amount of chlorine in chlorated products are close. It was supposed that chlorine formed in anode environment is fully chemically bonded and not absorbed on coal surface. Amount of bonded chlorine in ordinary coals is higher than in oxidized coals. Obtained results are explained by structural features of ordinary coals. Aromatic packing of coal contains a lot of unsubstituted places in the nucleus compared to oxidized coals. Under conditions of electrochemical synthesis electrophilic substitution of chlorine in aromatic nucleus takes place.

In oxidized coals number of acidic groups stays unchanged. Probably, under given conditions of electrochemical synthesis reactions of oxidizing destruction of coal mass, which form new acidic groups and reactions of decarboxylation of coal matter take place in parallel. In this case, number of acidic groups should stay unchanged.

Values of total and chemically bonded chlorine differ in coals from Shubarkol and Oykaragay coal fields, i.e. dependence of amount of bonded chlorine from petrographic composition of coals is observed. Chlorine content is higher in products obtained during chloration of Oykaragay oxidized coals.

Results of study show that oxidized coals having complex structure, which is determined by variety of functional groups and chemical bonds between OMC fragments, during electrochemical chloration form chlorated products with different molecular weight (table 2). Mechanisms of formation of these products are different.

Humic acids, which are basic components of organic mass of humic coals are composed of fulvic acids, himatomelanin, humic acids and gummites (residual coal). Each of these components has complex chemical structure with different types of bonds between its fragments. Under conditions of electrochemical chloration hydrolytic decomposition of esters and unsaturated bonds with formation of new oxygen-containing groups and chloration of decomposition products takes place. Chlorated substances have differentiated solubility in water solutions with pH 2–3.

Products of electrochemical chloration of oxidized coal

| № | Chlorated substances | Ways of extracting from reaction mixture | Chlorine content, % | Efficiency, % |
|---|-------------------------------------|---|---------------------|---------------|
| 1 | Chlorated coal | From anolyte by filtration | 23 | 2 |
| 2 | Chlorated fulvic acids (1) | Anolyte methylethylketone (MEK) extraction | 14–17 | 8,2 |
| 3 | Chlorated polyaromatic acids | Anolyte ether or ethyl acetate extraction | 5 | 2,5 |
| 4 | Low molecular chlorated humic acids | From scouring water at pH 2–3 by jumping | 5–7 | 7,5 |
| 5 | Chlorated fulvic acids (2) | Scouring water MEK extraction after jumping | 14–17 | 4,8 |

During the process of electrolysis and following flushing with cold distilled water most of the mass of chlorated coal (up to 28 % of initial amount) passes to the solution. Fulvic and polyaromatic acids are extracted from anolyte and low molecular chlorated humic acids and chlorated fulvic acids, which were absorbed on the surface of chlorated coals, are extracted from flushing water. According to table data, degree of extraction of soluble chlorated substances is around 78 % from total dissolved matter.

Solubility of chlorated ordinary coals under these conditions is much lower — 6 %, which is explained by chemical structure and composition of humic acids in initial brown coal.

A study of electrochemical chloration of coals under varying different process parameters has been conducted. In order to determine optimal conditions of coal chloration effect of these factors on chlorine bonding degree has been studied (figure 1 *a, b, c, d*).

Effect of anode current density on coal chloration process. Current density (D , A/cm²) was altered from 0.05 A/cm² till 0.25 A/cm², with increasing it in every following test series by 0.05 A/cm². Test results are presented in figure 1*a*.

This dependence shows that current density has an effect on chloration degree only at initial stage of the process. Amount of bonded chlorine increases from 20 % at $D = 0.05$ A/cm² current density till 29 % at $D = 0.15$ A/cm². Then at $D = 0.2$ A/cm² amount of bonded chlorine increases slightly and makes 30 %. Because of this optimal current density for further tests was selected as $D = 0.2$ A/cm².

Process duration effect. Coal chloration process has been conducted with duration from 1 to 5 hours. Dependence of coal chloration degree on process duration is shown on figure 1(b).

Following tendency was recorded with the studied duration interval: chloration degree which increases suddenly in the beginning after first two hours of synthesis decreases till 25 %. Decreasing amount of chlorine bonded to OMC with increasing duration is explained by destructive processes. According to results of the research optimal duration of the process is 3–4 hours.

Effect of temperature. Synthesis for chloration of coals have been conducted under 20–80 °C temperature interval with 20 °C increment. Obtained data is presented in figure 1*c*. Coal chloration degree increases from 15.5 to 32 % with increasing temperature from 20 to 60 °C. Further temperature increase leads to decreasing amount of bonded chlorine. According to test data optimal temperature of the process is 60 °C.

Effect of coal:electrolyte ratio. Changing of coal chloration degree depending on weight ratio of coal:electrolyte has been determined at S:L ratio of 1:35; 1:25; 1:16; 1:13; 1:10. On figure 1*d* dependence of chloration degree on this parameter is presented. The best value of chloration degree 30 % has been obtained at S:L ratio = 1:25.

Therefore, it was determined that as a result of electrochemical chloration a mixture of chlorated products with different molecular weight, chlorine content in the structure and solubility in organic and water solutions is formed. Ways of extracting chlorated coals from reaction mixture have been studied. Optimal conditions of coal chloration process have been determined: temperature 60 °C, duration 3 hours, current density 0.15 — 0.20 A/cm², S: L ratio=1:25.

On IK — a spectrometer with Fourier transformation (fig. 2), changes in structure of the oxidized coal are visible. At chlorination of coal there are profound changes, as in aromatic system, and aliphatic fragments of coal. The chlorine which entered into an aromatic kernel, reduces degree of its associativity, there are new carboxyl, phenolic groups (cm⁻¹ area 1700–1730), chlorine in aliphatic part leads to emergence of hydroxyl, radio and other oxygen-containing groups (area of 1200–1300 cm⁻¹).

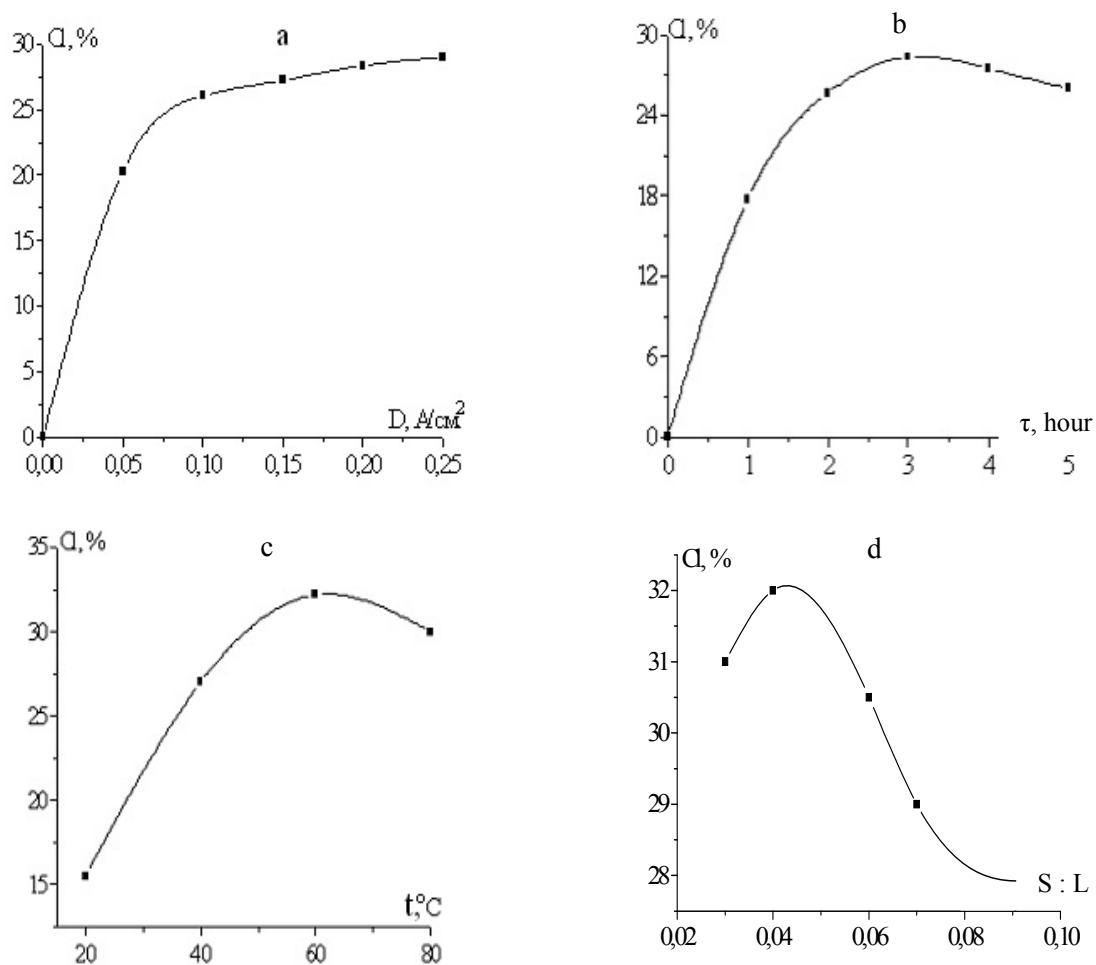


Figure 1. Dependence of coal chloration degree on current density (a), duration (b), temperature (c) and S:L ratio (d)

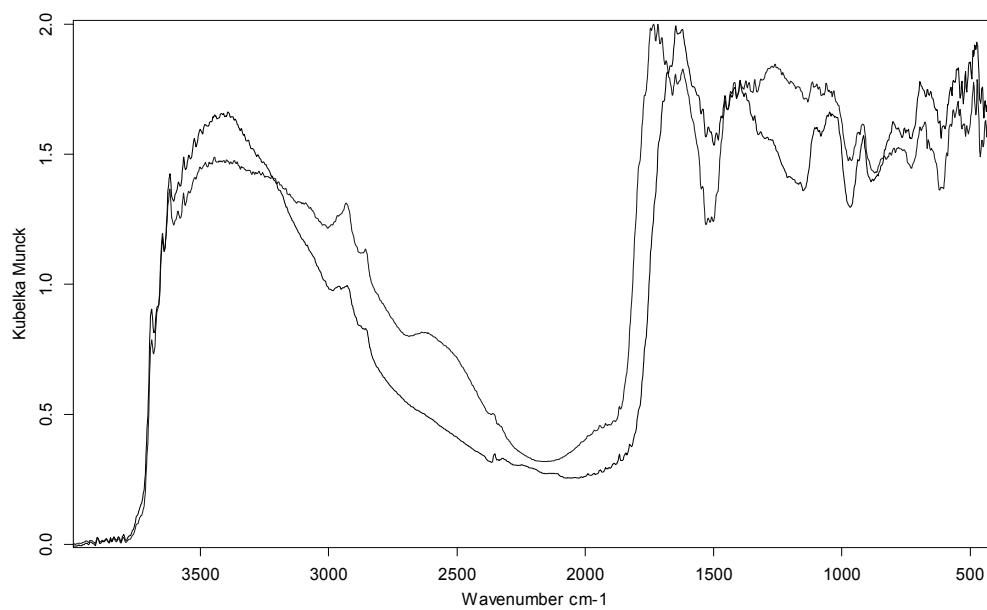


Figure 2. Comparison of IR spectra with Fourier transformation of the oxidized coal and its derivatives

The research of electrochemical chlorination of the oxidized and ordinary coals of Shubarkol and Oykaragay fields is conducted. Ability of coals to reactions of electrochemical chlorination is shown and optimum conditions of process of chlorination are defined: temperature 60°C, duration is 3 hours, density of current 0,15–0,20 A/cm², T:J ratio = 1:25. Synthesized new chlorinated coals have the increased solubility in organic solvents, are of interest as initial monomers in synthesis of polycondensation polymers, possess bactericidal properties.

References

- 1 Аккулова З.Г. Химическая переработка и модификация углей Центрального Казахстана // Материалы междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2004. — С. 28–34.
- 2 Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. — София: Изд. Болгарской АН, 1990. — 197 с.
- 3 Гагарин С.Г., Еремин И.В. Реакционная способность мацералов каменных углей при хлорировании // Кокс и химия. — 1998. — № 10. — С. 25–30.
- 4 Рябова И.Н., Мустафина Г.А. // Журнал прикл. химии. — 2003. — Т. 76, Вып. 2. — С. 269–271.
- 5 Мустафина Г.А., Рябова И.Н., Рахимберлинова Ж.Б. Образование хлорорганических веществ при электрохимическом хлорировании // Химический журнал Казахстана. — Алматы, 2006. — № 4. — С. 191–194.
- 6 Мустафина Г.А., Рахимберлинова Ж.Б. Реакционная способность шубаркольских углей при электрохимическом хлорировании // Физико-химические процессы в газовых и жидких средах: Материалы междунар. науч.-практ. конф. — Караганда, 2005. — С. 287–289.

Ж.Б.Рахимберлинова, Ә.Т.Кездікбаева, Г.А.Мустафина, А.Д.Мехтиев

Әр түрлі дәрежеде тотыққан көмірлерді электрохимиялық жүйеде хлорлау

Шұбаркөл және Ойқарағай тотыққан көмірлерінің электрохимиялық хлорлау процесі зерттелді. Көмірлерді электрохимиялық хлорлау өнімдерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Көмірді хлорлаудың онтайлы жағдайлары анықталды. Көмірдің хлорлау дәрежесінің ток тығыздығынан, уақыттан, температурадан және Т:Ж қатынасынан тәуелділігі көрсетілген. Шұбаркөл және Ойқарағай көмірлеріндегі жалпы және химиялық байланысқан хлордың мөлшерлері әр түрлі, бұл қосылған хлор мөлшері көмірдің петрографиялық құрамына байланысты екенін білдіреді. Хлордың мөлшері Ойқарағайдың тотыққан көмірлерін хлорлау нәтижесіндегі өнімдерде көбірек.

Ж.Б.Рахимберлинова, А.Т.Кездикбаева, Г.А.Мустафина, А.Д.Мехтиев

Хлорирование углей разной степени окисленности в электрохимической системе

Исследован процесс электрохимического хлорирования рядовых и окисленных углей Шубаркольского и Ойкарагайского месторождений. Приведены результаты исследований продуктов электрохимического хлорирования углей. Выявлены оптимальные условия хлорирования углей. Показана зависимость степени хлорирования угля от плотности тока, времени, температуры и соотношения Т:Ж. Установлено, что значения суммарного и химически связанного хлора отличаются в углях Шубаркольского и Ойкарагайского месторождений, т.е. наблюдается зависимость количества присоединенного хлора от петрографического состава углей. Содержание хлора больше в продуктах, полученных при хлорировании ойкарагайских окисленных углей.

References

- 1 Akkulova Z.G. *Materials of International scientific and practical conference*, Karaganda, 2004, p. 28–34.
- 2 Lazarov L., Angelova G. *Structure and reactions of coals*, Sofia: Publ. of Bulgarian AN, 1990, 197 p.
- 3 Gagarin S.G., Eremin I.V. *Coke and chemistry*, 1998, 10, p. 25–30.
- 4 Ryabova I.N., Mustafina G.A. *Magazine of applied chemistry*, 2003, 76, p. 269–271.
- 5 Mustafina G.A., Ryabova I.N., Rakhimberlinova Zh.B. *Chemical magazine of Kazakhstan*, Almaty, 2006, 4, p. 191–194.

6 Mustafina G.A., Rakhimberlinova Zh.B. *Physical and chemical processes in gas and liquid environments*, Materials of Internat. sci. and pract. conf., Karagandy, 2005, p. 287–289.

Information about authors

Rahimberlinova Zhanara Baltabaevna — Senior teacher of the Department of technology of communication networks, Candidate of chemical sciences, Karaganda State Technical University.

Kezdikbayeva Asel' Таурыковна — Senior teacher of the Department of inorganic and technical chemistry, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Mustafina Galina Afanas'evna — Candidate of chemical sciences, Docent, Manager on projects Technopark «Saryarka», Karaganda.

Mehtiev Ali Dzhavanshirovich — Candidate of technical sciences, Department of technology of communication networks, Karaganda State Technical University.

Сведения об авторах

Рахимберлинова Жанара Балтабаевна — старший преподаватель кафедры технологии систем связи кандидат химических наук, Карагандинский государственный технический университет.

Кездикбаева Асель Таурыковна — старший преподаватель кафедры неорганической и технической химии кандидат химических наук, Карагандинский государственный университет им. академика Е.А.Букетова.

Мустафина Галина Афанасьевна — кандидат химических наук, доцент, менеджер по проектам Технопарка «Сарыарка», Караганда.

Мехтиев Али Джаванширович — заведующий кафедрой технологии систем связи кандидат технических наук, Карагандинский государственный технический университет.

УДК 541.142

Ш.Е.Жайлаубаева, С.Х.Исбулатов, Д.М.-К.Артыкова, К.Б.Мусабеков

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы
(E-mail: dana_artykova@kaznu.kz)*

Разработка принципов управления деформационными свойствами керамических масс с помощью поверхностно-активных веществ

В статье изучено влияние поверхностно-активных веществ (ПАВ) на структурообразование в глинистых суспензиях Коскудыкского месторождения. Установлено, что ПАВ, модифицируя поверхность глинистых частиц, изменяют структурно-механические свойства и типы глинистых паст. Экспериментальные данные дают возможность управлять эластично-пластичными свойствами глинистых паст Коскудыкского месторождения.

Ключевые слова: керамическая масса, структурно-механические свойства, структурно-механический тип, глинистая суспензия, глинистая паста, поверхностно-активные вещества.

Введение

В керамическом производстве для регулирования процессов структурообразования и реологических свойств глинистых паст используются разжижающие химические добавки, позволяющие целенаправленно изменять электроповерхностные и реологические свойства глинистых суспензий. В настоящее время существующий ассортимент пластифицирующих добавок не удовлетворяет потребности индустрии. Анализ литературных данных [1–6] свидетельствует о том, что в сложных многокомпонентных минеральных суспензиях каолинов, глин, в керамических шликерах разжижители на основе индивидуальных компонентов недостаточно эффективны. Для таких суспензий более эффективны поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие модифицирующим действием на поверхности раздела «твердое тело – раствор». Однако проблема взаимодействия таких добавок с глинистыми частицами является малоизученной. В связи с этим разработка новых принципов управления деформационными свойствами глинистых суспензий с помощью ПАВ является актуальной задачей. Полученные результаты могут служить научной основой для совершенствования процесса формовки керамических масс. Простота и доступность методов исследования, несложная конструкция используемых приборов предопределяют возможность выполнения исследований по подбору оптимального состава паст в заводских условиях.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использована тонкодисперсная и легкодиспергируемая каолиновая глина (КГ) Коскудыкского месторождения (Алматинская область, Казахстан). Минерал имеет терракотовый цвет, который после обжига становится более интенсивным. В качестве модифицирующих добавок использованы поверхностно-активные вещества: в качестве катионного — бромид цетилпиридиния (ЦПБ) производства фирмы Мерк КГаА 64271 (Дармштадт, Германия); анионного — додецилсульфат натрия (ДДСNa) производства фирмы ENASPOL (Чехия); неионный — оксиэтилированный алкилфенол (ОП-10) производства фирмы БАСФ (Германия).

Для определения пластично-эластичных свойств образцов глин применены конический пластометр и прибор Вейлера-Ребиндера [7].

ИК-спектроскопическое исследование проводилось на ИК-спектрометре «Фурье ФСМ-1201». Спектры твердых образцов (в формате отражения) получены с использованием препаратов 200 мг КВг и 1 мг пробы на приставке диффузного отражения ИК-спектрометра «Фурье ФСМ-1201» в спектральном диапазоне 4000–500 см⁻¹.

Электрофоретическую подвижность и заряд глинистых частиц измеряли на видоизмененном приборе Рабиновича и Фодиман методом подвижной границы [8]. Все исследования проводились при комнатной температуре.

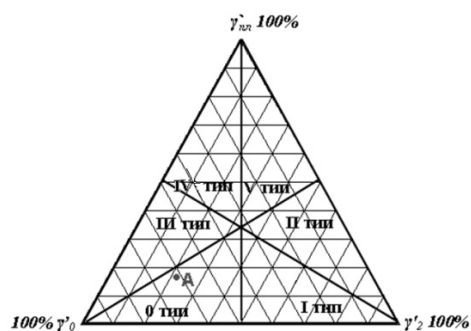
Результаты и их обсуждение

Механические свойства коагуляционной структуры каолинита и тиксотропия объясняются тем, что частицы глины по участкам контакта всегда разделены остаточными тонкими прослойками водной среды, через которые действуют вандерваальсовы силы межмолекулярного притяжения, в большей или меньшей степени ослабленные расстоянием [3, 4]. Эти силы определяют прочность таких коагуляционных структур, сильно пониженную по сравнению с прочностью, достигаемой непосредственным сцеплением частиц по участкам контактов. Остаточные прослойки водной среды в контактах частиц глины, играющие роль смазочных слоев, определяют также и относительную подвижность отдельных элементов структуры, т.е. ее пластичность и ползучесть даже при самых малых напряжениях сдвига [5].

Структура кристаллической решетки — дисперсность, форма частиц, число и характер нарушения кристаллической решетки — определяет характер образования коагуляционных структур дисперсных систем. Вместе с тем особенности кристаллического строения формируют тип контактов между связывающимися частицами и распределение этих контактов в объеме системы.

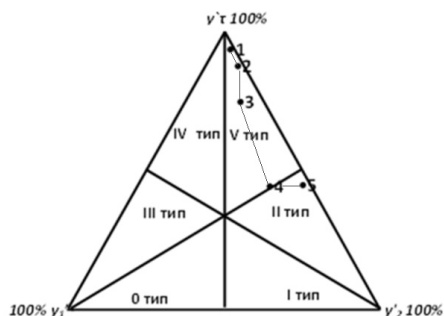
Контакты между углами и ребрами частиц при нагружении развивают быстрые эластические деформации. Контакты между плоскостями и гранями кристаллов, возникающие через более толстые гидратные оболочки, менее прочны, они определяют развитие медленных эластических деформаций. Разрывы первичных контактов и образование новых, вторичных, происходящие при нагружении системы выше условно-статического предела текучести, составляют пластическую деформацию.

Данные по исследованию пластично-эластичных свойств водно-глинистой пасты (65 %) показали, что она относится к нулевому типу (рис. 1, точка А).



0 — V области структурно-механических типов

Рисунок 1. Тройная диаграмма относительных деформаций водноглинистой пасты Коскудыкского каолинита



$C_{\text{ДДСNa}}, \%$: 1 — 10^{-1} ; 2 — 10^{-2} ; 3 — 10^{-3} ;
4 — 10^{-4} ; 5 — 10^{-5} ;

0 — V области структурно-механических типов

Рисунок 2. Тройная диаграмма относительных деформаций системы КГ-ДДСNa

При увеличении концентрации ДДСNa в интервале $10^{-4} \sim 10^{-1} \%$ возрастает доля пластической деформации (рис. 2) и уменьшаются доли быстрой и медленной эластической деформаций [8–10], однако изменение концентрации ПАВ не приводит к изменению структурно-механических типов систем КГ-ДДСNa ($C_{\text{ДДСNa}} = 10^{-4} \sim 10^{-1} \%$). Только в случае, когда концентрация ДДСNa очень мала ($C_{\text{ДДСNa}} = 10^{-5} \%$), система переходит ко второму структурно-механическому типу (рис. 2). Значительное развитие медленных эластических деформаций приводит к уменьшению расклинивающего давления [9], предотвращает в технологических процессах возможность разрушения коагуляционной структуры, способствуя образованию наиболее бездефектных керамических изделий. Это улучшает

качество керамических масс и упрощает процесс сушки и закалки изделий. Высокое содержание ПАВ приводит к излишней пластичности, что сказывается на склонности к свилеобразованию при производстве керамических изделий.

На рисунке 3 показано влияние ЦПБ на состояние тройной диаграммы развития быстрой эластической, медленной эластической и пластической деформаций в суспензии КГ. Из рисунка видно, что характер структурообразования суспензий КГ изменяется при введении катионного ПАВ. При концентрации $C_{ЦПБ} = 10^{-1}\%$ система относится к пятому типу, что показывает преобладающее развитие пластической деформации. При концентрациях $C_{ЦПБ} = 10^{-2}\%$ и $C_{ЦПБ} = 10^{-3}\%$ система переходит к нулевому структурно-механическому типу. Такие керамические массы склонны к хрупкому разрушению при изготовлении керамических изделий в производстве. При концентрации $C_{ЦПБ} = 10^{-4}\%$ система относится ко второму типу и в производстве образует керамические изделия без дефектов. При очень малых концентрациях ЦПБ ($C_{ЦПБ} = 10^{-5}\%$) система снова переходит в пятый тип. Структурно-механический анализ суспензий КГ с добавкой ЦПБ в широком интервале концентраций позволяет заключить, что содержание ЦПБ с концентрацией $C_{ЦПБ} = 10^{-4}\%$ является оптимальным для изготовления керамических масс [9, 10].



Рисунок 3. Тройная диаграмма относительных деформаций системы КГ-ЦПБ



Рисунок 4. Тройная диаграмма относительных деформаций системы КГ-ОП-10

Из рисунка 4 видно, что при низкой концентрации неионогенного ПАВ в пределах от 10^{-1} до $10^{-5}\%$ суспензия КГ переходит из 3-го типа в 5-й тип, затем в 0-й тип и только при концентрации $10^{-4}\%$ — в желаемый 2-й тип. Дальнейшее снижение концентрации ОП-10 переводит систему в 4-тип. Исходя из этого, оптимальной концентрацией ОП-10 для получения керамических масс с заданными механическими свойствами является $10^{-4}\%$. Полученные при этих концентрациях пасты каолиновой глины отвечают всем требованиям технологии получения керамических масс.

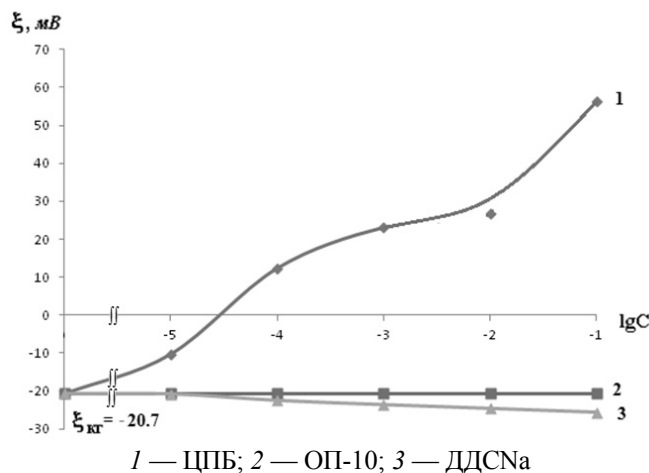


Рисунок 5. Зависимость электрокинетического потенциала частиц каолиновой глины Коскудыкского месторождения от концентрации ПАВ

Каолинистая глина имеет сложную химическую структуру, которая в основном состоит из отрицательно заряженных частиц с тетраэдрическими и октаэдрическими OH-группами, склонными к водородным связям [3]. Взаимодействие частиц каолинистой глины с молекулами ПАВ можно объяснить по изменению знака заряда глинистых частиц в зависимости от концентрации ПАВ (рис. 5).

Полученные данные рисунка 5 свидетельствуют о том, что увеличение концентрации ЦПБ приводит к увеличению заряда до нулевого значения и при концентрациях выше $5 \cdot 10^{-4} \%$ поверхность глинистых частиц перезарядается (кривая 1). При увеличении концентрации ОП-10 заряд поверхности глинистых частиц не изменяется (кривая 2). Увеличение концентрации ДДСНа незначительно увеличивает отрицательный заряд глинистых частиц (кривая 3). На рисунке 6 приведена схема взаимодействия каолинистых частиц с молекулами ПАВ различной природы.

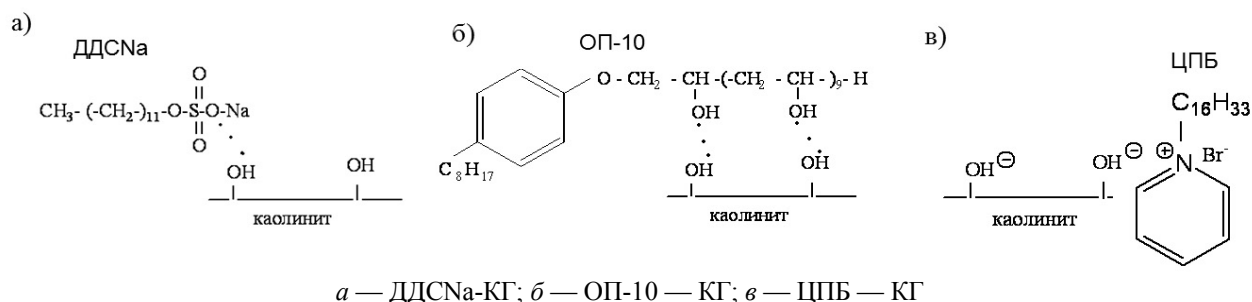


Рисунок 6. Возможные схемы взаимодействия каолинистых частиц с молекулами ПАВ

Мы предполагаем, что взаимодействие молекул ДДСНа и ОП-10 с частицами каолинита происходит за счет кооперативных водородных связей, а противоположно заряженные ЦПБ и КГ взаимодействуют за счет электростатических сил притяжения. Для подтверждения данного предположения проведено ИК-спектроскопическое исследование полученных образцов.

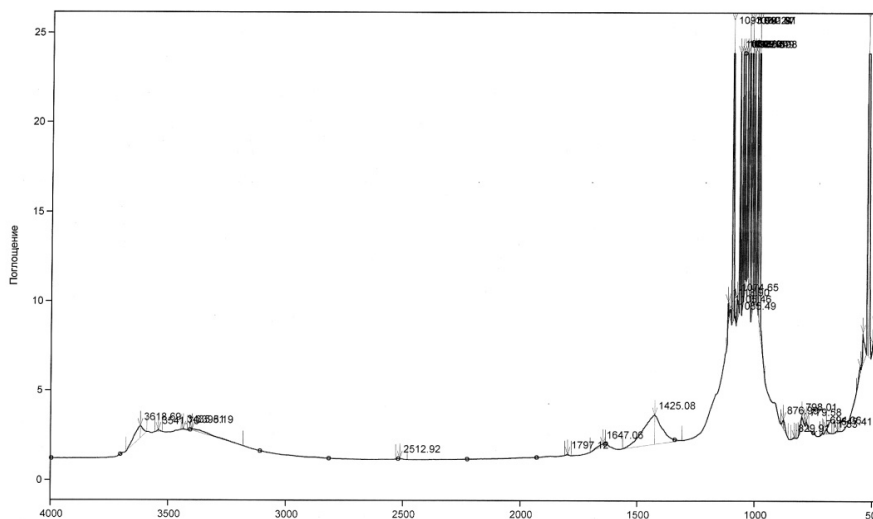


Рисунок 7. Инфракрасный спектр каолинистой глины Коскудыкского месторождения

На рисунке 7 представлен ИК-спектр каолинистой глины. В области $551-459 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются довольно сильные мультиплеты, относящиеся к валентным и деформационным колебаниям тетраэдров кремнекислородного каркаса (O-Si-O и Si-O-Si), а также довольно сильная полоса мультиплета в области $877-647 \text{ см}^{-1}$, относящаяся к колебаниям (Si-O-Si) колец из SiO_4 (α -кварц). Характерные сильные колебания наблюдаются в области частот $1113-1003 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют асимметричным валентным колебаниям связи Si-OH молекулы каолинита. Полоса поглощения при 981 и 991 см^{-1} характеризуется колебаниями связи Al-OH, также колебания связей Si-O-Al соответствуют полосе поглощения $518,9 \text{ см}^{-1}$. Важными составляющими слоистых силикатов являются кристаллизационная вода и гидроксильные группы. Так, валентные колебания межмолекулярных и внутримо-

лекулярных водородных связей наблюдаются в виде широкой полосы поглощения при 3398, 3541, 3435 см^{-1} , а пик при 3618 см^{-1} относится к деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды в межслоевом пространстве слоистой структуры КГ.

Модифицирующее действие ПАВ на структурно-механические свойства концентрированных суспензий каолининовой глины Коскудыкского месторождения может быть связано с их адсорбцией на поверхности глинистых частиц. Об адсорбции молекул додецилсульфата натрия на поверхности каолининовых частиц свидетельствует наличие полос поглощения при 3097 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям С–Н-групп, и при 2808 см^{-1} , относящихся к симметричным колебаниям CH_3 -групп. Полоса поглощения, характерная для валентной S–O связи, наблюдается при 694 см^{-1} переменном виде (рис. 8).

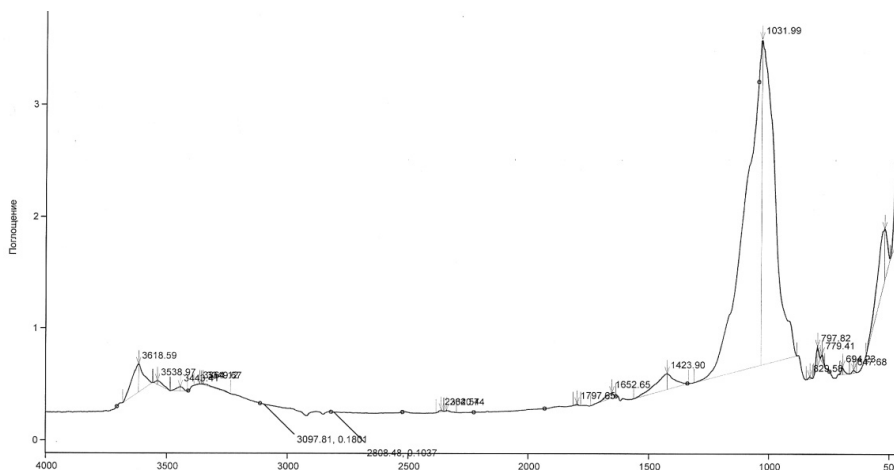


Рисунок 8. Инфракрасный спектр КГ в присутствии ДДСNa ($C_{\text{ДДСNa}} = 1 \cdot 10^{-4} \%$)

На ИК-спектре КГ в присутствии ЦПБ (рис. 9) наблюдается появление нового пика при 2981 см^{-1} , что отвечает симметричным валентным колебаниям $-\text{CH}_3$. Наблюдающиеся при 709 см^{-1} и в области 1083–1002 см^{-1} пики соответствуют колебаниям молекулы пиридиния. Заметно сильное сглаживание пиков в области 527–458 см^{-1} и 1083–1002 см^{-1} , вплоть до существенного уменьшения их относительной площади. Это указывает на наличие электростатических и гидрофобных взаимодействий, а также водородных связей.

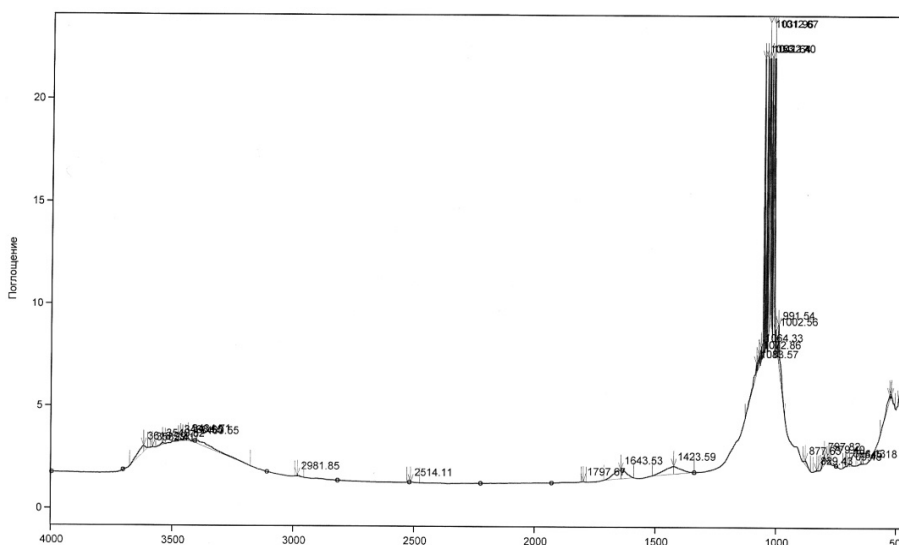


Рисунок 9. Инфракрасный спектр системы КГ в присутствии ЦПБ ($C_{\text{ЦПБ}} = 1 \cdot 10^{-5} \%$)

На рисунке 10 представлен ИК-спектр КГ в присутствии ОП-10. Так, слабая полоса поглощения при 2897 см^{-1} обусловлена колебаниями связей метильной группы, а пик при $2854,8\text{ см}^{-1}$ принадлежит валентным колебаниям метиленовой группы. Полоса поглощения при 3397 см^{-1} соответствует специфическим колебаниям связей N–H и C–N. Полосы поглощения 1649 см^{-1} и 1632 см^{-1} принадлежат колебаниям ароматического кольца и карбонильной группы. Сравнительный анализ ИК-спектров каолининовой глины и КГ–ОП-10 показывает, что характерные каолиниту мультиплеты в области $547\text{--}459\text{ см}^{-1}$ смещены в триплет в области $521, 474, 455\text{ см}^{-1}$. Вторые мультиплеты, характерные для α -кварца, находящиеся в области $1113\text{--}1003\text{ см}^{-1}$, смещены также в виде мультиплета в область $1083\text{--}993\text{ см}^{-1}$. Эти пики существенно уменьшены, что свидетельствует о возникновении водородных связей между молекулами, составляющими данную систему. Увеличение интенсивности полос поглощения и относительной площади пиков при 3583 см^{-1} и 3540 см^{-1} свидетельствует об усилении водородных связей между молекулами. Широкий пик при 3617 см^{-1} принадлежит колебаниям свободной OH-группы, т.е. адсорбированной каолинитом воды.

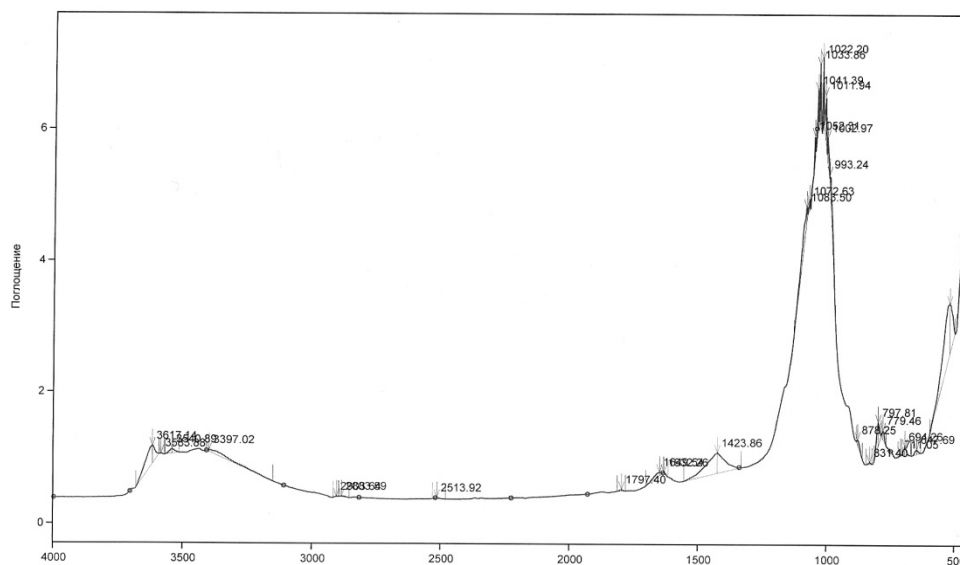


Рисунок 10. Инфракрасный спектр системы КГ в присутствии ОП-10 ($C_{\text{ОП-10}} = 1 \cdot 10^{-3} \%$)

Таким образом, установлено, что с помощью ПАВ различной природы, вводимых в каолининовую суспензию, представляется возможным управлять их структурно-механическими свойствами и структурно-механическим типом. Это связано с модифицирующим действием ПАВ в местах контакта частиц дисперсной фазы. ПАВы могут замедлять развитие центров кристаллизации, образуя на их поверхности адсорбционные слои. Избирательная адсорбция, различная на разных гранях развивающегося кристалла, резко изменяет его форму, часто способствуя развитию поверхности, т.е. превращению симметричных форм в анизометричные (иглы, тонкие пластинки). Это в свою очередь может благоприятствовать образованию тонкодисперсных структур срастания (прорастания), улучшая качество керамических изделий.

Список литературы

- 1 Сайбулатов С.С., Кабылова А.Р., Сайбулатов С.Ж. Предв. патент РК № 11978 кл. С04В 33/02, 2001. Оpubл. 16.09.2002. — Бюл. № 9.
- 2 Кононенко А.М., Щульц А.В., Рахимов М.А., Рахимова Г.М. Технология строительной керамики: Учеб. пособие. — Караганда: Изд-во КарГТУ, 2008. — 109 с.
- 3 Windhab E.I., Eischen J.C. Influence of particle shape on the rheological behavior of concentrated suspensions and related properties // International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rebinder. — Moscow, 4–8 October, 1998. — PL4 P10.
- 4 Kretzschmar G., Miller R. Mechanical description of flow properties of extended and spherical surface films // International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rebinder. — Moscow, 4–8 October, 1998. — PL8 P21.

- 5 *Var der Salm Coroline*. Assessment of the regional variation in weathering rate of loess and clay soil in the Netherlands // *Water, Air and Soil Pollut.* — 2001. — № 1. — P. 217–243.
- 6 *Абдрахимова Е.С.* Предв. патент РК № 12850 кл. C04B 33/02, 2001. Опубл. 17.03.2003. — Бюл. № 3.
- 7 *Артықова Д.М.-К., Оспанова Ж.Б., Мусабеков К.Б.* Структурообразование и реологические свойства дисперсных систем: Учеб. пособие. — Алматы: Қазақ ун-ті баспасы, 2009. — 72 с.
- 8 *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. — Изд. 3-е, стереотип., испр. — М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. — 312 с.
- 9 *Глеккель Ф.Л., Копп Р.З., Ахмедов К.С.* Регулирование гидратационного структурообразования поверхностно-активными веществами. — Ташкент: ФАН, 1986. — 224 с.
- 10 *Artykova D.M.-K., Mussabekov K.B.* Research rheological properties of ceramic weights from Koskudyk kaolin // 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society — ECIS 2009, 6–11 September, 2009, Antalya, Turkey. — P. III. 045.

Ш.Е.Жайлаубаева, С.Х.Исбулатов, Д.М.-К.Артықова, Қ.Б.Мұсабеков
**Беттік активтік заттар көмегімен керамикалық массаның
деформациялық қасиеттерін басқару принциптерін жетілдіру**

Қосқұдық кен орнының сазды суспензиясының құрылым түзуіне беттік активтік заттардың (БАЗ) әсері зерттелген. БАЗ сазды минералдың бөлшектерінің бетін модификацияландыра отырып, саз пастасының құрылымдық-механикалық қасиеттері мен типін өзгертетіні анықталды. Алынған нәтижелер Қосқұдық кен орны сазының пастасының пластикалық-эластикалық қасиеттерін басқаруға мүмкіндік берді.

Sh.E.Zhailaubeva, S.Kh.Isbulatov, D.M.-K.Artykova, K.B.Mussabekov
**Development of management principles by deformation properties
of the ceramic mass surfactants**

Influence of surfactant on the structure formation in the clay suspensions of Koskudyk field was investigated. It was established that the surfactant modifying the surface of clay particles alters the structural-mechanical properties and the structural-mechanical types of clay pastes. The experimental data allow to manage elastic-plastic properties of Koskudyk field clay pastes.

References

- 1 Saybulatov S.S., Kabylova A.R., Saybulatov S.Zh. *Prel. patent RK № 11978 cl. C04B 33/02*, 2001; publ. 16.09.2002, bull. № 9. (in russ.)
- 2 Kononenko A.M., Schultz A.V., Rakhimov M.A., Rakhimova G.M. *Technology of building ceramics*: Tutorial, Karaganda: Publ. house of the KSTU, 2008, 109 p. (in russ.)
- 3 Windhab E.I., Eischen J.C. *International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rebinder*, Moscow, 4–8 October, 1998, IL4 P10.
- 4 Kretschmar G., Miller R. *International Conference on Colloid Chemistry and Physical-Chemical Mechanics dedicated to the centennial of the birthday of P.A.Rebinder*, Moscow, 4–8 October, 1998, PL8 P21.
- 5 *Var der Salm Coroline*. *Water, Air and Soil Pollut.*, 2001, 1, p. 217–243.
- 6 *Abdrakhimova E.S.* *Prel. patent RK № 12850 cl. C04B 33/02*, 2001; publ. 17.03.2003, bull. № 3. (in russ.)
- 7 *Artykova D.M.-K., Ospanova Zh.B., Mussabekov K.B.* *Structure formation and rheological properties of disperse systems*: Tutorial, Almaty: KazNU, 2009, 72 p. (in russ. and in kaz.)
- 8 *Frolov Yu.G.* *Course of colloid chemistry. Surface Phenomena and Disperse Systems*, Ed. 3, Moscow: Alliance TTI Ltd., 2004, 312 p. (in russ.)
- 9 *Glekkel F.L., Kopp R.Z., Akhmedov K.S.* *Regulation of hydration structureformation by means surfactants*, Tashkent: FAN, 1986, 224 p. (in russ.)
- 10 *Artykova D.M.-K., Mussabekov K.B.* 23rd Conference of the European Colloid and Interface Society — ECIS 2009, 6–11 September, 2009, Antalya, Turkey, P. III. 045.

Сведения об авторах

Жайлаубаева Шолпан Ермековна — студент 4 курса факультета химии и химической технологии, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

Исбулатов Сунгат Хуатович — студент 4 курса факультета химии и химической технологии, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

Артыкова Дана Мыкты-Кереевна — преподаватель кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов кандидат химических наук, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

Мусабеков Куанышбек Битуович — профессор кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов, академик НАЕН РК, доктор химических наук, Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы.

Information about authors

Zhailaubaeva Sholpan Ermekovna — 4th year student of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

Isbulatov Sungat Khuatovich — 4th year student of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

Artykova Dana Mykty-Kereevna — Lecturer, Chair of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements, Candidate of chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

Mussabekov Kuanyshbek Bituovich — Academician of the National Academy of Natural Sciences of Kazakhstan, Professor of chair of analytical and colloidal chemistry and technology of rare elements, Doctor of Chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

АВТОРЛАР ТУРАЛЫ МӘЛІМЕТТЕР СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Abdullina Gulnara Gosmanovna — Candidate of chemical sciences, Lecturer, S.Toraygyrov Pavlodar State University.

Abeuova Saltanat B. — PhD student, Inorganic and Technical Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Aleksandrov Valery Dmitrievich — Professor of Department of Physics and material science, Doctor of chemical sciences, Professor, Donbass national academy of civil engineering and architecture, Makeyevka, Ukraine.

Amerkhanova Shamshiya Kenzhegazinovna — Doctor of chemical sciences, Professor, Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Artykova Dana Mykty-Kereevna — Lecturer, Chair of analytical, colloid chemistry and technology of rare elements, Candidate of chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

Baisalova Galiya Zhumamuratovna — Candidate of chemical sciences, Lecturer, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Burkeev Meyram Zhunusovich — Director of Scientific Investigation Institute, Doctor of chemical sciences, Professor, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Dosmagambetova Saule Sarkantaevna — Faculty member, Doctor of Chemical sciences, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Isbulatov Sungat Khuatovich — 4th year student of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

Iskanderov Amantai Nurbaevich — Engineer of laboratory of Natural Compounds Chemistry, Inorganic and Technical chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kassenova Nazira Bazarbaevna — PhD student, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.

Kazhmuratova Akerke Temirgalievna — Head of chair of organic chemistry and polymers, Candidate of chemical sciences, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kezdikbayeva Asel' Taupykovna — Senior teacher of the Department of inorganic and technical chemistry, Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kokibasova Gulmira Tolepbergenovna — Associate professor, Candidate of chemical sciences, Chair of inorganic and technical chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Kolpek Ainagul — Candidate of chemical sciences, Lecturer, S.Toraygyrov Pavlodar State University.

Mehtiev Ali Dzhavanshirovich — Candidate of technical sciences, Department of technology of communication networks, Karaganda State Technical University.

Merkhatuly Nurlan — Head of Inorganic and Technical Chemistry Department, Doctor of chemical sciences, Professor, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Mukhamadiyev Ye. — MSc student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.

Mussabekov Kuanyshebek Bituovich — Academician of the National Academy of Natural Sciences of Kazakhstan, Professor of chair of analytical and colloidal chemistry and technology of rare elements, Doctor of Chemical sciences, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.

Mustafina Galina Afanas'evna — Candidate of chemical sciences, Docent, Manager on projects Technopark «Saryarka», Karaganda.

- Nesmeyanova Rimma Mihailovna** — Candidate of chemical sciences, Lecturer, S.Toraygyrov Pavlodar State University.
- Omarova Arailym Turssunovna** — Teacher of Inorganic and Technical Chemistry Department, Master of chemical sciences, Ye.A. Buketov Karaganda State University.
- Omasheva Aiman Valekanovna** — Lecturer of chair of organic chemistry and polymers, Candidate of Chemical Sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Orazbaeva Raikul** — Candidate of biological sciences, Lecturer, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Rahimbekova K.T.** — Chemistry teacher, Semey school named after Begalin.
- Rahimberlinova Zhanara Baltabaevna** — Senior teacher of the Department of technology of communication networks, Candidate of chemical sciences, Karaganda State Technical University.
- Salkeeva Aizhan Karishovna** — Lecturer of physics chair, Candidate of physical and mathematical sciences, Karaganda State Technical University.
- Salkeeva Lyazat Karishovna** — Head of chair of organic chemistry and polymers, Professor, Doctor of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Sarsenbekova Akmaral Zhakanovna** — PhD doctorate, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shauyenova Danagul Malikovna** — Undergraduate of physical and analytical chemistry chair, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shibaeva Saliman Ramazanovna** — Student, Chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Shibayeva Aigerim Kairullaevna** — Teacher of chair of organic chemistry and polymers, PhD in chemistry, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Sugralina Larissa Maratovna** — Lecturer of chair of organic chemistry and polymers, Associated professor, Candidate of Chemical Sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Taishibekova Yekaterina Karimovna** — PhD doctorate, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Tashenov Auezhan Kariphanovich** — Head of sub-faculty, Doctor of Chemistry, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Tazhbaev Erkeblan Muratovich** — Dean of chemical department, Doctor of chemical sciences, Professor, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Uali Aitolkyn Sailaubekkyzy** — Candidate of chemical sciences, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Vojtíšek Pavel** — RNDr., CSc, Ass. Professor of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, Czech Republic.
- Yagofarova Almira Yadkarovna** — Scientific Researcher, L.N.Gumilyov Eurasian National University, National center for biotechnology, Astana.
- Yerkassov Rahmetulla Sharapidenovish** — Doctor of chemical sciences, Professor, L.N.Gumilyov Eurasian National University, Astana.
- Zhailubaeva Sholpan Ermekovna** — 4th year student of the Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty.
- Zhaslan Rumgul Kuatovna** — Student, Chemistry Department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhortarova Aigul Amanbekovna** — Master Student, Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhortarova Erkenaz Amanbekovna** — Student, Academician Ye.A.Buketov Karaganda State University.
- Zhumagulova Kulzhan Sahanovna** — Karaganda region special school of talented child «Daryn».
- Zhunisova Meruert Serikhankyzy** — Student, Chemistry department, Ye.A.Buketov Karaganda State University.