

МОЛОДОЙ
УЧЁНЫЙ



Международная научная конференция

СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ: УСПЕХИ И ДОСТИЖЕНИЯ



Санкт-Петербург

УДК 54
ББК 24
С56

Главный редактор: *Г. Д. Ахметова*

Редакционная коллегия сборника:

М. Н. Ахметова, Ю. В. Иванова, А. В. Каленский, В. А. Куташов, К. С. Лактионов, Н. М. Сараева, О. А. Авдеюк, О. Т. Айдаров, Т. И. Алиева, В. В. Ахметова, В. С. Брезгин, О. Е. Данилов, А. В. Дёмин, К. В. Дядюн, К. В. Желнова, Т. П. Жуйкова, Х. О. Жураев, М. А. Игнатова, В. В. Коварда, М. Г. Комогорцев, А. В. Котляров, В. М. Кузьмина, С. А. Кучерявенко, Е. В. Лескова, И. А. Макеева, Т. В. Матроскина, М. С. Матусевич, У. А. Мусаева, М. О. Насимов, Г. Б. Прончев, А. М. Семахин, А. Э. Сенцов, Н. С. Сеньюшкин, Е. И. Титова, И. Г. Ткаченко, С. Ф. Фозилов, А. С. Яхина, С. Н. Ячинова

Ответственные редакторы:

Г. А. Кайнова, Е. И. Осянина

Международный редакционный совет:

З. Г. Айрян (Армения), П. Л. Арошидзе (Грузия), З. В. Атаев (Россия), Б. Б. Бидова (Россия), В. В. Борисов (Украина), Г. Ц. Велковска (Болгария), Т. Гайич (Сербия), А. Данатаров (Туркменистан), А. М. Данилов (Россия), А. А. Демидов (Россия), З. Р. Досманбетова (Казахстан), А. М. Ешиев (Кыргызстан), С. П. Жолдошев (Кыргызстан), Н. С. Игисинов (Казахстан), К. Б. Кадыров (Узбекистан), И. Б. Кайгородов (Бразилия), А. В. Каленский (Россия), О. А. Козырева (Россия), Е. П. Колпак (Россия), В. А. Куташов (Россия), Лю Цзюань (Китай), Л. В. Малес (Украина), М. А. Нагерадзе (Грузия), Ф. А. Нурмамедли (Азербайджан), Н. Я. Прокопьев (Россия), М. А. Прокофьева (Казахстан), Р. Ю. Рахматуллин (Россия), М. Б. Ребезов (Россия), Ю. Г. Сорока (Украина), Г. Н. Узаков (Узбекистан), Н. Х. Хоналиев (Таджикистан), А. Хоссейни (Иран), А. К. Шарипов (Казахстан)

Современная химия: Успехи и достижения: материалы Междунар. науч. конф. (г. С.-Петербург, июль 2015 г.). — СПб.: Свое издательство, 2015. — iv, 68 с.

ISBN 978-5-4386-0806-6

В сборнике представлены материалы Международной научной конференции «Современная химия: Успехи и достижения». Предназначен для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов химических специальностей, а также для широкого круга читателей.

УДК 54
ББК 24

ISBN 978-5-4386-0806-6

© Коллектив авторов, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Долгачев А.С., Бутенко Л.Н., Шишкин Е.В.

Системный концептуальный анализ промышленного процесса получения бутилового ксантогената калия на уровнях «реакционный узел» и «надсистема» 1

3. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Алыков Н.М., Котельникова М.Н., Тихонова К.С., Чалышев С.А., Алыков С.Н.

Создание и исследование катализаторов на основе солей олеиновой кислоты с ионами d-элементов 7

Каленский А.В., Зыков И.Ю.

Зависимость температуры вспышки композитных материалов на основе PETN от радиуса алюминиевого включения 12

Каленский А.В., Зыков И.Ю.

Сравнительное исследование кинетических закономерностей теплового и цепного взрывов 20

Мощенская Е.Ю., Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В., Кашкаров Б.И.

Коэффициенты активности растворяющейся фазы гетерогенного сплава в условиях локальной вольтамперометрии 29

Туленин С.С., Марков В.Ф.

Определение кинетических закономерностей образования твердой фазы сульфида индия (III) в виннокислой системе 35

4. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ**Айсувакова О.П., Глушихина Е.И., Безрядин С.Г.**

Комплексообразование в системе $Zr(SO_4)_2$ – лимонная кислота по данным рН-метрии 42

Сикачина А.А.

Квантовохимическое моделирование адсорбции органических соединений на стали марки СТЗ. 49

6. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**Петухова Ю.Г.**

Синтез ионных жидкостей с аминокислотосодержащей боковой цепью 55

**8. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ****Герасимова В.М., Зубова Н.Г.**

Исследование эксплуатационных свойств полимерных композитов на основе модифицированных ГЦ-волокон 62

1. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ХИМИИ

Системный концептуальный анализ промышленного процесса получения бутилового ксантогената калия на уровнях «реакционный узел» и «надсистема»

Долгачев Александр Сергеевич, студент;
Бутенко Людмила Николаевна, доктор химических наук, профессор;
Шишкин Евгений Вениаминович, доктор химических наук, доцент
Волгоградский государственный технический университет

С помощью системного концептуального анализа выявлены основные недостатки промышленного процесса получения бутилового ксантогената калия на уровнях «реакционный узел» и «надсистема». Определены основные направления совершенствования рассматриваемого производства.

Ключевые слова: бутиловый ксантогенат калия; системный концептуальный анализ; химическая технология.

Ранее в работе [1] был проведен системный анализ процесса получения бутилового ксантогената калия на уровнях «цех» и «химическая реакция». Однако для более полного выявления проблем данного производства и путей его развития и модернизации необходимо также провести анализ и на других уровнях ХТС. В качестве таких уровней были выбраны «реакционный узел» и «надсистема».

Рассмотрим промышленный реакционный аппарат, используемый для проведения реакции ксантогенирования. Схема реактора представлена на рисунке 1.

Взаимодействие осуществляется периодическим способом в аппарате емкостного типа, снабженном пропеллерной мешалкой и рубашкой для охлаждения. Реактор снабжен циркуляционным контуром: реактор — насос — эжектор — теплообменник — реактор. После окончания загрузки бутилового

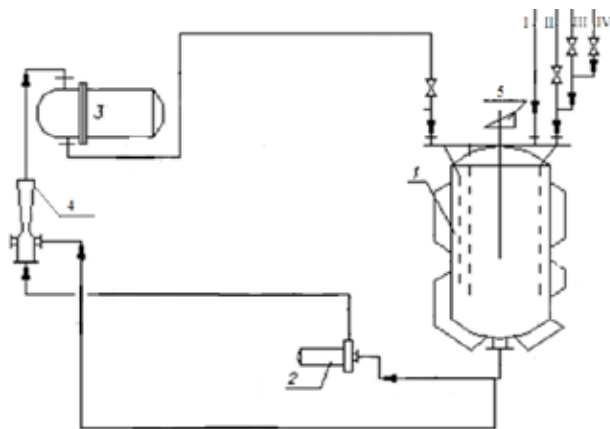


Рис. 1. Схема реактора для получения бутилового ксантогената калия.
Обозначения: 1 – реактор, 2 – насос, 3 – теплообменник, 4 – эжектор,
5 – мешалка, I – сероуглерод, II – бутиловый спирт,
III – раствор щелочи, IV – вода

спирта и раствора гидроксида калия начинается дозирование сероуглерода с такой скоростью, чтобы тепло реакции успевало сниматься в выносном теплообменнике.

Результаты анализа на уровне «реакторный узел» представлены в таблице 1.

Из таблицы 1, видно, что конструкция реакционного аппарата является весьма неэффективной, поскольку для теплосъема и интенсификации перемешивания используются отдельные аппараты (теплообменник и эжектор). Это приводит к росту капитальных затрат и делает невозможным проводить процесс в непрерывном режиме.

Таким образом, конструктивно-функциональный анализ на уровне «основной аппарат» позволил выявить следующие направления совершенствования процесса:

- 1) Повышение эффективности отдельных частей узла синтеза;
- 2) Разработка принципиально новой эффективной конструкции реактора ксантогенирования, позволяющей осуществлять процесс непрерывно.

Для более полного выявления направлений развития рассматриваемой системы в соответствии со стратегией системного подхода необходимо подверг-

Таблица 1

Концептуальный системный анализ на уровне «реакторный узел»

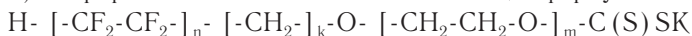
Наименование элемента	Функция элемента	Недостатки элемента	Причины возникновения недостатков
Дозирующее устройство	Точное дозирование сероуглерода в реактор	Неравномерное распределение сероуглерода по объему реактора	Сероуглерод подается в определенную точку реакционного объема
	Искусственное замедление скорости реакции		
Пропеллерная мешалка	Выравнивание поля температур и концентраций по объему реактора	Не может выровнять поле температур и концентраций по всему объему реактора.	Большой объем реактора
		Снижение интенсивности перемешивания в периферийных зонах	Мешалка охватывает только центральную зону
		Большие затраты энергии на перемешивание	Механическое перемешивание, большое количество оборотов (1500 об/мин)
Корпус	Создает реакционное пространство	Не участвует в перемешивании реакционной массы	Неподвижен. Не имеет конструкций, способствующих перемешиванию
		Возможен перегрев реакционной массы	Отсутствие теплообменных устройств у реактора, большой объем реактора
		Большие размеры	Периодичность процесса, большая производительность
Насос	Обеспечивает циркуляцию реакционной массы по контуру	-	-

Теплообменник	Обеспечивает съем выделяю- щегося в ходе ре- акции тепла	Использование для снятия тепла реакции отдель- ного теплообмен- ного аппарата	Отсутствие теплообмена в реакторе
	Создает поверх- ность теплооб- мена	Необходимость чистки поверх- ности труб	Отложение солей и за- грязнений на поверх- ности теплообмена
Эжектор	Интенсифици- рует перемеши- вание реакци- онной массы	-	-

нуть рассмотрению надсистему. В настоящее время из ксантогенатов в Российской Федерации производится только бутиловый ксантогенат калия. Одной из тенденций в развитии флотореагентов-собирателей является стремление к совмещению в молекуле нескольких функциональных групп, а также атомов, способных к комплексообразованию с ионами металлов (N, O, F и др.) [2]. Из ксантогенатов данной группы можно выделить следующие вещества:

1) Винилэтоксиксантогенат калия $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(\text{S})\text{SK}$ [3] — данный ксантогенат предлагается использовать как собиратель для полиметаллических руд с целью увеличения суммарного извлечения металлов. Однако стоит отметить, что исходное сырье — моновиниловый эфир этиленгликоля — отличается большой пожаро-взрывоопасностью и высокой стоимостью (для получения необходим ацетилен). Кроме того, выход ксантогената составляет всего лишь 81 % при времени реакции 5 ч.

2) Фторированные ксантогенаты калия общей формулы

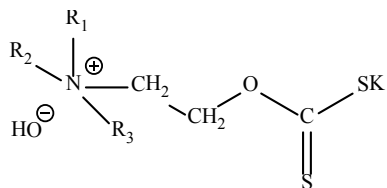
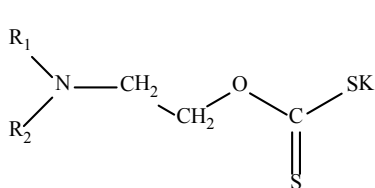


где n — целое число от 1 до 5, k — целое число от 0 до 4, m — целое число от 0 до 10 [4].

Ксантогенаты данного строения позволяют увеличить извлечение меди на 5%, а никеля — на 14% и в ходе ксантогенирования образуются практически с количественным выходом. Однако основной проблемой при получении этих веществ является дефицит исходных спиртов. При их синтезе, согласно [4] необходимо использовать высокофторированные спирты, полиэтиленгликоли, а также гидрид натрия, что значительно осложняет промыш-

ленную реализацию данной реакции. При этом выход на стадии получения данных спиртов не превышает 70 %.

3) Ксантогенаты на основе 2-диалкиламиноэтиловых спиртов и гидроокисей 2-оксиэтилтриалкиламмониев общей формулы:



где R_1 , R_2 , R_3 — углеводородные радикалы с числом атомов углерода от 3 до 8 [5]. Особого внимания из ксантогенатов данной группы заслуживает диэтиламиноэтиловый ксантогенат калия. Это вещество позволяет на 21 % повысить степень извлечения никеля по сравнению с бутиловым ксантогенатом калия. Кроме того, диэтиламиноэтанол является вполне доступным и относительно пожаро-взрывобезопасным продуктом органического синтеза. Данное вещество в промышленности получают взаимодействием диэтиламина и этиленоксида. Диэтиламиноэтанол находит широкое применение в промышленности как абсорбент кислых газов, а также как сырье для получения лекарственного препарата «Новокаин».

Таким образом, из рассмотренных ксантогенатов, содержащих атомы, способные к комплексообразованию с металлами, наиболее целесообразно реализовать промышленное производство диэтиламиноэтилового ксантогената калия, вследствие его более эффективных флотационных свойств, а также доступности и относительной безопасности исходного сырья

Литература:

1. Долгачев, А. С. Системный концептуальный анализ промышленного процесса получения бутилового ксантогената калия на уровнях «цех» и «химическая реакция» [Текст]/А. С. Долгачев, Л. Н. Бутенко, Е. В. Шишкин // Технические науки: проблемы и перспективы: материалы III междунар. науч. конф. (г. Санкт-Петербург, июль 2015 г.). — СПб.: Заневская площадь, 2015.
2. Шубов, Л. Я. Запатентованные флотационные реагенты: справочное пособие/Л. Я. Шубов, С. И. Иванов. — М.: «Недра», 1992. — 362 с.

3. А. с. № 910615 СССР, МПК С 07 С 154/02, В 03 D 1/12. Винилэтоксиксантогенат калия как собиратель для флотации полиметаллических руд/Б.А. Трофимов и [др.]; заявитель Иркутский институт органической химии Сибирского отделения АН СССР, Иркутский политехнический институт. — № 2967113/23–04; заявл. 29.05.1980; опубл. 7.03.1982, Бюл. № 9.
4. Пат. № 2454404 РФ, МПК С 07 С 327/00, В 03 D 1/02. Фторированные ксантогенаты калия, способы их получения и применения для флотационного обогащения сульфидных руд/С.А. Кондратьев и [др.]; патентообладатель Институт горного дела Сибирского отделения РАН. — № 2010121803/07; заявл. 28.05.2010; опубл. 27.06.2012, Бюл. № 18.
5. А. с. № 126816 СССР. Способ флотационного обогащения медно-никелевых руд/Н. М. Базанова, С. М. Гурвич, А. К. Лившиц. — № 628266/22; заявл. 18.05.1959; опубл. 01.01.1960, Бюл. № 6.

3. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Создание и исследование катализаторов на основе солей олеиновой кислоты с ионами d-элементов

Алыков Нариман Мирзаевич, доктор химических наук, профессор;

Котельникова Мария Николаевна, кандидат технических наук;

Тихонова Ксения Сергеевна, студент;

Чалышев Сергей Александрович, студент

Астраханский государственный университет

Алыков Сергей Нариманович, аспирант

Астраханский инженерно-строительный институт

В работе рассмотрены принципы формирования каталитических поверхностей с участием полимерных координационных соединений металлов. Дана оценка взаимодействия частиц в дисперсных системах. В статье описано получение катализаторов на основе солей олеиновой кислоты с ионами d-элементов в области существования жидкокристаллической структуры воды.

Ключевые слова: наночастицы, кластер, катализаторы, полимерные координационные соединения ионов металлов, жидкие кристаллы, диспергированные системы.

В химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, а также при очистке газообразных отходов предприятий и выхлопных газов автотранспорта от токсичных веществ широко используют катализаторы на различных носителях (SiO_2 , - и $-\text{Al}_2\text{O}_3$, цеолитах, оксидах магния и хрома, углеродистых материалах и др.). Для получения эффективного промышленного катализатора необходимо выбрать инертный носитель определенной пористой структуры, нанести на него активный металл или его оксид в виде частиц с заданным составом, размером, структурой и распределить эти частицы по носителю наилучшим образом.

Можно модифицировать носитель с целью создания достаточного количества центров зародышеобразования активных частиц, подбор материалов (носителя и активного компонента), обеспечивающих рост наночастиц благодаря структурному соответствию параметров кристаллических решеток, использование новых носителей с оригинальной геометрией порового пространства и многое другое.

Кластеры с заполненной оболочкой содержат 13 (1+12); 55 (13+42), 147 (55+92), 309 (147+162) и т.д. атомов [1]. Повышенную стабильность этим кластерам придает то, что их плотноупакованная структура обеспечивает образование максимального числа связей металл-металл или оксид-металл, или оксид-оксид, тем самым минимальную поверхностную энергию.

Обычно гетерогенный катализатор состоит из материала с высокой площадью поверхности, который служит для катализатора подложкой, и покрывающего ее поверхность слоя собственно катализатора, содержащего активные области типа кислотных центров. Примерами подложек могут быть оксид кремния (SiO_2), гамма-оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Создание высокоэффективных катализаторов может быть основано на знаниях механизмов формирования кластеров каталитических систем, содержащих различные сочетания активных центров катализатора. Такими являются ионы металлов, имеющие вакантные d-орбитали, к ним можно отнести практически все элементы восьмой группы. Но каталитическая активность этих ионов зависит не столько и не только от количества их в каталитическом пространстве, но также от их взаимного расположения в кластере. Это правило используется для увеличения каталитической активности уже известных катализаторов [2].

Нас интересует формирование каталитических поверхностей, т.е. на поверхностях должны находиться определенным образом сформированные поликоординационные соединения (ПКС) железа, кобальта, никеля, марганца, молибдена, титана и других металлов. Также значительный интерес представляет формирование каталитической поверхности при участии ионов алюминия.

Многие соли не имеют компактного строения и являются координационными высокомолекулярными соединениями, для которых характерны все виды химических связей, например, ковалентные, ионные, координационные. Так известно, что определение молярных масс солей палладия, меди, бериллия, никеля, кобальта, титана и др. приводит к заключению о полимерном строении этих солей [3]

Взаимное расположение ионов в кластере изучалось во многих работах ученых-химиков. Так в [4] было описано формирование полимерных координационных соединений с интересующими нас металлами. Мостиковыми связями могут быть соединены несколько координационных центров. Координационные связи увеличивают число связей между атомами, путем вовлечения большего числа электронов и незаполненных орбиталей. Атомы металлов образуют координационные донорно-акцепторные связи, образуя число связей, превышающих нормальную валентность за счет свободных орбиталей. Неметаллы образуют мостиковые связи, при этом используются неподеленные пары электронов, например $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ и др.

Вместе с тем, в работе [4] рассматривается проблема формирования координационных полимерных соединений в водных и неводных средах. В водных растворах это возможно при определенных значениях pH среды. Начало формирования таких соединений лучше всего оценивать по величинам pH начала гидролиза ионов металлов, которые приведены в [4].

В статье [3] приводится исчерпывающая информация по вопросам формирования координационных полимерных соединений ионов металлов.

Например, гидролиз иона Al^{3+} был изучен различными авторами, которые подчеркнули присутствие многоядерных комплексов в растворе. В кислой среде образуются ионы состава $\text{Al}[(\text{OH})_5\text{-Al}_2]_x^{3+x}$, а в щелочной среде ионы $[\text{Al}(\text{OH})_3]_x(\text{OH})^-$; неизвестно принимает ли x ряд значений или только определенные значения. В кислой среде наиболее вероятно образование комплекса $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, для которого предполагается циклическое строение.

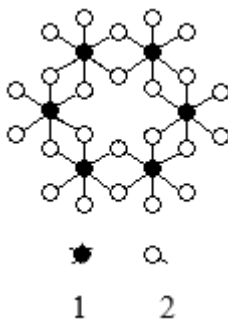
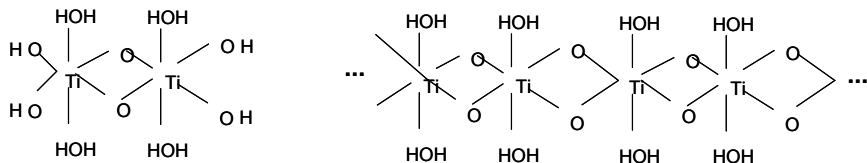


Рис. 1. Строение шестиядерного комплекса $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$ аq. 1 — Al, 2- OH или H_2O .

Не исключено присутствие в растворе комплексов с большими степенями полимеризации.

Ионы титана в растворе образуют полимерные комплексы вида:



Почти все атомы, интересующих нас металлов, образуют координационные соединения с координационным числом равным 6. Комплексные ионы этих элементов обладают октаэдрической конфигурацией, т. е. атом металла M окружен шестью аддендами, расположенными в вершинах октаэдра.

Были получены катализаторы из солей олеиновой кислоты, находящейся в форме суспензии в водных растворах на определенно выбранном участке температур [5].

Решение базируется на той основе, что в области температур $4-8^{\circ}\text{C}$ в воде образуется высоко диспергированные системы солей олеиновой кислоты с ионами металлов. При дальнейшем повышении температуры, дисперсность систем становится меньше, и соли выпадают в осадок. В области температур $4-8^{\circ}\text{C}$, в воде, обработанной особым способом присутствуют жидкие кристаллы, т. е. сама вода в этой области состоит в подавляющем количестве из жидких кристаллов [6]. В этих условиях поверхность жидких кристаллов в определенной степени насыщается солями олеиновой кислоты, при этом мицеллообразование солей ингибируется плотной сеткой водородных связей поверхности жидких кристаллов. Диспергирование системы, содержащей жидкие кристаллы и соли олеиновой кислоты на холодную поверхность ($4-8^{\circ}\text{C}$) сферических, цилиндрических, плоских носителей с последующим высушиванием и прокаливанием, дает возможность получать каталитические системы, в которых поверхность носителя покрыта практически мономолекулярным слоем каталитического компонента.

Были получены катализаторы, представляющие собой пластинки размером $1,0\text{ см}^2$, сферы с диаметром 1 см, цилиндры с диаметром 1,0 и длиной 1,5 см. Носителем являлся оксид алюминия. Образцы катализаторов были испытаны на их активность для окисления парадиметиламиноанилина, при окислении

Таблица 1

Результаты испытания катализаторов, полученных по технологии формирования нанокластеров

№	Катализатор-оксид металла	Катализируемая реакция	Каталитическая активность α
1	Fe_2O_3	Окисление бензальдегида	0,95
2	Fe_2O_3^*	Окисление бензальдегида	0,10
3	NiO	Окисление парадиметиламиноальдегида	0,90
4	NiO^*	Окисление парадиметиламиноальдегида	0,10
5	CoO	Окисление пероксида водорода	0,95
6	CoO^*	Окисление пероксида водорода	0,05
7	MnO_2	Окисление пероксида водорода	0,90
8	MnO_2^*	Окисление пероксида водорода	0,10

Формулы без * — предлагаемый катализатор, со * — катализатор промышленный.

бензальдегида до бензойной кислоты, для окисления пероксида водорода. Активность разработанных катализаторов поясняет таблица 1.

В таблице 1 масса катализатора в виде готового изделия 0,1 г., что составляет молярную концентрацию катализатора на поверхности 10^{-5} моль/м², время каталитического действия — 1 мин. Каталитический эффект оценивается отношением числа молей субстрата, изменивших свою структуру за 1 секунду к исходному числу молей субстрата ().

Как видно из результатов, приведенных в таблице 1, каталитическая активность новых катализаторов на порядок превосходит активность промышленных катализаторов.

Выводы

Созданы эффективные катализаторы, основой производства которых могут стать реакции образования координационных соединений, солей d-элементов с олеиновой кислотой в области существования жидкокристаллической структуры воды.

Литература:

1. Бухтияров, В. И. Металлические наносистемы в катализе [Текст] // Бухтияров В. И., Слинько М. Г. Успехи химии. 2001. Т. 70., №.2. с. 167.

2. Алыков, Н.М. Математическая модель пенообразования растворов, основанная на поляризионных представлениях [Текст] // Алыков Н.М., Котельникова М.Н. Экологические системы и приборы. 2010. №.10. с. 28.
3. Хайдук, И. Полимерные координационные соединения [Текст] // Хайдук И. Успехи химии. 1961. Т. XXX., вып. 9. с. 1124–1173.
4. Шарло, Г. Методы аналитической химии [Текст]/Шарло Г.М. Химия. 1965. 976 с.
5. Котельникова, М.Н. Математическое моделирование процессов пенообразования [Текст]/Котельникова М.Н., Алыков Н.М. Инженерная физика. 2010. №.11. с. 43.
6. Томилин, М.Г. Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью [Текст]/Томилин М.Г. — С.-П. «издательство Политехника». 2001. 322 с.

Зависимость температуры вспышки композитных материалов на основе PETN от радиуса алюминиевого включения

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор;

Зыков Игорь Юрьевич, аспирант, инженер

Кемеровский государственный университет

Предложен критерий инициирования взрывного разложения композитов на основе бризантных взрывчатых веществ и наночастиц металла лазерным импульсом. Им является максимальная температура нагрева, достижение которой не приводит к взрывному разложению. По аналогии с модельными представлениями теплового взрыва критерий назван температурой вспышки.

Ключевые слова: температура вспышки; наночастицы алюминия; пентаэритриттетранитрат, критерий взрыва.

The dependence of flashpoint from radius aluminum inclusions in composite materials based on PETN

Kalensky Alexander Vasilyevich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor;

Zykov Igor Yuryevich, a graduate student
Kemerovo State University

The criterion of the explosive decomposition initiation of composite materials based on high explosives and metal nanoparticles by laser pulse was proposed. It is maximum temperature the achievement of which does not lead to an explosive decomposition. By analogy with the model representations of thermal explosion criterion called flashpoint

Keywords: flashpoint; aluminum nanoparticles; pentaerythritoltetranitrate, the criterion of the explosion.

Качественно новый уровень повышения безопасности взрывных работ в горнодобывающей промышленности диктует переход к использованию оптических детонаторов [1, с. 53]. В течение последних нескольких лет нами разработан оптический детонатор на основе азида серебра [2, с. 470, 3]. Для реализации самоускоряющихся режимов разложения требуется механизм положительной обратной связи: увеличение температуры и связанной с ней равновесной концентрации реагентов [4, с. 7, 5, с. 25], либо экспоненциальное увеличение неравновесной концентрации реагентов [6, с. 3, 7, с. 15, 8, с. 12]. В работах нашего коллектива показано, что в кристаллах азида серебра импульсным излучением инициируется разветвленная твердофазная цепная реакция [9, с. 38, 10, с. 41], с чем связан основной недостаток оптических детонаторов на основе инициирующих взрывчатых веществ — высокая чувствительность к удару. Одним из перспективных направлений создания капсюлей оптических детонаторов является введение в существующие бризантные взрывчатые вещества светопоглощающих наночастиц металлов [11, с. 184, 12, с. 39]. В работах [13, с. 102, 14, с. 212] экспе-

риментально определены значения порогов инициирования взрывчатого разложения пентаэритриттетранитрата (тэн) с добавками наночастиц алюминия. Показано, что полученные материалы проявляют чувствительность к лазерному воздействию на уровне 1 Дж/см^2 (при неизменном пороге инициирования ударом), что на два порядка меньше по сравнению с чистыми прессованными таблетками тэна. Для оптимизации составов капсулей необходимо сформулировать критерий инициирования взрывного разложения в рамках микроочаговой модели [15, с. 63]. Целью настоящей работы является преодоление этого пробела.

Микроочаговая модель теплового взрыва сформулирована для объяснения закономерностей инициирования взрывчатого разложения азидов тяжелых металлов импульсным лазерным излучением [16, с. 14, 17, с. 97]. Модель основывается на предположении, что в объеме прозрачного энергетического материала находятся наночастицы, эффективно поглощающие лазерное излучение. Согласно модели, единственным следствием поглощения света наночастицами является их нагрев, приводящий к образованию очага самоподдерживающейся экзотермической реакции. Наряду с плотностью энергии лазерного импульсного излучения [18, с. 112, 19, с. 195] существенное влияние на эффективность нагревания наночастиц оказывают оптические свойства наночастиц [20, с. 57, 21, с. 7], коэффициенты эффективности поглощения [22, с. 90] и рассеивание света в композите [23, с. 804, 24, с. 751], длина волны инициирующего излучения [25, с. 341, 26 с. 69], учет фазовых переходов [27, с. 93], длительность импульса. Это приводит к значительному различию необходимой для инициирования взрывного разложения плотности энергии импульса и моделированию существенно различающихся по пространственно-временным характеристикам процессов. Стандартным приемом понижения «жесткости» задачи является выделение быстрой подсистемы [28, с. 68, 29, с. 51], в данном случае — нагревания одиночной частицы. При этом процессы переноса излучения моделируются отдельно и определяют единую энергетическую характеристику — эффективную плотность энергии, поглощаемую наночастицей.

Система дифференциальных уравнений, описывающих процессы кондуктивного теплопереноса в образце, а также тепловыделение за счет химического разложения энергетического материала в сферической симметрии сформулирована в работе [15, с. 64]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{Q}{c} k_0 n \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad x > R, \\ \frac{\partial n}{\partial t} &= -k_0 n \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad x > R, \\ \frac{\partial T}{\partial t} &= \alpha_M \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad x < R, \end{aligned} \quad (1)$$

где T — температура, $\alpha = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и $\alpha_M = 0.97 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ — коэффициенты температуропроводности тэна и алюминия, x — радиальная координата, $Q = 9.64 \text{ кДж/см}^3$ — тепловой эффект реакции разложения, n — относительная доля неразложившегося энергетического материала (тэна) (с начальным условием $n=1$), $E = 165 \text{ кДж/(моль} \cdot \text{К)}$ — энергия активации,

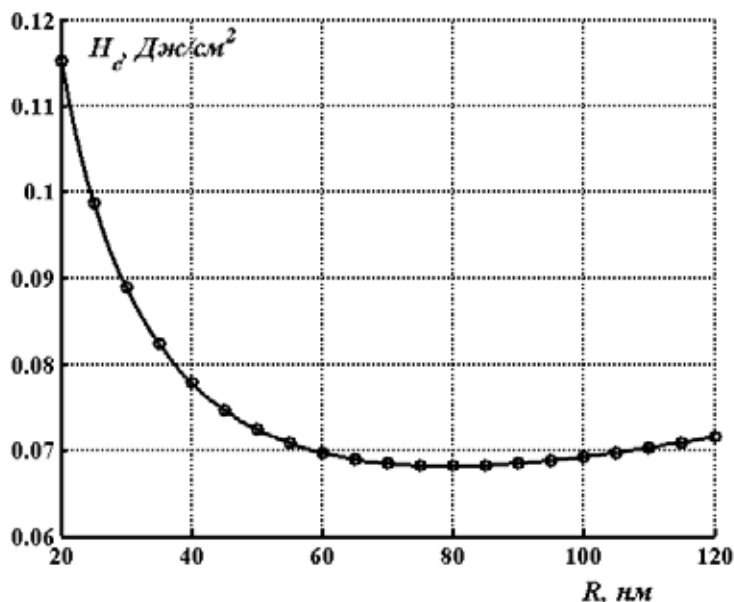


Рис. 1. Рассчитанная зависимость максимальных значений плотности энергии импульса, при котором взрывной режим не реализуется (H_c), от радиуса наночастиц алюминия

k_B — постоянная Больцмана, R — радиус наночастицы, $k_0 = 1.2 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ — предэкспонент, $c = 2.22 \text{ Дж}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$ и $c_M = 2.7 \text{ Дж}/(\text{см}^3 \cdot \text{К})$ — объемные теплоемкости тэна и алюминия, с граничным условием при $x = R$:

$$\frac{J}{4\pi R^2} - c_M \alpha_M \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow R-0} + c \alpha \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow R+0} = 0, \quad (2)$$

где $J(t)$ — поглощаемая наночастицей мощность излучения лазерного импульса в момент времени t . В используемых для инициирования взрывчатого разложения энергетических материалов лазерных стендах [11, с. 184] зависимость мощности излучения импульса от времени близка к функции нормального распределения:

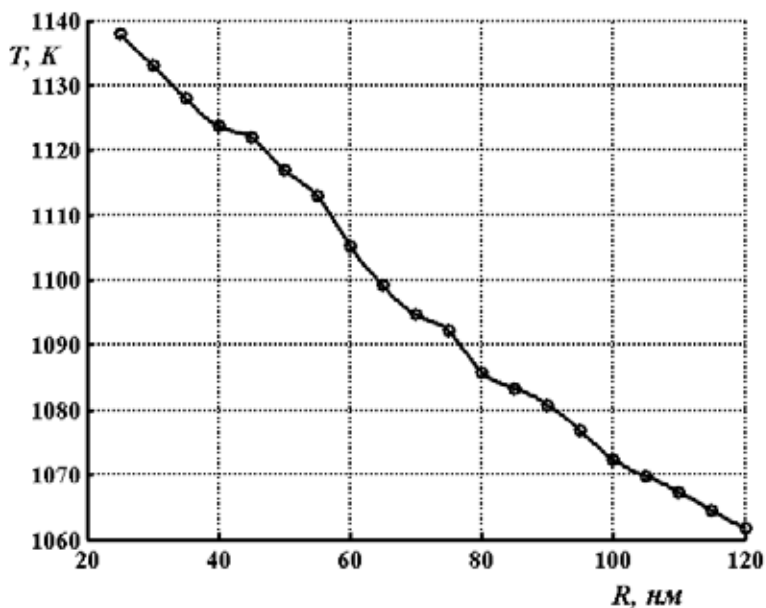


Рис. 2. Рассчитанная зависимость максимальной температуры очага реакции, создаваемой наночастицей алюминия в ТЭНе импульсом длительностью 20 нс

$$J(t) = \sqrt{\pi} \cdot R^2 k_i H_0 \cdot \exp(-k_i^2 t^2), \quad (3)$$

где k_i параметр, определяющий длительность импульса на полувысоте и равный $1.3876 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ при длительности импульса на полувысоте 20 нс; H_0 — поглощаемая наночастицей плотность энергии за импульс.

Численное решение уравнений модели (1) — (3) выполнялось на сетке с переменным шагом по координате. На рис. 1 приведены рассчитанные при различных радиусах наночастицы алюминия максимальные значения плотности энергии, при которых взрывной режим не реализуется (H_c). Зависимость имеет глобальный минимум $H_c = 68.2 \text{ мДж/см}^2$, который приходится на радиус 79 нм. Уже этот параметр (H_c) при изменении радиуса наночастиц от 20 нм до 120 нм изменяется всего в 1.7 раз, что значительно меньше, чем при учете коэффициента эффективности поглощения. Однако еще более стабильным параметром инициирования взрывного разложения энергетических материалов является необходимая при данной длительности импульса температура перехода реакции в самоускоряющийся режим (аналог температуры вспышки). На рис. 2 представлена рассчитанная зависимость от радиуса наночастицы алюминия максимальной температуры очага реакции, создаваемой импульсом длительностью 20 нс при значении плотности энергии импульса H_c для каждого радиуса. Превышение плотности энергии на 0.01 приводит к переходу реакции в самоускоряющийся режим. При увеличении размера очага реакции в 6 раз необходимая для перехода реакции в самоускоряющийся режим температура уменьшается на 80 К, но в относительных единицах измерения — всего на 7%. Поэтому данный параметр можно считать критерием инициирования взрыва при выводе аналитических выражений.

Литература:

1. Ананьева, М.В. Иницирование взрывного разложения микрокристаллов азида серебра/А.В. Каленский, М.В. Ананьева // Молодой ученый. — 2014. — № 19. — с. 52–55.
2. Ananyeva, M. V. The size effects and before-threshold mode of solid-state chain reaction/M. V. Ananyeva, A. V. Kalensii // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. — 2014. — Т. 7. — № 4. — с. 470–479.
3. Кригер, В.Г. Способ регулирования порога инициирования оптического детонатора/В.Г. Кригер, А.В. Каленский и др. // патент на изобретение RUS. № 2538263. 26.06.2013.

4. Ананьева, М.В. Перспективные составы для капсуля оптического детонатора/М.В. Ананьева, А.А. Звеков и др.// Перспективные материалы. — 2014. — № 7. — с. 5–12.
5. Кригер, В.Г. Кинетическая модель цепно-теплого взрыва азида серебра/В.Г. Кригер, А.В. Каленский и др. // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т 54. — № 1 (3). — с. 24–30.
6. Ананьева, М.В. Математическое моделирование взрывного разложения энергетических материалов/М. В Ананьева, А. В. Каленский // Молодой ученый. — 2014. — № 21. — с. 1–6.
7. Кригер, В.Г. Механизм твердофазной цепной реакции/В.Г. Кригер, А.В. Каленский и др. // Материаловедение. — 2006. — № 9. — с. 14–21.
8. Каленский, А.В. Коэффициент захвата электронных носителей заряда на экранированном отталкивающем центре/А.В. Каленский, М.В. Ананьева и др.// Химическая физика. — 2014. — Т. 33. — № 4. — с. 11–16.
9. Боровикова, А.П. Пространственно-временные характеристики волны горения в азиде серебра/А.П. Боровикова, А.В. Каленский, И.Ю. Зыков// Аспирант. — 2014. — № 3. — с. 37–42.
10. Кригер, В.Г. Размерный эффект при инициировании разложения азидов тяжелых металлов импульсным излучением/В.Г. Кригер, А.В. Каленский // Химическая физика. — 1996. — Т. 15. — № 3. — с. 40–47.
11. Адуев, Б.П. Модификация свойств взрывчатых материалов добавками нанодисперсных энергоемких металлических частиц/Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов и др. //Химия в интересах устойчивого развития. — 2015. — Т. 23. — № 2. — с. 183–192.
12. Одинцова, О.В. Расчет взрывной чувствительности композитов пентаэритритатетранитрат-серебро к действию лазерного импульса/О.В. Одинцова // Современные фундаментальные и прикладные исследования. — 2014. — № 4 (15). — с. 38–43.
13. Каленский, А.В. Влияние длины волны лазерного излучения на критическую плотность энергии инициирования энергетических материалов/А.В. Каленский, А.А. Звеков и др. // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50. — № 3. — с. 98–104.
14. Каленский, А.В. Взрывная чувствительность композитов тэн-алюминий к действию импульсного лазерного излучения/А.В. Каленский, И.Ю. Зыков и др. // Вестник КемГУ. — 2014. — № 3–3 (59). — с. 211–217.

15. Kalenskii, A.V. The Microcenter Heat Explosion Model Modernization/ A.V. Kalenskii, V.G. Kriger and others // Известия ВУЗов. Физика. — 2012. — Т. 55. — № 11–3. — с. 62–65.
16. Ananyeva, M.V. Comparative analysis of energetic materials explosion chain and thermal mechanisms/М. V. Ananyeva, V.G. Kriger and others // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2012. — Т. 55. — № 11–3. — с. 13–17.
17. Боровикова, А. П. Методика моделирования распространения взрывного разложения азида серебра/А. П. Боровикова, А. В. Каленский // Аспирант. — 2014. № 4. — с. 96–100.
18. Ананьева, М. В., Моделирование взрывного разложения тэна в рамках модернизированной модели горячей точки/М. В. Ананьева, А. В. Каленский и др.// Известия ВУЗов. Физика. — 2013. — Т. 56. — № 9–3. — с. 111–113.
19. Ананьева, М. В. Кинетические закономерности взрывного разложения ТЭНа, содержащего наноразмерные включения алюминия, кобальта и никеля/М. В. Ананьева, А. В. Каленский и др. // Вестник КемГУ. — 2014. — № 1–1 (57). — с. 194–200.
20. Каленский, А. В. Коэффициенты эффективности поглощения наночастиц кобальта в прозрачных средах/А. В. Каленский, М. В. Ананьева// Справочник. Инженерный журнал с приложением. — 2015. — № 5 (218). — с. 56–60.
21. Каленский, А. В. Оптические характеристики наночастиц никеля в прозрачных матрицах/А. В. Каленский, М. В. Ананьева, А. П. Никитин // Современные научные исследования и инновации. — 2014. — № 11–1 (43). — с. 5–13.
22. Газенаур, Н. В. Зависимость показателя поглощения меди от длины волны/Н. В. Газенаур, И. Ю. Зыков, А. В. Каленский // Аспирант. — 2014. — № 5. с. 89–93.
23. Kalenskii, A.V. Spectral regularities of the critical energy density of the pentaerythriol tetranitrate-aluminium nanosystems initiated by the laser pulse/A. V. Kalenskii, M. V. Ananyeva // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2014. — Т. 5. — № 6. — с. 803–810.
24. Звекон, А. А. Моделирование распределения интенсивности в прозрачной среде с Френелевскими границами, содержащей наночастицы алюминия/А. А. Звекон, А. В. Каленский, А. П. Никитин и др.// Компьютерная оптика. — 2014. — Т. 38. — № 4. — с. 749–756.

25. Каленский, А.В. Спектральная зависимость критической плотности энергии инициирования композитов на основе пентаэритриттетранитрата с наночастицами никеля/А.В. Каленский, М.В. Ананьева, А.А. Звеков и др.// Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2014. — Т. 11. — № 3. — с. 340–345.
26. Никитин, А.П. Расчет критических параметров инициирования теплового взрыва тэна с наночастицами меди на разных длинах волн/А.П. Никитин // Современные фундаментальные и прикладные исследования. — 2013. — № 4 (11). — с. 68–75.
27. Адуев, Б.П. Микроочаговая модель лазерного инициирования взрывного разложения энергетических материалов с учетом плавления/Б.П. Адуев, М.В. Ананьева и др. // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50. — № 6. — с. 92–99.
28. Кригер, В.Г. Диффузионная модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов/В.Г. Кригер, А.В. Каленский и др. // Химическая физика. — 2009. — Т. 28. — № 8. — с. 67–71.
29. Кригер, В.Г. Зависимость пороговой плотности энергии инициирования взрывного разложения азидов серебра от размеров кристалла и диаметра зоны облучения/В.Г. Кригер, А.В. Каленский и др.//Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. — 2008. — № 4. — с. 49–53.

Сравнительное исследование кинетических закономерностей теплового и цепного взрывов

Каленский Александр Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор;

Зыков Игорь Юрьевич, аспирант;

Кемеровский государственный университет

С высоким временным разрешением исследованы кинетические закономерности взрывного разложения прессованных таблеток пентаэ-

пентриттетранитрат — алюминий и монокристаллов азидов серебра при возбуждении импульсом неодимового лазера (длина волны 1064 нм, длительность на полувысоте — 12 нс). Результаты необходимы для создания исполнительных устройств на основе инициирующих и вторичных взрывчатых веществ.

Ключевые слова: наночастицы металлов, оптический детонатор, энергетические материалы.

Comparative investigation of kinetic regularities of thermal and chain explosions

Kalensky Alexander Vasilyevich, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor;

Zykov Igor Yuryevich, a graduate student

Kemerovo State University

The kinetic regularities of explosive decomposition in pressed pentaerythritoltetranitrate — aluminum tablets and silver azide single crystals with initiation of neodmium laser pulse (the wavelength 1064 nm, duration (full width at half maximum) — 12ns) was investigated with high temporal resolution. The results is necessary for create execution units based on initiating and secondary explosives.

Keywords: metal nanoparticles, optical detonator, energy materials

Использование оптических детонаторов резко повышает безопасность взрывных работ в добывающей промышленности [1, с. 6, 2, с. 53]. Нами разработан оптический детонатор на основе инициирующего взрывчатого вещества — азидов серебра (АС) [3, с. 471, 4] и разрабатывается на основе бризантных взрывчатых веществ [5, с. 184, 6, с. 341]. Для возникновения взрывного разложения необходимо наличие механизмов сильной положительной обратной связи: лавинообразное увеличение неравновесной концентрации реагентов [7, с. 38, 8, с. 3], или увеличение температуры [9, с. 25, 10, с. 160, 11, с. 607]. Нами показано, что в кристаллах АС импульсным излучением инициируется разветвленная твердофазная цепная реакция [12, с. 97, 13, с. 19], а в прессованных таблетках пентаэритриттетранитрата (ТЭН) с добавками наночастиц алюминия, кобальта, никеля реализуется тепловой взрыв в микроочаговом варианте [14, с. 99, 15, с. 804, 16, с. 63]. Экспериментальное до-

казательство природы взрывного разложения даже одного состава является сложной задачей, включающей значительный объем как экспериментальных, так и теоретических исследований [17, с. 15, 18, с. 45].

Целью настоящей работы является поиск относительно легко реализуемых экспериментальных методик определения природы взрывного разложения инициирующих и брызгантных взрывчатых веществ.

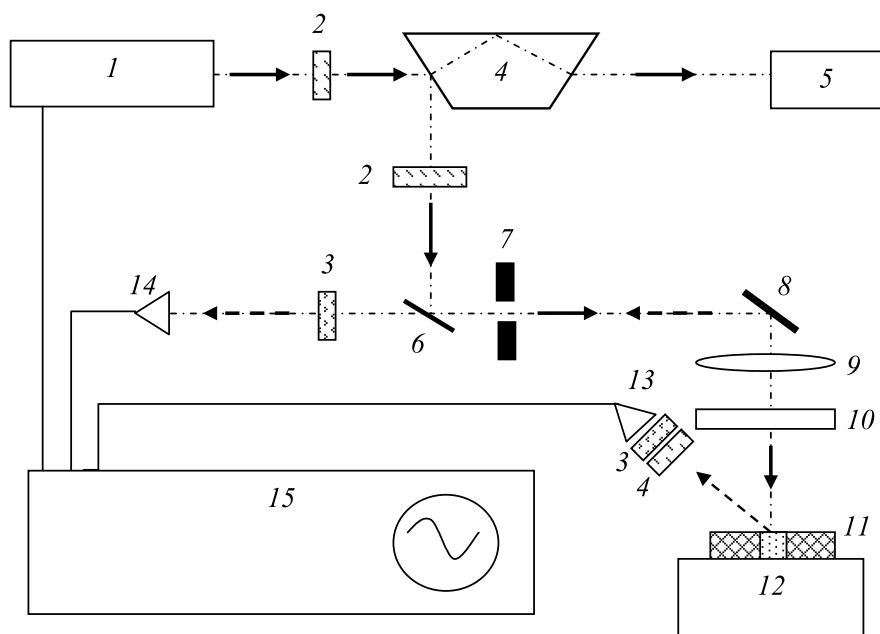


Рис. 1. Схема установки. 1 – лазер, 2 – нейтральные светофильтры, 3 – полосовые светофильтры, 4 – призма Дове, 5 – измеритель энергии лазерного импульса, 6 – интерференционное зеркало, 7 – формирующая диафрагма, 8 – поворотное зеркало, 9 – объектив, 10 – защитная пластинка, 11 – образец, 12 – металлическое основание, 13 – фотоэлектронный умножитель панорамного обзора, 14 – фотоэлектронный умножитель зонного обзора, 15 – цифровой осциллограф. Стрелками показаны путь лазерного излучения (сплошные) и путь излучения образца (пунктир).

Исследованные закономерности пороговой плотности энергии от длительности импульса, размера образца, радиуса импульса и др. показывают близость результатов в рамках различных модельных представлений [19, с. 14, 20, с. 195, 21, с. 93]. В настоящей работе исследуем кинетические закономерности, сопровождающие взрывное разложение монокристаллов АС и прессованных таблеток ТЭНа с добавками наночастиц алюминия средним размером 50 нм. Схема экспериментальной установки [22, с. 212, 23, с. 75] представлена на рис. 1. В качестве источника импульсного излучения использовался лазер 1 на иттрий-алюминиевом гранате с примесью неодима, работающий в режиме модуляции добротности. Длительность импульса излучения составляла 12 нс, максимальная энергия в импульсе на первой гармонике (1064 нм) — 1.54 Дж.

Варьирование плотности энергии осуществлялось с помощью нейтральных 2 и полосовых 3 светофильтров. Для контроля энергии импульса, часть излучения отводилась с помощью призмы Дове 4 на измеритель энергии лазерного импульса 5, в качестве которого использовался колориметр ИКТ-1Н. Формирование пучка с однородным распределением освещенности на поверхности образца достигалось проекционным способом [24, с. 27, 25, с. 23]. Лазерный импульс проходил следующий оптический путь: интерференционное зеркало 6, формирующую диафрагму 7 (вырезающую среднюю часть импульса), поворотное зеркало 8, объектив 9 и защитную (от разлетающихся продуктов взрыва) пластинку 10. Образец 11 помещался на алюминиевое основание 12 — пластину-свидетель. Развитие процесса в наносекундном масштабе времени фиксировалось двумя фотоэлектронными умножителями (ФЭУ) 13 и 14. Фотоэлектронный умножитель панорамного обзора 13 измерял интенсивность свечения всей экспериментальной ячейки. Фотоэлектронный умножитель зонного обзора 14 фиксировал кинетику свечения облучаемой части образца [26, с. 220, 27, с. 95]. Сигналы поступали на входные каналы цифрового осциллографа 15. На рис. 1 стрелками показан путь лазерного излучения (сплошные) и путь излучения образца (пунктир).

Экспериментальные осциллограммы взрывчатого свечения образцов АС и ТЭНа проходили компьютерную обработку, в ходе которой определялся индукционный период реакции взрывного разложения.

В качестве экспериментальных образцов использовались прессованные таблетки тэна с добавками наночастиц алюминия 0.1 % по массе. Исходный для приготовления прессованных таблеток порошок ТЭНа имел средние размеры 1–2 мкм, алюминия — 50 нм. Методики приготовления образцов ТЭНа и АС описаны в работах [28, с. 99, 29, с. 41].

На рис. 2 приведена типичная осциллограмма взрывного разложения АС. По окончании лазерного воздействия существует индукционный период (задержка инициирования взрыва), длительность которого уменьшается с увеличением энергии воздействующего импульса, но даже для 10 кратного превышения необходимой для инициирования взрыва плотности энергии индукционный период значительно больше 10 нс и хорошо определяется. Звук взрыва — слабый, на пластине — свидетеле следов воздействия продуктов взрыва не наблюдается. При замене алюминиевой пластинки на стеклянную толщиной 900 мкм, стекло не трескается, на нем остается след от кристалла, который легко стирается. Пластину можно использовать до 20 раз, пока она не начнет трескаться.

Сигналы зонных и панорамных ФЭУ имеют качественные различия. Первые имеют относительно простую структуру (как правило, один максимум) и относительно малую длительность. Сигналы же панорамных ФЭУ имеют более сложную структуру и большую длительность. В результате серии испытаний образцов размерами как больше, так и меньше диаметра зоны облучения, выявлены следующие закономерности: При импульсном инициировании взрывного разложения образца возникают два характерных пика свечения, фиксируемых ФЭУ панорамного обзора (рисунок 2 кривая 3):

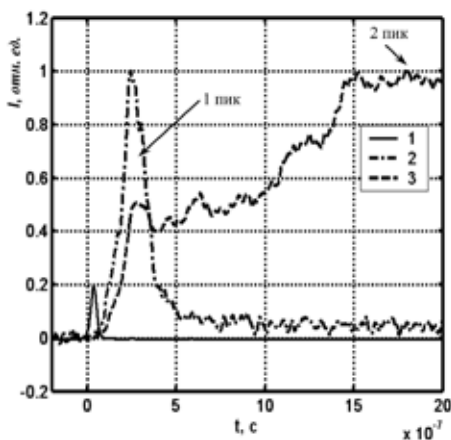


Рис. 2. Типичные осциллограммы кинетики взрывного разложения монокристаллов АС, не полностью накрытых лазерным импульсом.
1 — сигнал импульса, 2 — зонного, 3 — обзорного ФЭУ

Первый — свечение взрывного разложения в зоне воздействия;

Второй определяется распространением реакции взрывного разложения в необлученную часть кристалла.

Кроме того, возникает свечение, обусловленное разлетом и столкновением продуктов разложения с окружающим газом и подложкой. Эти процессы также приводят к появлению локальных максимумов свечения, количество и положение которых зависит от геометрии экспериментальной ячейки, диаметра и плотности энергии иницирующего импульса, размеров кристалла. При диаметрах зоны облучения $d > 400$ мкм первый пик панорамного ФЭУ ярко выражен.

Экспериментальные кинетические зависимости взрывного разложении прессованных таблеток ТЭН-алюминий значительно отличаются от таковых для АС. Взрыв сопровождается громким звуком и полным выносом энергетического материала, запрессованного в медную пластину. На алюминиевой подложке от образца остается круглый след. На начальном участке увеличение интенсивности свечения, фиксируемого ФЭУ зонного и панорамного обзора (рис. 3) подобно с одинаковой эффективной константой. Отличительной особенностью кинетических закономерностей взрывчатого разложения прессованных таблеток ТЭН-алюминий является отсутствие индукционного

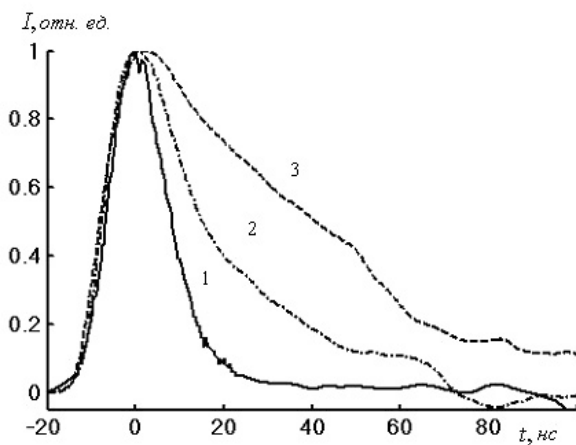


Рис. 3. Экспериментальная кинетика свечения таблеток тэн-кобальт в режиме взрывчатого разложения. 1 — иницирующий импульс, 2 — сигнал ФЭУ зонного обзора, 3 — сигнал ФЭУ панорамного обзора

периода. Свечение начинается сразу (аналогично радиолюминесценции) с действием импульса и на 10–20 нс раньше поглощения образцом пороговой энергии инициирования взрывчатого разложения. Следовательно, природу взрывного разложения можно определить по кинетическим закономерностям взрывного разложения: отсутствие индукционного периода является весомым аргументом в пользу механизма теплового взрыва, наоборот, наличие ярко выраженного индукционного периода может свидетельствовать в пользу механизма цепного взрыва. Представленные результаты имеют большое практическое значение при проектировании новых капсульных составов для оптических детонаторов.

Авторы выражают глубокую благодарность профессорам В.Г. Кригеру, Б.П. Адуеву и В.П. Ципилеву за постоянный интерес к работе.

Литература:

1. Ананьева, М.В. Перспективные составы для капсуля оптического детонатора/М.В. Ананьева, А.А. Звеков и др.// Перспективные материалы. — 2014. — № 7. — с. 5–12.
2. Ананьева, М.В. Иницирование взрывного разложения микрокристаллов азида серебра/А.В. Каленский, М.В. Ананьева // Молодой ученый. — 2014. — № 19. — с. 52–55.
3. Ananyeva, M. V. The size effects and before-threshold mode of solid-state chain reaction/М. V. Ananyeva, A. V. Kalensii // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. — 2014. — Т. 7. — № 4. — с. 470–479.
4. Кригер, В.Г. Способ регулирования порога инициирования оптического детонатора/В.Г. Кригер, А.В. Каленский и др. // патент на изобретение RUS. № 2538263. 26.06.2013.
5. Адуев, Б.П. Модификация свойств взрывчатых материалов добавками нанодисперсных энергоемких металлических частиц/Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов и др. //Химия в интересах устойчивого развития. — 2015. — Т. 23. — № 2. — с. 183–192.
6. Каленский, А.В. Спектральная зависимость критической плотности энергии инициирования композитов на основе пентаэритриттетранитрата с наночастицами никеля/А.В. Каленский, М.В. Ананьева и др.// Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2014. — Т. 11. — № 3. — с. 340–345.

7. Боровикова, А.П. Пространственно-временные характеристики волны горения в азиде серебра/А.П. Боровикова, А.В. Каленский, И.Ю. Зыков// Аспирант. — 2014. — № 3. — с. 37–42.
8. Ананьева, М.В. Математическое моделирование взрывного разложения энергетических материалов/М. В Ананьева, А. В. Каленский // Молодой ученый. — 2014. — № 21. — с. 1–6.
9. Кригер, В.Г. Кинетическая модель цепно-теплового взрыва азида серебра/В.Г. Кригер, А.В. Каленский и др. // Известия ВУЗов. Физика. — 2011. — Т 54. — № 1 (3). — с. 24–30.
10. Гришаева, Е.А. Механизм цепно-теплового взрыва энергетических материалов/Е.А. Гришаева, В.Г. Кригер и др. // Известия ВУЗов. Физика. — 2013. — Т. 56. — № 9–3. — с. 159–161.
11. Каленский, А.В. Моделирование граничных условий при квантовохимических расчетах азидов металлов в кластерном приближении/А.В. Каленский, Л.Г. Булушева и др. //Журнал структурной химии. 2000. Т. 41. № 3. с. 605–608.
12. Боровикова, А.П. Методика моделирования распространения взрывного разложения азида серебра/А.П. Боровикова, А.В. Каленский // Аспирант. — 2014. № 4. — с. 96–100.
13. Кригер, В.Г. Релаксация электронно-возбужденных продуктов твердофазной реакции в кристаллической решетке/В.Г. Кригер, А.В. Каленский, А.А. Звеков // Химическая физика. — 2012. — Т. 31. — № 1. — с. 18–22.
14. Каленский, А.В. Влияние длины волны лазерного излучения на критическую плотность энергии инициирования энергетических материалов/А.В. Каленский, А.А. Звеков и др. // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50. — № 3. — с. 98–104.
15. Kalenskii, A.V. Spectral regularities of the critical energy density of the pentaerythriol tetranitrate-aluminium nanosystems initiated by the laser pulse/A.V. Kalenskii, M. V. Ananyeva // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2014. — Т. 5. — № 6. — с. 803–810.
16. Kalenskii, A.V. The Microcenter Heat Explosion Model Modernization/ A.V. Kalenskii, V.G. Kriger and others // Известия ВУЗов. Физика. — 2012. — Т. 55. — № 11–3. — с. 62–65.
17. Кригер, В.Г. Механизм твердофазной цепной реакции/В.Г. Кригер, А.В. Каленский и др. // Материаловедение. 2006. № 9. с. 14–21.

18. Кригер, В. Г. Размерный эффект при инициировании разложения азидов тяжелых металлов импульсным излучением/В. Г. Кригер, А. В. Каленский // Химическая физика. 1996. Т. 15. № 3. с. 40–47.
19. Ananyeva, M. V. Comparative analysis of energetic materials explosion chain and thermal mechanisms/М. V. Ananyeva, V. G. Kriger and others // Известия высших учебных заведений. Физика. — 2012. — Т. 55. — № 11–3. — с. 13–17.
20. Ананьева, М. В. Кинетические закономерности взрывного разложения ТЭНа, содержащего наноразмерные включения алюминия, кобальта и никеля/М. В. Ананьева, А. В. Каленский и др. // Вестник КемГУ. — 2014. — № 1–1 (57). — с. 194–200.
21. Адуев, Б. П. Микроочаговая модель лазерного инициирования взрывного разложения энергетических материалов с учетом плавления/Б. П. Адуев, М. В. Ананьева и др. // Физика горения и взрыва. — 2014. — Т. 50. — № 6. — с. 92–99.
22. Каленский, А. В. Взрывная чувствительность композитов тэн-алюминий к действию импульсного лазерного излучения/А. В. Каленский, И. Ю. Зыков и др. // Вестник КемГУ. — 2014. — № 3–3 (59). — с. 211–217.
23. Каленский, А. В. Зависимость пороговой энергии инициирования монокристаллов азида серебра от диаметра зоны облучения/А. В. Каленский, В. Г. Кригер и др. // Ползуновский вестник. 2006. № 2–1. с. 75–77.
24. Каленский, А. В. Коэффициенты эффективности поглощения наночастиц кобальта в прозрачных средах/А. В. Каленский, М. В. Ананьева // Справочник. Инженерный журнал с приложением. — 2015. — № 5 (218). — с. 56–60.
25. Кригер, В. Г. Определение пространственных характеристик волны цепной реакции в азиде серебра/В. Г. Кригер, А. В. Каленский и др. // Химическая физика. — 2014. — Т. 33. — № 8. — с. 22–29.
26. Каленский, А. В. Коэффициент захвата электронных носителей заряда на экранированном отталкивающем центре/А. В. Каленский, М. В. Ананьева и др. // Химическая физика. — 2014. — Т. 33. — № 4. — с. 11–16.
27. Кригер, В. Г. Диффузионная модель разветвленной цепной реакции взрывного разложения азидов тяжелых металлов/В. Г. Кригер, А. В. Каленский и др. // Химическая физика. — 2009. — Т. 28. — № 8. — с. 67–71.
28. Адуев, Б. П. Исследование оптических свойств наночастиц алюминия в тетранитропентаэритрите с использованием фотометрического

- шара/Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов и др. // Журнал технической физики. — 2014. — Т. 84. — № 9. — с. 126–131.
29. Адуев, Б. П. Взрывчатое разложение ТЭНа с нанодобавками алюминия при воздействии импульсного лазерного излучения различной длины волны/Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов и др. // Химическая физика. — 2013. — Т. 32. — № 8. — с. 39–42.

Коэффициенты активности растворяющейся фазы гетерогенного сплава в условиях локальной вольтамперометрии

Мощенская Елена Юрьевна, кандидат химических наук, доцент;
Слепушкин Вячеслав Васильевич, доктор химических наук, профессор;
Рублинецкая Юлия Вячеславовна, доктор химических наук, профессор
Самарский государственный технический университет

Кашкаров Борис Игоревич, старший государственный таможенный инспектор
Экспертно-исследовательское отделение № 1 (г. Самара) ЭКС региональный филиал ЦЭКТУ (г. Нижний Новгород)

Представлены новые выражения для коэффициентов активности растворяющейся фазы и градуировочных характеристик $i=f(C)$ в условиях локальной вольтамперометрии (ЛВА), явившиеся развитием предыдущих исследований процесса анодного растворения гетерогенных сплавов

Ключевые слова: локальная вольтамперометрия, коэффициенты активности, активность, анодное растворение гетерогенных сплавов, градуировочные характеристики, парциальные токи.

Определение коэффициентов активности фазы гетерогенного сплава ранее [1–5] выполнялось по следующему уравнению:

$$f_i = \frac{N_i^{p-p}}{N_i^{спл}}; \quad (1)$$

где N_i^{p-p} - молярная доля компонента в растворе (находится из гибридной вольтамперной кривой, на третьей стадии поляризации [5]), $N_i^{спл}$ - молярная доля компонента в сплаве (заведомо известная величина). Способ отличается достаточной трудоёмкостью и длительностью осуществления.

Чтобы уравнение для парциальных токов растворения фаз двухкомпонентного гетерогенного сплава (А-В) [5] соответствовало реальным зависимостям парциального тока растворения от состава, в него необходимо ввести коэффициент активности (f_i) компонента:

$$i_A = I_A^{\max} \cdot N_A \cdot f_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot N_B \cdot f_B \quad (2)$$

где N_A , N_B — молярная доля компонентов в сплаве; I_A^{\max} , I_B^{\max} — максимальный ток растворения чистых компонентов.

Нами предложено для коэффициента активности следующее выражение:

$$f_A = \frac{C_A + C_B \cdot \frac{M_A}{M_B}}{C_A + C_B \cdot (a' \cdot C + b')} \quad (3)$$

где M_A , M_B — молекулярные массы компонентов, г/моль; C_A , C_B — содержание компонента в сплаве, %масс; $a' = a \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$; $b' = b \cdot \frac{\gamma_A}{\gamma_B}$; γ_A , γ_B — плотность компонентов, г/см³; a и b — эмпирические постоянные. В уравнении (3) при $C_A \rightarrow 100$ — $f_A \rightarrow 1$, а при $C_A \rightarrow 0$ —

$$f_A \rightarrow f_{0,A} = \frac{1}{b'} \cdot \frac{M_A}{M_B}, \text{ то есть к постоянной величине — коэффициенту}$$

активности компонента при бесконечно малой концентрации ($f_{0,A}$).

Физический смысл эмпирической постоянной b становится ясным:

$$b = \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \cdot \frac{M_A}{M_B} \quad (4)$$

Кроме того, очевидно, что коэффициенты активности компонентов можно рассчитать из соотношения (2), используя экспериментальные данные по токам растворения фаз сплава [5]:

$$f_A = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{i_A}{I_A^{\max}} \text{ и } f_B = \frac{1}{N_B} \cdot \frac{i_B}{I_B^{\max}} \quad (5)$$

Также очевидно, что значения коэффициентов активности компонентов, найденные по уравнениям (1), (3) и (5) для эвтектических сплавов Cd-Bi, Sn-Bi и Cd-Sn должны совпадать — рис. 1–2, табл. 1–2.

Зная коэффициенты активности можно рассчитать активность ($a_{\phi i}$) растворяющейся фазы:

$$a_{\phi i} = N_{\phi i} \cdot f_{\phi i} \quad (6)$$

Из рис. 1 и табл. 1 очевидно, что гибридный способ ЛЭА [5] для системы сплавов Cd-Bi дает заниженные результаты по значениям активности и коэффициентам активности кадмия.

В то же время активность и коэффициенты активности кадмия в системе Cd-Sn, рассчитанные по уравнениям (1) и (5) хорошо совпадают. Следовательно, можно сделать вывод о том, что более надежные результаты дают уравнения (5) и (6) соответственно.

На основании вышеизложенного, можно предложить новые уравнения градуировочной кривой в локальной вольтамперометрии гетерогенных сплавов. Для двухкомпонентной системы А-В:

$$i_A = I_A^{\max} \cdot a_A \text{ и } i_B = I_B^{\max} \cdot a_B \quad (7)$$

Или с учетом выведенного ранее [5, 6] уравнения:

$$i_A = \frac{I_A^{\max}}{1 + \frac{C_B}{C_A} \cdot \frac{1}{f_{0,A}} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot (1 \pm \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \cdot C_A)} \quad (8)$$

где σ — параметр характеризующий распределение фаз в матрице сплава.

Очевидно, что уравнение (8) не содержит эмпирических постоянных a и b , то есть более корректно описывает градуировочную кривую $i=f(C)$.

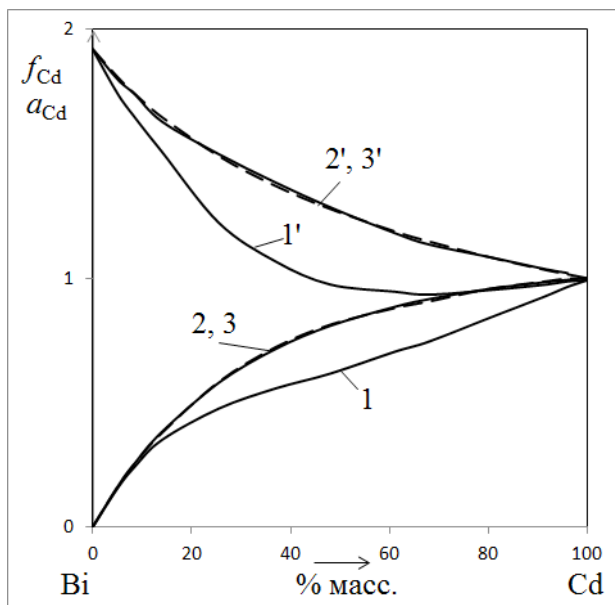


Рис. 1. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Cd в матрице сплавов Cd-Bi при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии – ур. (1), (3) и (5) соответственно

Таблица 1

Коэффициенты активности кадмия в матрице сплавов кадмий-висмут при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии $M_{Cd}=112,41$ г/моль; $M_{Bi}=208,98$ г/моль; $\gamma_{Cd}=8,65$ г/см³; $\gamma_{Bi}=9,79$ г/см³; $a'=-0,001261/\%$; $b'=0,28$; $f_{0,Cd}=1,921$

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Молярная доля Cd в сплаве	Коэффициент активности кадмия, $f_{0,Cd}$		
		Ур. (1)	Ур. (3)	Ур. (5)
5,0	0,089	1,743	1,81	1,605
8,5	0,147	1,647	1,742	1,701
14,0	0,232	1,508	1,648	1,616
25,5	0,389	1,223	1,429	1,429
37,0	0,522	1,067	1,371	1,385

48,0	0,632	0,975	1,279	1,286
61,0	0,744	0,946	1,189	1,182
68,0	0,798	0,934	1,148	1,141
80,0	0,881	0,952	1,085	1,074
91,0	0,949	0,973	1,036	1,03
96,0	0,978	0,987	1,015	1,013

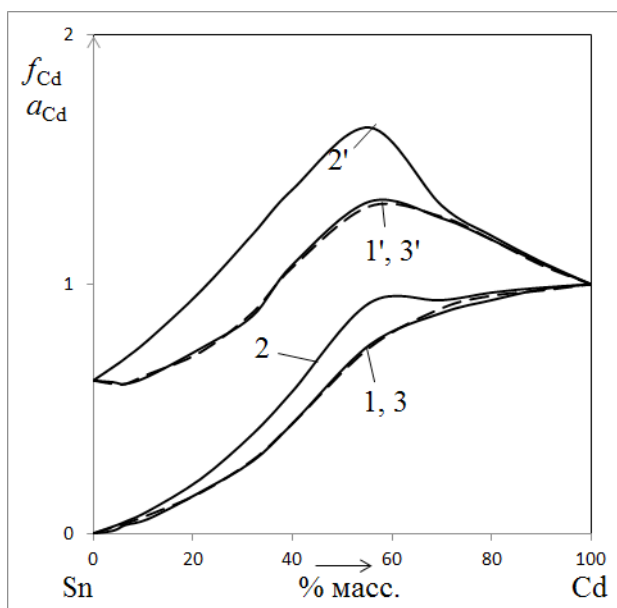


Рис. 2. Активность (1, 2, 3) и коэффициенты активности (1', 2', 3') Cd в матрице сплавов Cd-Sn при его растворении в 1 М NaClO₄ в условиях локальной вольтамперометрии. 1, 2, 3 – ур. (1) и (6), (3) и (6), (5) и (6) соответственно. 1', 2', 3' – ур. (1), (3) и (5) соответственно.

Таблица 2

Коэффициенты активности кадмия в матрице сплавов кадмий-олово при его растворении в 1 М NaClO_4 в условиях локальной вольтамперометрии $M\text{Cd}=112,41$ г/моль; $M\text{Sn}=118,71$ г/моль; $\gamma\text{Cd}=8,65$ г/см³; $\gamma\text{Bi}=7,31$ г/см³; $a'=-0,0261\%$; $b'=1,543$ (при $0\div 70\%$ масс Cd); $a'=-0,0019$ 1%; $b'=0,293$ (при $70\div 100\%$ масс Cd)

Содержание Cd в сплаве, % масс.	Молярная доля Cd в сплаве	Коэффициент активности кадмия, f_a		
		Ур. (1)	Ур. (3)	Ур. (5)
4,0	0,042	0,262	0,668	0,500
6,5	0,068	0,500	0,704	0,541
11,0	0,115	0,504	0,775	0,639
21,5	0,224	0,742	0,970	0,727
32,0	0,332	0,873	1,199	0,886
40,0	0,413	1,179	1,380	1,068
55,5	0,568	1,332	1,629	1,313
70,0	0,711	1,245	1,316	1,270
80,0	0,808	1,157	1,195	1,180
90,0	0,906	1,083	1,090	1,076

Литература:

1. Рублинецкая, Ю. В., Слепушкин В. В., Муковнина Г. С., Гаркушин И. К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. № 6. с. 149–151.
2. Рублинецкая, Ю. В. // Изв. Самарского научного центра РАН. Спец. выпуск «Химия и хим. технология». 2004. с. 40–48
3. Слепушкин, В. В., Рублинецкая Ю. В. Муковника Г. С., Коврига Ю. П., Назмутдинов А. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 5. с. 80–82.
4. Рублинецкая, Ю. В., Слепушкин В. В., Муковнина Г. С., Коврига Ю. П., Назмутдинов А. Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 5. с. 83.
5. Слепушкин, В. В., Рублинецкая Ю. В. Локальный электрохимический анализ. М.: Физматлит. 2010. 312 с.

6. Рублинецкая, Ю. В., Слепушкин В. В., Ильиных Е. О., Суськина Е. Л. // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. Спец. выпуск «Проблемы электрохимии и экологии». 2008. с. 81–83.

Определение кинетических закономерностей образования твердой фазы сульфида индия (III) в виннокислой системе

Туленин Станислав Сергеевич, аспирант;

Марков Вячеслав Филиппович, доктор химических наук, профессор

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (г. Екатеринбург)

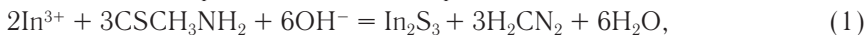
Исследована кинетика осаждения сульфида индия (III) тиаоацетамидом при 333–363 К в условиях самопроизвольного зарождения твердой фазы в объеме раствора.

Ключевые слова: гидрохимический синтез, тонкие пленки, сульфид индия, кинетические закономерности.

На сегодня тонкие пленки сульфида индия нашли широкое применение в области опто- и микроэлектронике в качестве светодиодов, защитных покрытий и материала солнечных элементов. Наиболее эффективным и экономически выгодным методом получения является химическое осаждение из водных сред. Ранее в работе [1] методом гидрохимического осаждения с использованием тиаамида были получены слои сульфида индия (III) толщиной до 700 нм. Однако свойства полученных пленок сильно зависят от параметров проведения эксперимента, поэтому наиболее важным является изучение влияния условий осаждения полупроводникового In_2S_3 .

Кинетику процесса осаждения сульфида индия осуществляли путем отбора проб из раствора. Концентрацию индия определяли комплексометрическим титрованием согласно общепринятой методике [2] с использованием раствора трилона Б (фиксанал). Титрование проводилось до перехода светло-красной окраски раствора в ярко-желтую. Погрешность объемного комплексометрического титрования не превышала 0.3%.

Осаждение сульфида индия проводилось в герметичных реакторах из молибденового стекла в термостатируемых условиях при температурах 333–363 К. Общую реакцию образования сульфида индия при использовании в качестве халькогенизатора тиоамида можно представить так:



Кинетическое уравнение образования твердой фазы сульфида любого металла может быть представлено в следующем виде:

$$W_{\text{Me}_x\text{S}_y} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot s \cdot \prod_{i=1}^m C_i^{n_i}$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации процесса осаждения, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, s — поверхность твердой фазы, C_i — концентрация по i -ому компоненту, n_i — порядок по i -ому компоненту, m — количество компонентов в смеси.

На основе этого полученные результаты экспериментов можно прекрасно интерпретировать с помощью данного математического уравнения с формальными кинетическими порядками по каждому реагенту. В нашем случае, принимая во внимание самопроизвольное зарождение твердой фазы халькогенида [3, 4], скорость осаждения сульфида индия будет описываться уравнением первого порядка:

$$W_{\text{In}_2\text{S}_3} = \frac{dx}{d\tau} = k \cdot s_0 \cdot (a - x)$$

где k — константа скорости реакции; s — поверхность твердой фазы сульфида индия, изменяющаяся во времени и выступающая катализатором; a — начальная концентрация соли в реакционной смеси; x — количество соли индия, перешедшее за время τ в сульфид.

После упрощения вышеприведенное выражение можно выразить через параметр z , который учитывает поверхность зародыша твердой фазы, и тогда получим:

$$z = a^{2/3} k \cdot \tau + c$$

Типичные кинетические кривые превращения соли индия имеют равномерно спадающие кривые характерные для гетерогенных автокаталитических процессов протекающих на границе раздела раствор-подложка. Видно, что твердая фаза сульфида индия образуется практически сразу без индукции

онного периода. Из-за нестехиометричности по основным компонентам равновесие в системе наступает в различное время от начала процесса.

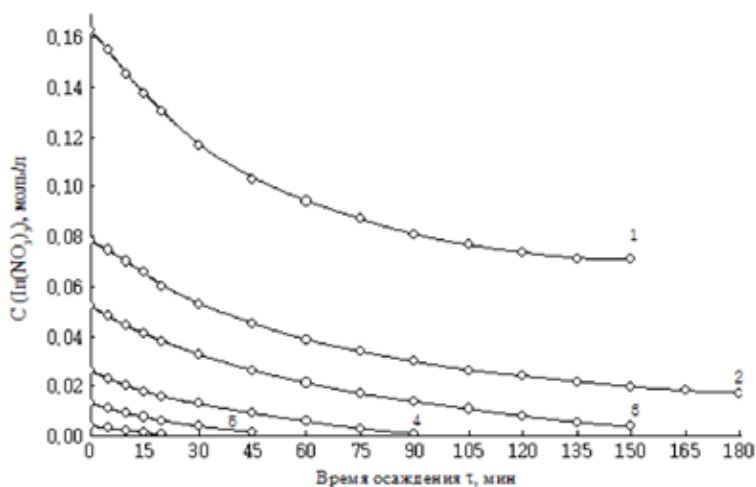


Рис. 1. Кинетические кривые осаждения In_2S_3 при различных исходных концентрациях соли индия в растворе.

Температура синтеза, К: 353. $[\text{In}(\text{NO}_3)_3]$, моль/л — 0.1625(1), 0.078(2), 0.052(3), 0.026(4), 0.013(5), 0.004(6)

Порядок по соли индия определяли графически. Для этого строили зависимость натурального логарифма концентрации соли индия от времени синтеза $\ln([\text{In}(\text{NO}_3)_3]) = f(\tau)$. График в этих координатах дает прямую линию, что подтверждает первый порядок реакции. Порядки реакции по другим компонентам в реакционной смеси находились графически после построения соответствующих зависимостей $\lg(k_i) = f(C_i)$, где C_i — концентрация i -ого компонента реакционной смеси, и нахождения тангенсов углов наклона прямых.

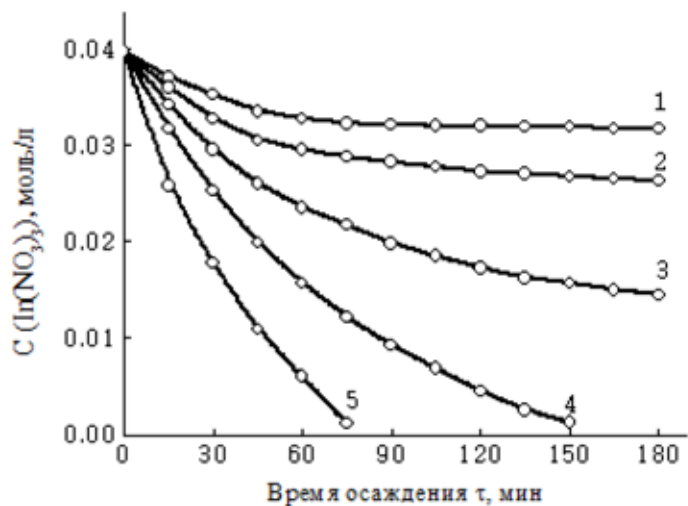


Рис. 2. Кинетические кривые осаждения In_2S_3 при различных исходных концентрациях тиацетамида. Температура синтеза, К: 353. $[\text{C}_2\text{S}_2\text{CH}_3\text{NH}_2]$, моль/л – 0.02(1), 0.04(2), 0.08(3), 0.14(4), 0.2(5)

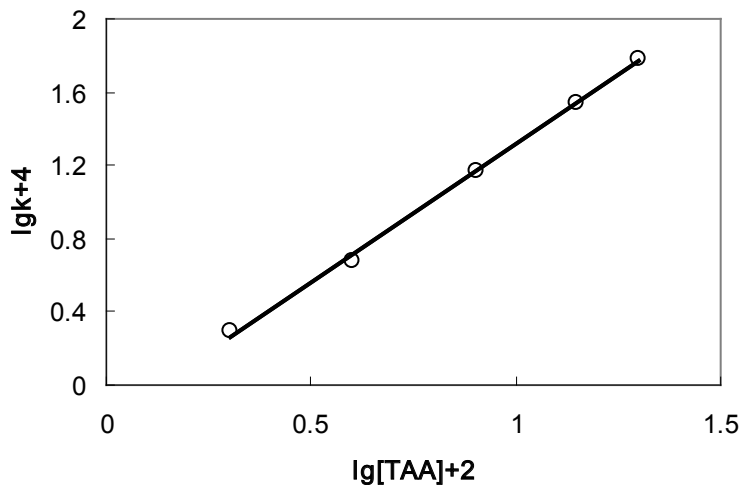


Рис. 3. Определение порядка реакции осаждения сульфида индия по тиацетамиду. Температура синтеза, К: 353

Используя экспериментально найденные значения x и приведенное выше уравнение, определялись значения z в определенный момент времени τ . Используя значения z , строились графические зависимости $z = f(\tau)$, представляющие прямые линии. По тангенсу угла наклона прямых вычислялись константы скоростей реакций k при заданных компонентах реакционной смеси. Так, например, порядок по тиацетамиду согласно рис. 3 равен $n_{\text{CSCH}_3\text{NH}_2} = 1.5$.

После обработки кинетических зависимостей, в соответствии с приведенной ранее методикой определения порядков по тиацетамиду получим, частные порядки реакции осаждения сульфида индия по другим реагентам будут следующими (табл. 1).

Таблица 1
Частные порядки реакции образования In_2S_3 по реагентам

Реагент	$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	CSCH_3NH_2	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$
n	1	1.5	0.13	-0.37

При изменении температуры синтеза от 333 до 363 К величина индукционного периода уменьшается от 90 до 5 мин. Снижение концентрации индия в растворе до 30 % от исходной проходит соответственно за 540 мин и за 90 мин от начала процесса (рис. 4).

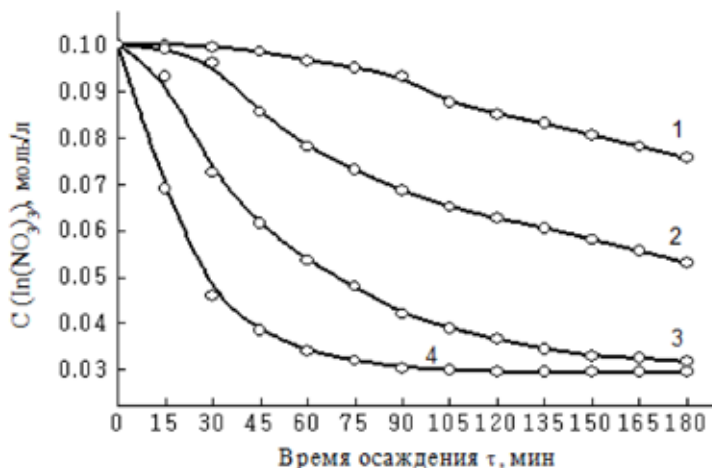


Рис. 4. Кинетические кривые осаждения In_2S_3 при различных температурах синтеза, К: 333(1), 343(2), 353(3), 363(4)

Зависимость константы скорости реакции от температуры, описываемая уравнением Аррениуса, позволила вычислить значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для изучения процесса. Для нахождения данных величин была использована методика определения частных порядков по реагентам. Для этого строили зависимости рассчитанного параметра z от t для определения констант скоростей химической реакции с учетом $\lg \beta$.

Подставляя необходимые данные для расчета энергии активации и предэкспоненциального множителя получим:

$$\Delta E = -2.303 \cdot R \cdot \lg \alpha = -2.303 \cdot 8.314 \cdot (-1.405) = 26.9 \text{ кДж/моль.}$$

$$k_0 = 1.18 \cdot 10^2 \text{ л}^{1.96} / \text{с} \cdot \text{моль}^{1.96} \cdot \text{см}^2$$

С учетом рассчитанных значений кинетических порядков по реагентам, энергии активации процесса и предэкспоненциального множителя, формально-кинетическое уравнение скорости образования твердой фазы сульфид индия в условиях самопроизвольного зарождения примет вид:

$$W_{\text{In}_2\text{S}_3} = 1.18 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{26900}{RT}\right) c_{\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6}^{0.13} c_{\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}}^{-0.37} c_{\text{CSNH}_2\text{CH}_3}^{1.5} (c_r^{\text{In}} - c_p^{\text{In}})$$

Из полученного уравнения следует, что увеличение концентрации тиацетамида и температуры реакционной смеси ведет к ускорению процесса осаждения In_2S_3 , а увеличение содержания гидросиламина солянокислого приводит к замедлению реакции. Сильная зависимость скорости образования сульфид индия от содержания тиацетамида в растворе объясняется образованием пропорционального количества сероводорода в ходе гидролиза халькогенизатора, который протекает по кислотно-катализируемому механизму. Согласно [5] присутствие ионов металла в растворе при гидрохимическом осаждении, взятых даже в избытке по отношению к концентрации тиацетамида, не влияет на скорость его гидролиза. Поэтому реакция гидролиза до ацетамида и сероводорода есть реакция первого порядка относительно тиацетамида и соответственно чем выше концентрация тиааида в растворе, тем выше концентрация сероводорода и тем быстрее будут связываться свободные ионы индия в сульфид.

Литература:

1. Туленин, С. С., Бахтеев С. А., Юсупов Р. А. и др. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 10. с. 1791.

2. Шварценбах, Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
3. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972. 554 с.
4. Белова, Н. С., Урицкая А. А., Китаев Г. А. // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 10. с. 1598.
5. Swift, E. H., Butler E. A. // Anal. Chem. 1956. V. 28. P. 146.

4. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексообразование в системе $Zr(SO_4)_2$ – лимонная кислота по данным рН-метрии

Айсувакова Ольга Павловна, кандидат химических наук,
старший преподаватель;

Глушихина Елена Игоревна, студент

Оренбургский государственный педагогический университет

Безрядин Сергей Геннадьевич, кандидат химических наук, доцент

Оренбургский государственный аграрный университет

Методом рН-метрии изучено образование комплексов $Zr(IV)$ с лимонной кислотой в водных растворах. При эквимольном соотношении реагентов в системе обнаружены комплексы состава 1:1 и 4:4 различной степени протонизации. Показано, что моно- и тетраядерные формы существуют в равновесии во всем изученном диапазоне значений рН. Рассчитаны константы устойчивости и построены графики долевого накопления комплексов.

Ключевые слова: комплексообразование, растворы, рН-метрия, цирконий (IV), лимонная кислота.

Цирконий (IV) образует большое количество комплексных соединений с самыми разнообразными лигандами: карбоновыми кислотами, оксиантрахинонами, ЭДТА, галогенид- и сульфат ионами, β -дикетонами и т.д. Лимонная, винная, яблочная кислоты, препятствующие осаждению ионов циркония (IV) из растворов, являются весьма распространенными маскирующими агентами [1, с. 45]. Комплексы циркония (IV) с полифенолами и оксикарбоксилатными лигандами выполняют функцию высокоселективных реагентов в фотометрическом анализе [2, с. 172]. Однако литературные данные о составе

и константах устойчивости многих комплексов циркония (IV) достаточно противоречивы и требуют более тщательно изучения.

Отличительной чертой соединений Zr (IV) является склонность к гидролизу, что приводит к выпадению осадков из водных растворов. Однако некоторые координационные соединения этого элемента относительно устойчивы к гидролизу в водных растворах даже в нейтральной и щелочной среде [3, с. 47]. Цитраты циркония (IV) — предмет настоящего исследования — представляют собой одну из таких групп соединений. Но до настоящего времени ряд вопросов, касающихся полимеризации и гидроксополимеризации ионов Zr (IV) в присутствии оксикарбоновых кислот оставался без должного внимания, хотя гидроксополиядерные соединения представляют большой интерес для решения проблемы смешаннолигандного комплексообразования в целом. Поэтому в задачу настоящего исследования входило изучение процессов образования моно- и полиядерных комплексов циркония (IV) с лимонной кислотой в широком диапазоне концентраций pH, ионов металла и лиганда.

Объектами исследования являлись комплексы Zr (IV) с лимонной кислотой (H_4Cit). В качестве источника циркония (IV) использовался сульфат циркония (IV), полученный из оксохлорида циркония (IV) $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ «хч», который очищался от примесей перекристаллизацией из 25 %-ного раствора соляной кислоты [4, с. 1470]. Лимонная кислота квалификации «чда» использовалась без дополнительной очистки. Стандартизацию раствора сульфата циркония проводили комплексонометрически с ксиленоловым оранжевым [5, с. 109]. Точную концентрацию лиганда определяли титрованием стандартным раствором гидроксида натрия в присутствии тимолового синего [6, с. 186].

Для получения однозначной модели комплексообразования и выявления полиядерных комплексных форм нами исследован широкий диапазон концентраций 0.0013–0.0200 моль/л по металлу и 0.0014–0.0210 моль/л по лиганду для следующих соотношений реагентов 1:1. Моделирование равновесий в системе $Zr(SO_4)_2$ — лимонная кислота проводилось на основании данных pH-метрического титрования. Так как равновесие в исследуемой системе устанавливается быстро, для изучения реакций комплексообразования использовался метод непрерывного титрования (титрование длится несколько часов; время установления воспроизводимых значений стеклянного электрода — не более 15 мин). Изучение комплексообразования в системе проводили в среде аргона. Активность протонов определяли на pH-метре «pH 213» (Hanna Instruments,

USA) с точностью 0.005 ед. pH. Температуру рабочих растворов поддерживали на уровне $t = 25 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

Для моделирования равновесий в системе цирконий (IV) — лимонная кислота использовался программный продукт CPESP [7, с. 30]. Достоверность полученных результатов оценивали по критерию Фишера $F_{\text{пр}}$.

Формирование выборки начинали с модели, включающей комплексы состава 1:1. Затем уточняли модель введением элементов 2:2 и 4:4. Для расчета использовали литературные значения констант образования гидроксокомплексов циркония (IV) [8, с. 94] и констант диссоциации лимонной кислоты [9, с. 237].

На рисунке 1 приведены зависимости функции Бьеррума \bar{n} [10, с. 68] от pH при различных концентрациях ионов металла и лиганда. Как видно из представленных кривых величина функции Бьеррума при фиксированном значении pH в кислой, нейтральной и слабощелочной области увеличивается с ростом концентрации циркония. Такое поведение кривых можно объяснить образование комплексных форм различной ядерности.

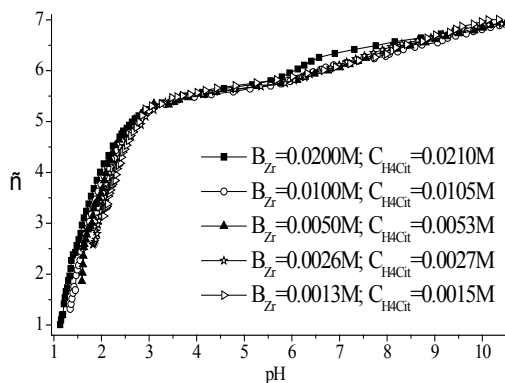


Рис 1. Зависимость функции Бьеррума от pH в системе Zr (IV) – лимонная кислота при соотношении реагентов 1:1 ($B_{\text{Zr}} = 0.0013\text{--}0.0200\text{M}$, $C_{\text{H4Cit}} = 0.0015\text{--}0.0210\text{M}$)

При составлении модели комплексообразования в системе Zr (IV) — лимонная кислота в качестве исходных были выбраны следующие ранее приводимые в литературе комплексы [11, с. 253; 12, с. 24]: $[\text{ZrHCit}]^+$, $[\text{ZrCit}]$

0 , $[\text{Zr}_4(\text{OH})_3(\text{Cit})_4]^{3-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_4(\text{Cit})_4]^{4-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_5(\text{Cit})_4]^{5-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_6(\text{Cit})_4]^{6-}$. Матрица стехиометрии для эквимольного соотношения реагентов, составленная по литературным данным, не удовлетворительно описывает полученные нами экспериментальные кривые (R-фактор — величина, характеризующая отклонение теоретически рассчитанных значений функции Бьеррума от полученных экспериментально — превышает 7%). Поэтому приводимые в литературе модели была дополнена нами моно- и тетраядерными формами состава $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cit}]^{2-}$, $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{Cit}]^{3-}$, $[\text{Zr}(\text{OH})_4\text{Cit}]^{4-}$, $[\text{Zr}_4(\text{HCit})_3(\text{Cit})]^{3+}$, $[\text{Zr}_4(\text{Cit})_4]^0$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_4]^{10-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{11}(\text{Cit})_4]^{11-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{Cit})_4]^{12-}$. Тетраядерные комплексы вносят ощутимый вклад в меру качества модели.

Проверка предположения о возможном образовании протонированных моноядерных комплексов $[\text{ZrH}_3\text{Cit}]^+$ и $[\text{ZrH}_2\text{Cit}]^{2+}$ и комплекса, содержащего полностью диссоциированную форму лиганда $[\text{ZrCit}]^0$, показала, что подобные частицы в изучаемой системе не образуются. Взаимодействие ионов циркония с лимонной кислотой начинается с образования в кислой области комплекса $[\text{ZrHCit}]^+$, причем максимальная доля накопления этой формы достигает 60%. Параллельно идет процесс полимеризации, и уже в кислой области (pH 2–3) зафиксировано существование тетраядерных частиц различной степени депротонизации ($[\text{Zr}_4(\text{HCit})_3(\text{Cit})]^{3+}$, $[\text{Zr}_4(\text{Cit})_4]^0$).

Гидролитический распад цитратов циркония (IV) начинается уже в кислой среде. В диапазоне pH 3–6 становится значимым вклад в комплексообразование смешаннолигандных (гидроксоцитратных) комплексов состава $[\text{Zr}_4(\text{OH})_3(\text{Cit})_4]^{3-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_6(\text{Cit})_4]^{6-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{Cit})_4]^{8-}$. Доля накопления моноядерного анионного комплекса $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cit}]^{6-}$ достигает величины 75%, а диапазон существования данной частицы охватывает кислую, нейтральную и слабощелочную области (pH 3–8). В щелочной области (pH 7,5–10,5) обнаружены тетраядерные частицы $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_4]^{10-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{11}(\text{Cit})_4]^{11-}$, $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{Cit})_4]^{12-}$ (доля накопления — 50, 20 и 15% соответственно) и моноядерные комплексы $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{Cit}]^{7-}$ и $[\text{Zr}(\text{OH})_4\text{Cit}]^{8-}$ (60 и 10% соответственно).

Таким образом, во всем изученном диапазоне значений pH моно- и тетраядерные формы существуют в равновесии. Константы устойчивости обнаруженных комплексных форм приведены в таблице 1.

На основании этих данных построены диаграммы распределения комплексных частиц в системе Zr (IV) — лимонная кислота (рис. 2).

Таблица 1

Состав и константы устойчивости цитратов циркония (IV)

№	Комплекс	Ig
1	$[\text{ZrHCit}]^+$	13.08
2	$[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cit}]^{2-}$	47.82
3	$[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{Cit}]^{3-}$	54.19
4	$[\text{Zr}(\text{OH})_4\text{Cit}]^{4-}$	57.47
5	$[\text{Zr}_4(\text{HCit})_3(\text{Cit})]^{3+}$	70.82
6	$[\text{Zr}_4(\text{Cit})_4]^0$	107.9
7	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_3(\text{Cit})_4]^{3-}$	143.81
8	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_6(\text{Cit})_4]^{6-}$	177.99
9	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{Cit})_4]^{8-}$	197.14
10	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_4]^{10-}$	212.86
11	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{11}(\text{Cit})_4]^{11-}$	218.37
12	$[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{Cit})_4]^{12-}$	223.09

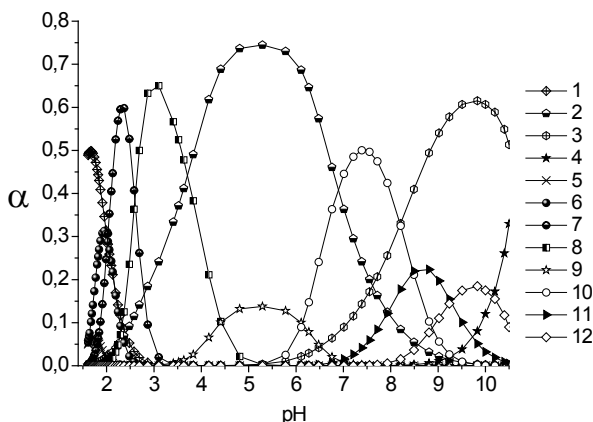


Рис. 2. Графики долевого накопления комплексных форм в системе Zr (IV) – лимонная кислота от pH: $B(\text{Zr}) = 0.0050\text{M}$; $C(\text{H}_4\text{Cit}) = 0.0053\text{M}$: 1 – $[\text{ZrHCit}]^+$; 2 – $[\text{Zr}(\text{OH})_2\text{Cit}]^{2-}$; 3 – $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{Cit}]^{3-}$; 4 – $[\text{Zr}(\text{OH})_4\text{Cit}]^{4-}$; 5 – $[\text{Zr}_4(\text{HCit})_3\text{Cit}]^{3+}$; 6 – $[\text{Zr}_4(\text{Cit})_4]^0$; 7 – $[\text{Zr}_4(\text{OH})_3(\text{Cit})_4]^{3-}$; 8 – $[\text{Zr}_4(\text{OH})_6(\text{Cit})_4]^{6-}$; 9 – $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{Cit})_4]^{8-}$; 10 – $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{10}(\text{Cit})_4]^{10-}$; 11 – $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{11}(\text{Cit})_4]^{11-}$; 12 – $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{12}(\text{Cit})_4]^{12-}$

Предложенная нами схема комплексообразования в системе Zr (IV) — лимонная кислота учитывает образование моно- и полиядерных частиц состава 1:1 и 4:4 различной степени протонизации. Доминирующими комплексными частицами в растворе являются тетраядерные формы, описывающие как кислую, так и щелочную области, начиная с pH 2. Доля накопления протонированной монойядерной формы $[\text{ZrHCit}]^+$ невелика, данная частица существует лишь в сильнокислой области при $\text{pH} < 2$. Наличие целого ряда комплексных форм различной ядерности, по-видимому, объясняется как свойствами лиганда, так и тенденцией ионов циркония (IV) к образованию полиядерных частиц в растворах [3, с 52; 13, с. 1041; 14, с. 880].

Способность цитрат-ионов к образованию тетраядерных комплексов может объясняться связываем цитратных остатков с ионами металлов через α -гидроксильную группу лиганда [17, с 141; 18, с.]. В работе Журавлевой Н.В. [18, с. 91], однако, отмечают, что для полиядерного комплексобразования недостаточно связывания ионов металлов лишь посредством -гидроксильной группы, в образовании полиядерных цитратов также должны участвовать карбоксильные группы лиганда. При этом возможна реализация максимальной дентатности лиганда, равной четырем.

Литература:

1. Пятницкий, И.В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии/И.В. Пятницкий, В.В. Сухан. — М.: Наука, 1990. — 222 с.
2. Коростелев, П.П. Фотометрический и комплексонометрический анализ в металлургии/П.П. Коростелев. — М.: Металлургия, 1984. — 272 с.
3. Ekberg, C. Studies on the hydrolytic behavior of zirconium (IV)/C. Ekberg, G. Kallvenius, Y. Albinsson, P. Brown //J. Solution Chem. — 2004. — V. 33, № 1. — P. 47–79.
4. Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу: в 6 томах. Т. 4./Г. Брауэр, Ф. Вайгель, Х. Кюнль, У. Ниман, Х. Пуфф, Р. Сиверс, А. Хаас, И. Хелмбрехт, П. Эрлих. — М.: Мир. 1985. — 1501 с.
5. Елинсон, С.В. Аналитическая химия циркония и гафния/С.В. Елинсон, К.И. Петров. — М.: Наука, 1965. — 241 с.
6. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1989. — 448 с.

7. Сальников, Ю.И. Полиядерные комплексы в растворах/Ю.И. Сальников, А.Н. Глебов, Ф.В. Девятков. — Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1989. — 288 с.
8. Назаренко, В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах/В.А. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. — М.: Атомиздат, 1979. — 192 с.
9. Кочергина, Л.В. Термохимическое исследование реакций кислотно-основного взаимодействия в водном растворе лимонной кислоты/Л.В. Кочергина, В.П. Васильев, Д.В. Крутов, О.Н. Крутова. // Журн. физ. химии. — 2007. — Т. 81, № 2. — с. 234–238.
10. Бек, М. Исследование комплексообразования новейшими методами/М. Бек, И. Надьпал. — М.: Мир, 1989. — 431 с.
11. Чевела, В.В. Цитраты циркония (IV) в водных растворах/В.В. Чевела, С.Г. Безрядин, В.Ю. Иванова, Л.И. Мухамедьярова, Н.А. Григорьева, В.С. Залымов, Л.Г. Смирнова // Ученые записки казанского университета. Серия Естественные науки. — 2010. — Т. 152, Кн. 4. — с. 251–254.
12. Мухамедьярова, Л.И. Состав, структура и устойчивость цитратов циркония (IV) в водных растворах/Л.И. Мухамедьярова, С.Г. Безрядин, В.В. Чевела, Н.А. Григорьева, В.С. Залымов, В.Ю. Иванова // Вестник Оренбургского государственного университета. — 2010. — Т. 118, № 12. — с. 22–26.
13. Dehnicke, K. Existence of the VO_2^+ , TiO_2^+ and ZrO_2^+ cations/K. Dehnicke, J. Weidlein // Angew. Chem. Int. Ed. — 1996. — V. 5, № 12. — P. 1041.
14. Канажевский, В.В. Изменение локального окружения циркония при замещении лигандов в растворах/В.В. Канажевский, В.П. Шмачкова, Н.С. Коцаренко, В.Н. Коломийчук, Д.И. Кочубей. // Журн. структ. химии. — 2006. — Т. 47, № 5. — с. 874–881.
15. Blomqvist, K. Solution study of system with polynuclear complex formation. 4. Heteronuclear copper (II) citrate complexes with nickel (II) or magnesium (II)/K. Blomqvist, E. R. Still // Inorg. Chim. Acta, 1984 — V. 82, № 2. — P. 141–144.
16. Журавлева, Н.Е. Гомо- и гетерополиядерные координационные соединения 4f-ионов иттриевой группы и некоторых 3d-ионов в цитратных водных растворах/Н.Е. Журавлева // дисс... канд. хим. наук. ... 02.00.01/Журавлева Наталья Евгеньевна. — Казань, 1986. — 214 с.

Квантовохимическое моделирование адсорбции органических соединений на стали марки СТ3

Сикачина Андрей Анатольевич, магистрант

Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта

В публикуемой работе представлен смоделированный при помощи квантовохимического пакета HyperChem версии 8.0.7 при помощи полумпирического метода ZINDO/1 процесс адсорбции органических соединений класса уреидов начиная от простого и кончая более сложным, на кластере железа (имеющегося в стали в количестве 97%). Такой подход, как будет показано далее, с высокой точностью отражает процесс защиты от коррозии с бактериальным контентом путем хемосорбции органического соединения на поверхности металла с образованием комплексного соединения. В процессе исследования были получены и проанализированы глобальные и локальные электрофильности гетероатомов, отражены составы полученных комплексов, освещен график, отображающий зависимость локальной электрофильности от защитного антикоррозийного эффекта.

Ключевые слова: HyperChem, уреиды, защитный эффект, сульфатпредуцирующие бактерии, адсорбция, сталь Ст3, железо, электрофильность

Quantum-chemical modeling adsorption of organic compounds on steel grade ST3

Sikachina Andrey A., the undergraduate student

Kant Baltic Federal University, Kaliningrad

In published work presents modeled using quantum chemical package HyperChem version 8.0.7 using the semiempirical method ZINDO/1, the process of adsorption of organic compounds class ureido ranging from simple to more complex, a cluster of iron (present in the steel in amounts of 97%). This approach, as will be shown, with high accuracy reflects the process of corrosion protection with bacterial content by chemisorption of organic compounds on the metal surface with the formation of complex compounds. In the research process were obtained and analyzed global and

local electrophilicity heteroatoms, reflects the composition of the complexes, lit a graph showing the dependence of the local electrophilicity from protective anti-corrosion effect.

Keywords: HyperChem, ureide, the protective effect of sulphate-reducing bacteria, adsorption, steel St3, iron, electrophilicity

Методика эксперимента: Структурные формулы исследуемых уреидов показаны на рисунке 1

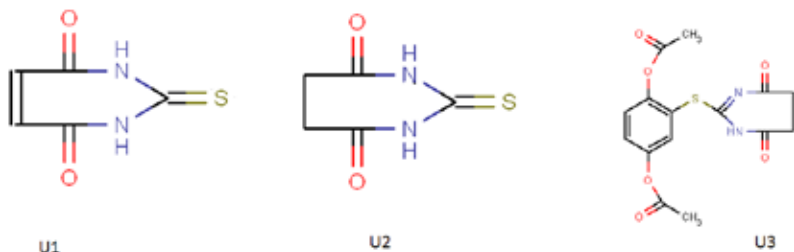


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых уреидов

Защитный эффект против микробиологической коррозии коррозии в рамках работы/1/оказался следующим (табл. 1); для сравнения в скобках отображены соответствующие скорости коррозии

Таблица 1

Защитные эффекты против сероводородной коррозии в присутствии сульфатредуцирующих бактерий, находившихся в закрытой системе в среде Постгейта с привнесенными концентрациями ингибиторов

Код ингибитора	Концентрация ингибитора:		
	1 mMol · dm ⁻³	2 mMol · dm ⁻³	10 mMol · dm ⁻³
	Защитный эффект, % (Скорость коррозии, g/(m ² · day))		
U1	20 (2,8)	29 (2,5)	34 (2,3)
U2	26 (2,6)	29 (2,5)	40 (2,1)
U3	43 (2,0)	54 (1,6)	71 (1,0)

Численный эксперимент выполнялся при помощи квантовохимического пакета HyperChem версии 8.0.7, используя встроенные средства визуализации. Структура каждого из 3 представителей уреидов (U) подготавливалась методом молекулярной механики ММ+ (нахождение оптимальной конформации/3/), затем применялся полуэмпирический метод AM/1, которым задавалось базовая конфигурация соединения и набор парциальных эффективных зарядов. Для собственно расчета был применен полуэмпирический ZINDO/1/2/с предварительной оптимизацией методом OPLS (наиболее точно отражает нековалентные взаимодействия). Программно вычислялись: заряды на гетероатомах через анализ заселенностей Малликена, энергии граничных орбиталей¹. Из них выводились глобальные и локальные величины электрофильности уреидов. Локальные электрофильности, вычислены, вследствие симметричности соединений, с предварительным суммированием зарядов на симметрично расположенных гетероатомах.

Результаты и обсуждение: Простейшие формулы уреидов и полученных железокомплексов показаны в таблице 2

Таблица 2

Формулы железокомплексов уреидов; для сравнения приведены также формулы исходных веществ

Коды уреидов	Формулы уреидов	Формулы комплексов уреидов
U1	$C_4H_4O_2N_2S$	$Fe_9C_4H_4O_2N_2S$
U2	$C_4H_6O_2N_2S$	$Fe_8C_4H_6O_2N_2S$
U3	$C_{14}H_{14}O_6N_2S$	$Fe_{14}C_{14}H_{14}O_6N_2S$

Донорные свойства гетероатомов отражены величинами глобальной и локальной электрофильности (рассмотрены только исходные ОС). Чем выше последние, тем большее участие принимают в целом уреиды (глобальная) и их атомы (локальная) в процессе адсорбции на поверхности металла (табл. 3).

Из представленной таблицы очевидно, что электрофильность рассматриваемых соединений-уреидов падает в ряду U3-U1-U2. Здесь происходит падение количества электронов, могущих донироваться на поверхность металла, число кратных связей уменьшается.

¹ Автор не ставил цели отображение и рассмотрение программночисляемого контента

Таблица 3

Величины глобальных электрофильностей

Коды уреидов	$\omega_{\text{глоб. уреидов}}$
U1	3.726
U2	3.534
U3	3.945

Локальная электрофильность напрямую зависит от процесса адсорбции. В таблице отражены локальные величины электрофильности, обусловленные суммарными зарядами на симметрично расположенных атомах уреидного фрагмента ($\Sigma_U \Delta q_N$) и гидрохинонного ($\Sigma_H \Delta q_N$) — таблица 4.

Таблица 4

Величины локальных электрофильностей

Обозначения уреидов	Локальные электрофильности, обуславливаемые зарядами на симметрично расположенных атомах			
	$\omega_{\Sigma_U \Delta q_N}$	$\omega_{\Sigma_U \Delta q_O}$	$\omega_{\Sigma_U \Delta q_S}$	$\omega_{\Sigma_H \Delta q_O}$
U1	1,658	1,710	1,036	—
U2	1,622	1,537	0,495	—
U3	1,815	1,200	−1,148	0,611

Так, в U1 распределение величин электрофильности такого типа следующее $\omega_{\Sigma_U \Delta q_O} - \omega_{\Sigma_U \Delta q_N} - \omega_{\Sigma_U \Delta q_S}$, а в структурно подобном U2 (а также в U3, включающем заместитель) следующее: $\omega_{\Sigma_U \Delta q_N} - \omega_{\Sigma_U \Delta q_O} - \omega_{\Sigma_U \Delta q_S}$. В первом случае это можно объяснить наличием мезомерного эффекта во всей цепи (как в бензоле), и на атомы кислорода перетекает большая электронная плотность со всей молекулы благодаря высокой электроотрицательности кислорода, которого растет, остальные же атомы обедняются электронной плотностью и поставляют свои электронные пары на незаполненные d-подуровни металла не столь активно. В U2 между атомами углерода химическая связь является ординарной, и мезомерный эффект может проявляться лишь на части молекулы. Тогда решающее значение в процессе хемосорбции имеет атом азота как менее электроотрицательный. Но, поскольку эффект сопряжения

в молекуле U2 охватывает и атомы карбонильного кислорода, «второе место» принадлежит им.

Указанная в молекуле U2 последовательность сохраняется в молекуле U3. Ослабление локальной электрофильности здесь выражено наиболее сильно, в то время, как в предыдущих рассмотрениях подобное ослабление было для U1 в диапазоне ... — $\omega \Sigma_U \Delta q_N - \omega \Sigma_U \Delta q_S$, а в молекуле U2 — в диапазоне ... — $\omega \Sigma_U \Delta q_O - \omega \Sigma_U \Delta q_S$.

Судя по распределению локальной электрофильности, в молекуле U3, вероятнее всего, электронная плотность перетекает от заместителя (фрагмента гидрохинона) к основной цепи (уреидной), поскольку вычисленная ${}_N \Delta q_O$ сильно понижена, что может быть в результате 2 одновременных реакций: первая упомянута выше, а вторая — это нековалентное взаимодействие заместителя с атомами железа.

Зависимость между локальной электрофильностью атома серы и защитным эффектом от коррозии следующая (рисунок 2)

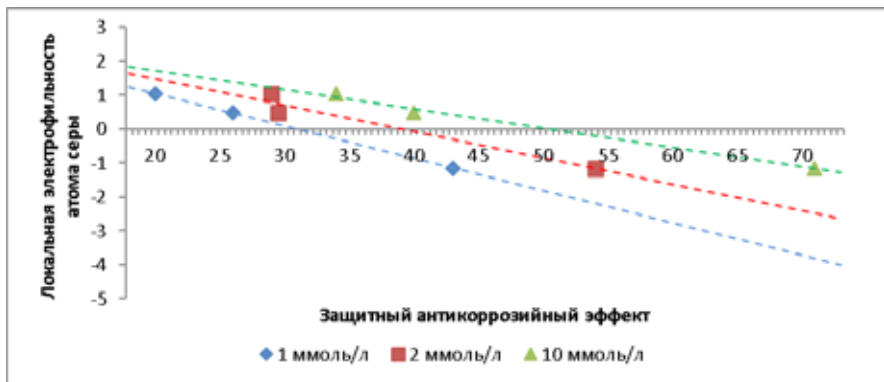


Рис. 2. Графическая зависимость вида « $\Sigma_U \Delta q_S - Z\%$ »

Согласно рисунку 2 (со сгенерированными компьютером линейными линиями тренда), защитный эффект от коррозии растет тем больше, чем ниже локальная электрофильность атома серы. Нуклеофильность, соответственно, при этом должна расти. Интересно, что в случае возникновения защитных эффектов 31 %, 41 %, 51 % локальная электрофильность атома серы не должна

меняться. Это происходит, очевидно, потому, что атом серы выступает «мостиковым» и практически не участвует в связи с атомами железа.

Литература:

1. Georgiy Beloglazov, Andrey Sikachina, John Makangara. Modelling macroscopic properties of organic species on the basis of quantum chemical analysis (on an example of inhibiting efficiency against corrosion)// Online Published; URL: <http://dx.doi.org/doi:10.5539/November XX, 2011>
2. Сикачина, А. А. Квантово-химическое моделирование реакции различных форм 2-аминопропановой кислоты с атомами железа // Вестник Кузбасского государственного технического университета. — 2015. — № 6. — С. 102—106
3. Сикачина, А. А., Белоглазов С. М. Комплексоны-полиаминополикарбоновые кислоты: квантовохимическое и статистическое исследование молекул и их серий // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 7

6. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Синтез ионных жидкостей с аминокислотосодержащей боковой цепью

Петухова Юлия Георгиевна, магистр химических наук, преподаватель
Белорусский государственный педагогический университет имени М. Танка
(Республика Беларусь)

Целью данной работы заключалась в обобщении имеющегося экспериментального материала по методам синтеза, свойствам и применению ионных жидкостей, содержащих аминогруппу в боковой цепи, а также получении ряда ионных жидкостей с третичной аминогруппой в боковой цепи.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- изучить современные литературные данные по ионным жидкостям с аминокислотными группами в боковой цепи, их методам синтеза и физико-химическим свойствам;
- проанализировать наиболее перспективные направления их применения;
- синтезировать ионные жидкости, содержащие третичные аминогруппы в боковой цепи;

В настоящее время проявляется значительный интерес к разработке ионных жидкостей «целевого назначения» (task-specific), в которых катион или анион сообщают соединению специфические свойства, такие, как хиральность или улучшенная экстракционная (разделяющая) способность в отношении каких-либо классов соединений. Обычно дизайн структуры ионных жидкостей для той или иной конкретной задачи основывается на таких характеристиках, как смешиваемость с водой, электропроводность, вязкость, растворяющая способность по отношению к веществам-участникам реакции. В число таких важных параметров ионной жидкости, определяющих многие её свойства, входят и кислотно-основные свойства, которые могут быть обусловлены как природой катиона, так и природой аниона.

Вместе с тем, ряд анионов, способных образовывать с органическими катионами ионные жидкости, можно считать основными. Так, к их числу относятся лактат, формиат, ацетат (и другие карбоксилат-анионы), а также дицианамид-анион. В частности, дицианамидные ионные жидкости стали легкодоступными

реагентами, чему способствовала их низкая вязкость, даже для фосфониевых солей. Поскольку основность этих анионов придает ионным жидкостям новые свойства, такие, как иная сольбилизирующая и каталитическая активность, прогнозируется рост интереса к этой категории ионных жидкостей и синтез новых их представителей в ближайшие годы.

Необходимо отметить, что существует альтернативный подход к приданию ионным жидкостям основных свойств. Вместо использования основного аниона можно ввести основной центр в состав катиона. Чаще всего в качестве такого центра выступает третичный атом азота в составе аминогруппы. Такие соединения могут иметь более высокую термическую стабильность по сравнению с ионными жидкостями, содержащими основной анион, которые часто легко претерпевают расщепление по Гофману при повышенных температурах [5, с. 1905–1917]. Особенно нестабильны в этом смысле производные пиридиния [6, с. 559–568.].

В настоящем обзоре мы рассмотрим только последнюю группу ионных жидкостей — соединения, содержащие основной заместитель в составе катиона. Как правило, в качестве такого заместителя выступает аминогруппа различной степени замещения.

Синтез хлорида 2-гидрокси-N, N, N-этанаминия (холинхлорида)

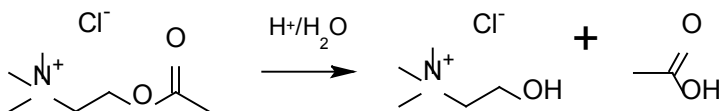


Рис. 1. Синтез холинхлорида

В круглодонной колбе на 1000 см³ смешивают 100 г ацетилхолина, 1 см³ концентрированной соляной кислоты и 200 см³ дистиллированной воды. Смесь кипятят с обратным холодильником в течение 8 часов, периодически отбирая пробы для установления концентрации уксусной кислоты титриметрическим методом. Для этого отбирают 5 см³ раствора, доводят дистиллированной водой в мерной колбе до 100 мл, отбирают аликвоты по 10 см³ и титруют 0,1 М раствором NaOH в присутствии фенолфталеина. После достижения постоянной концентрации уксусной кислоты (о чём свидетельствует прекращение увеличения объёма раствора щёлочи, пошедшего на титрование, по сравнению с предыдущей пробой) раствор упаривают на роторном испарителе до умень-

шения объёма примерно в 5 раз, затем охлаждают в кристаллизаторе в смеси соль+снег. Выпавшие кристаллы отфильтровывают под пониженным давлением и сушат в сушильном шкафу при температуре 60°C. Выход холинхлорида 52%, температура плавления соответствует литературным данным.

Синтез хлорида 2-хлор-N, N, N-этанаминия

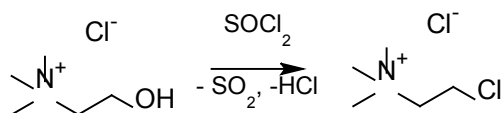


Рис. 2. Синтез хлорида N, N, N-триметил-2-хлорэтанаминия.
Весь синтез выполняется под тягой!

В круглодонную трёхгорлую колбу, снабжённую мощным обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 200 см³ хлороформа и 0,1 моль ранее полученного холинхлорида. При перемешивании на магнитной мешалке к смеси постепенно добавляют 0,15 моль тионилхлорида. Смесь кипятят с обратным холодильником до тех пор, пока влажная индикаторная бумажка, поднесённая к выходу обратного холодильника, не перестанет окрашиваться в красный цвет, на что требуется около 10 часов. После этого добавляют ещё 0,02 моль тионилхлорида и кипятят ещё 1 час. Растворитель и избыток тионилхлорида отгоняют досуха на ротационном испарителе, остаток кристаллизуют из смеси хлороформ — этилацетат. Выход продукта составляет 47%. Спектр ПМР: 2.84 (синглет, 9H), 3.95 (триплет, 2H, t, J=6.1 Гц), 3.31 (триплет, 2H, J=6.1 Гц).

Синтез ионных жидкостей, содержащих третичную аминогруппу в боковой цепи.

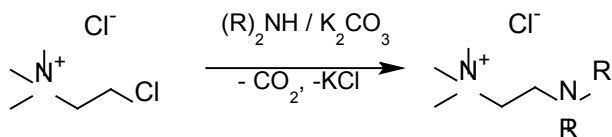


Рис. 3. (R)₂NH = пирролидин, морфолин, диэтиламин

В коническую колбу, снабжённую обратным холодильником, помещают 0,01 моль хлорида 2-хлор-*N, N, N*-этанаминия, 0,02 моль амина и 0,011 моль безводного карбоната калия, прибавляют 50 см³ безводного ацетонитрила и перемешивают на магнитной мешалке до прекращения выделения углекислого газа (контроль по счётчику пузырьков), на что требуется от 3 до 6 часов. Реакционную смесь фильтруют, упаривают досуха, остаток экстрагируют 3 раза этилацетатом, после чего высушивают в вакууме водоструйного насоса при 70°C, получая ионные жидкости:

Хлорид *N, N, N*-триметил-2- (пирролидин-1-ил) этанаминия

Выход 71 %, спектр ПМР: 2.85 (синглет, 9H), 1.73 (мультиплет, 2H), 1.74 (мультиплет, 1H), 1.78 (мультиплет, 1H), 2.96 (триплет, 2H, $J=7.4$ Гц), 3.01 (мультиплет, 2H), 3.13 (мультиплет, 2H), 3.130 (мультиплет, 1H), 3.26 (триплет, 2H, $J=7.4$ Гц).

Хлорид *N, N, N*-триметил-2- (морфолин-4-ил) этанаминия

Выход 68 %, спектр ПМР: 2.45 (мультиплет, 4H), 2.82 (триплет, 2H, $J=2.7$ Гц), 2.85 (синглет, 9H), 3.26 (триплет, 2H, $J=2.7$ Гц), 3.60 (мультиплет, 4H).

Хлорид 2- (диэтиламино) — *N, N, N*-триметилэтанаминия

Выход 63 %, спектр ПМР: 0.960 (триплет, 6H, $J=7.2$ Гц), 2.68 (квартет, 4H, $J=7.2$ Гц), 2.85 (синглет, 9H), 2.99 (триплет, 2H, $J=7.4$ Гц), 3.26 (триплет, 2H, $J=7.4$ Гц).

Все синтезированные ионные жидкости представляют собой вязкие вещества без запаха, бесцветные или с бледно-желтым оттенком. При растворении в воде дают выраженную щелочную реакцию, термически устойчивы по крайней мере до 120°C. Данные свойства свидетельствуют о том, что они могут использоваться в качестве каталитических сред для реакций, требующих мягкого основного катализа, при температурах, близких к комнатным, или несколько более высоких. Не исключена также возможность применения в качестве компонентов поглотительных смесей для обратимого поглощения газов слабокислотного характера, таких, как диоксид углерода и сероводород.

Ионные жидкости, содержащие функциональные группы в составе катиона либо аниона, привлекают в последние годы большое внимание исследователей как новый класс веществ, обладающими принципиально иными свойствами по сравнению с «классическими» органическими растворителями, имеющими молекулярное строение. Такие их особенности, как чрезвычайно низкая летучесть (а следовательно, низкая пожароопасность и отсутствие угрозы выброса токсичных паров в атмосферу) в сочетании с высокой растворяющей способностью как по отношению к неорганическим, так и по отношению

к органическим веществам, полярным характером и высокой диэлектрической проницаемостью, сделали их весьма перспективными растворителями как для лабораторных, так и для мало- и среднемасштабных промышленных синтезов.

Ионные жидкости, содержащие аминогруппы, являются сравнительно мало изученным классом соединений, однако уже привлекли интерес исследователей. Обобщение литературных данных и собственных экспериментальных результатов, приведённых в настоящей работе, позволяет сделать следующие выводы:

— Синтез ионных жидкостей с аминогруппами в боковой цепи, как правило, осуществляется по реакциям нуклеофильного замещения. Восстановительные методы получения этих веществ представляют интерес, однако пока не нашли отражения в литературе.

— Основными областями применения ионных жидкостей, содержащих аминогруппы, в перспективе могут стать селективная экстракция комплексобразующих металлов, обратимое поглощение углекислого газа, сероводорода и других слабокислотных газов из газовых смесей, а также использование их в качестве каталитических сред в органическом и, возможно, также неорганическом синтезе.

— Синтезированные в настоящей работе новые представители ионных жидкостей, содержащие третичную аминогруппу, обладают подходящими характеристиками для их использования в качестве каталитических сред или компонентов таких сред в реакциях при комнатной или несколько более высокой температуре.

Литература:

1. Anastas, P.T. Green Chemistry: Theory and Practice/P.T. Anastas, J. C. Warner // Oxford University Press, New York. — 1998. — P. 30.
2. Ionic Liquids in Synthesis./Eds. P. Wasserscheid, T. Welton // Wiley-VCH Verlag. — 2002. — 355 pp.
3. Асланов, Л.Н. Ионные жидкости в ряду растворителей./Л.Н. Асланов, М.А. Захаров, Н.Л. Абрамычева. // Москва, изд.-во МГУ. — 2005. — 175 с.
4. Вальден, П. Молекулярные веса и электропроводность некоторых расплавов солей./Бюлл. Импер. Акад. Наук. // Санкт-Петербург. — 1914. — с. 405–422.

5. MacFarlane, D. R. Lewis base ionic liquids./D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, K. M. Johansson, S. A. Forsyth, M. Forsyth // Chem. Commun. — 2006. — P. 1905–1917.
6. Crosthwaite, J. M. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids./J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon¹, J. K. Dixon, J. L. Anderson, J. F. Brennecke. // J. Chem. Thermodynamics. — 2005. — Vol. 37. — № 6. — P. 559–568.
7. Karthikeyan, P. Development and efficient 1-glycyl-3-methyl imidazolium chloride — copper (II) complex catalyzed highly enantioselective synthesis of 3, 4-dihydropyrimidin-2 (1H) — ones/P. Karthikeyan, S. A. Aswar, P. Narayan Muskawar, P. R. Bhagat, S. S. Kumar // Journal of Organometallic Chemistry. — Vol. 723. — 2013. — P. 154–162.
8. Chen, L. A one-pot multicomponent reaction for the synthesis of 2-amino-2-chromenes promoted by N, N-dimethylamino-functionalized basic ionic liquid catalysis under solvent-free condition/L. Chen, X.-J. Huang, Y.-Q. Li, M.-Y. Zhou, W.-J. Zheng. // Monatshefte für Chemie — Chemical Monthly. — 2009. — Vol. 140. — Issue 1. — P. 45–47.
9. Zheng, J. Basic ionic liquid-catalyzed one-pot synthesis of the spiroacenaphthylene derivatives in water medium/J. Zheng, Y. Li. // Mendeleev Commun. — 2012. — Vol. 22. — P. 148–149.
10. Miao, W. Ionic-Liquid-Supported Organocatalyst: Efficient and Recyclable Ionic-Liquid-Anchored Proline for Asymmetric Aldol Reaction./W. Miao, T. H. Chan. // Advanced Synthesis & Catalysis. Special Issue: Multiphase Catalysis, Green Solvents and Immobilization. — 2006 — Vol. 348. — Issue 12–13. — P. 1711–1718.
11. Luo, S. Functionalized ionic liquids catalyzed direct aldol reactions./S. Luo, X. Mi, L. Zhang, S. Liu, H. Xu, J.-P. Cheng // Tetrahedron. — 2007. — Vol. 63. — Issue 9. — P. 1923–1930.
12. Sanchez, L. M. G. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption./L. M. Galan Sanchez, G. W. Meindersma, A. B. de Haan. // Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design. — 2007. — Vol. 85. — Issue A1. — P. 31–39.
13. Visser, A. E. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions./A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, Jr, R. D. Rogers. — Chem. Commun. — 2001. — P. 135–136.

14. Visser, A. E. Task-Specific Ionic Liquids Incorporating Novel Cations for the Coordination and Extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : Synthesis, Characterization, and Extraction Studies. A. E. Visser, R. P. Swatloski, W. M. Reichert, R. Mayton, S. Sheff, A. Wierzbicki, J. H. Davis, Jr, R. D. Rogers. // *Environ. Sci. Technol.* — 2002. — Vol. 36. — Issue 11. — P. 2523–2529.
15. Alok Rout, K. A. Extraction behavior of actinides and fission products in amide functionalized ionic liquid/K. A. Alok Rout, T. G. Venkatesan, P. R. Srinivasan, R. Vasudeva. // *Separation and Purification Technology.* — 2012. — Vol. 97. — P. 164–171.

8. ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Исследование эксплуатационных свойств полимерных композитов на основе модифицированных ГЦ-волокон

Герасимова Виктория Михайловна, аспирант

Саратовский государственный технологический университет имени Ю.А. Гагарина, Энгельсский технологический институт (филиал)

Зубова Наталья Геннадьевна, кандидат технических наук, доцент

Саратовский государственный технологический университет имени Ю.А. Гагарина, Балаковский институт техники, технологии и управления (филиал)

Исследованы прочностные характеристики модифицированных гидратцеллюлозных волокон аппретирующим раствором Duron OS 3151. Проведена оценка адгезионных свойств модифицированных волокон. Изучены кинетические особенности отверждения эпоксидного связующего в присутствии обработанного гидратцеллюлозного волокна. Исследованы эксплуатационные свойства полимерных композитов на основе модифицированного гидратцеллюлозного волокна.

Ключевые слова: гидратцеллюлозное волокно, модификаторы, эпоксидный композиционный материал.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию композитов, изучению их свойств и расширению областей применения как традиционных полимерных материалов, так и принципиально новых композиционных материалов [1, с. 5]. Большое значение имеют армированные полимерные материалы, применение которых дает существенные преимущества по технологичности, снижению материалоемкости и стоимости изделий, улучшению их эксплуатационных характеристик, повышению надежности. В качестве армирующих наполнителей используются химические волокна.

С целью увеличения прочностных характеристик композитных материалов исходные волокнистые материалы модифицируют аппретами различной химической природы.

В работе объектами исследования являлись: гидратцеллюлозное волокно (ГЦ волокно); эпоксидная смола (ЭД-20), отвержденная полиэтиленполиамином (ПЭПА); модификатор Duron OS 3151 (смесь гликолевых эфиров жирных кислот).

ГЦ волокна модифицировали водными раствора Duron OS 3151 концентрацией 2, 5 и 10 %, при времени модификации 60 с.

Эффективность проведенной модификации оценивали по изменению деформационно-прочностных свойств исследуемых волокон (рис. 1).

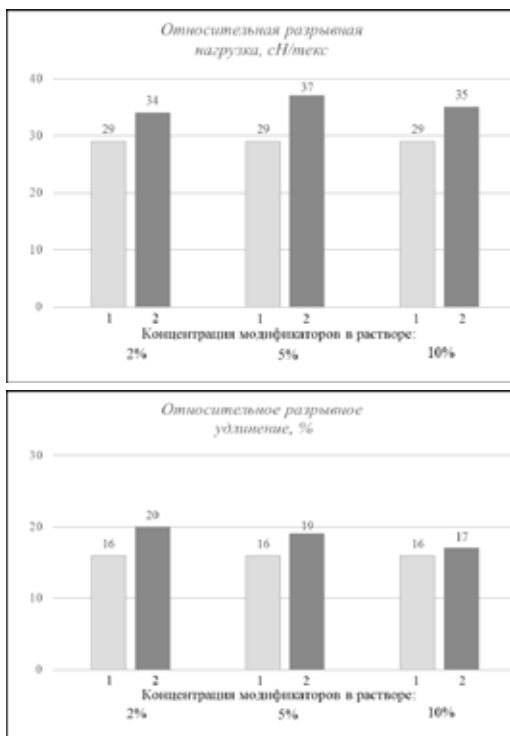


Рис. 1. Влияние модификатора на свойства волокон:
1 — исходное ГЦ волокно; 2 — ГЦ волокно + Duron OS 3151

Из приведённых данных видно, что обработка исходных волокон Duron OS 3151 положительно влияет на изменение относительной разрывной нагрузки. Волокна, обработанные 2%-ным водным раствором модификатора характеризуется увеличением относительной разрывной нагрузки на 21 %, волокна обработанные 5%-ным раствором модификатора на 28 %.

Так как показания прочностных характеристик модифицированных ГЦ волокон при концентрации раствора 10 % незначительно отличаются от характеристик модифицированных ГЦ волокон при концентрации раствора 5 %, поэтому с целью экономии сырья целесообразно использовать обработку модификаторами с концентрацией раствора 5 %.

Для изучения адгезионных свойств модифицирующих волокон определяли смачиваемость волокнистых систем (рис. 2).

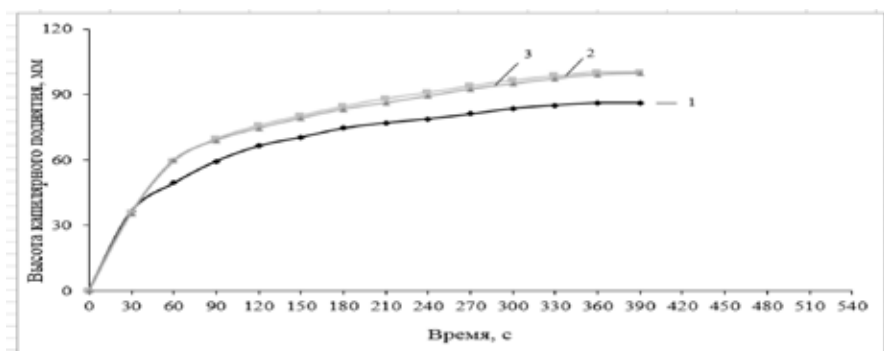


Рис. 2. Кинетические кривые смачивания раствором эпиксидного олигомера модифицированного ГЦ волокна при различных концентрациях Duron OS 3151 и продолжительности обработки 60 с.: 1 — необработанное ГЦ волокно (87мм); 2 — ГЦ волокно + Duron OS 3151 (2%) (100мм); 3 — ГЦ волокно + Duron OS 3151 (5%) (100мм)

Анализ кинетических кривых смачивания исходных волокон, модифицированных Duron OS 3151, показывает, что обработка приводит к повышению смачиваемости ГЦ волокон. При этом высота капиллярного поднятия жидкости исходного ГЦ волокна составляет 87 мм, а модифицированных ГЦ волокон с концентрациями раствора 2 и 5 % — 100 мм. Увеличение физико-механических и адгезионных свойств волокон, модифицированных

5 %-ным раствором Duropon OS 3151, вероятно, связано с изменением химического состава поверхности волокна. Для изучения влияния обработки ГЦ-волокон исследуемыми модификаторами проводили расшифровку ИК-спектров армирующих систем (рис. 3).

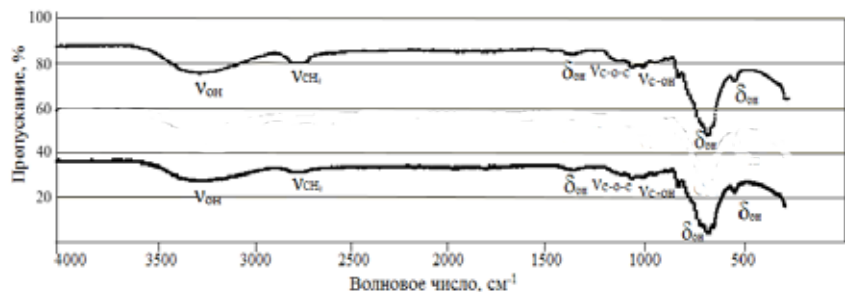


Рис. 3. ИК-спектры: 1 — ГЦ волокно; 2 — ГЦ волокно + Duropon OS 3151 (5%)

Спектральная картина исследуемых образцов волокон характеризуется наличием пиков, которые соответствуют валентным колебаниям групп: — OH (3400 см^{-1}), — CH₂ (2900 см^{-1}), C-O-C и C-OH ($1160\text{--}895\text{ см}^{-1}$) и деформационным колебаниям групп: — OH (1370 см^{-1} ; $660\text{--}555\text{ см}^{-1}$).

Для оценки влияния аппретированных ГЦ волокон на процесс отверждения эпоксидной смолы были изучены кинетические особенности отверждения эпоксидного связующего в присутствии модифицированного ГЦ волокна (рис. 4, табл. 1).

Изучение кинетических особенностей отверждения эпоксидного связующего в присутствии ГЦ волокон показывает активное влияние немодифицированного (кривая 2) и модифицированного ГЦ волокна (кривая 3) на процесс отверждения эпоксидного связующего (кривая 1). При этом время гелеобразования сокращается в 2–2,2 раза; время отверждения — в 1,4 раза; максимальная температура отверждения снижается на $68\text{--}76^\circ\text{C}$ с одновременным повышением степени отверждения до 96–98%.

На основе модифицированных Duropon OS 3151 ГЦ волокон были получены эпоксидные композиционные материалы, эксплуатационные свойства которых представлены в таблице 2.

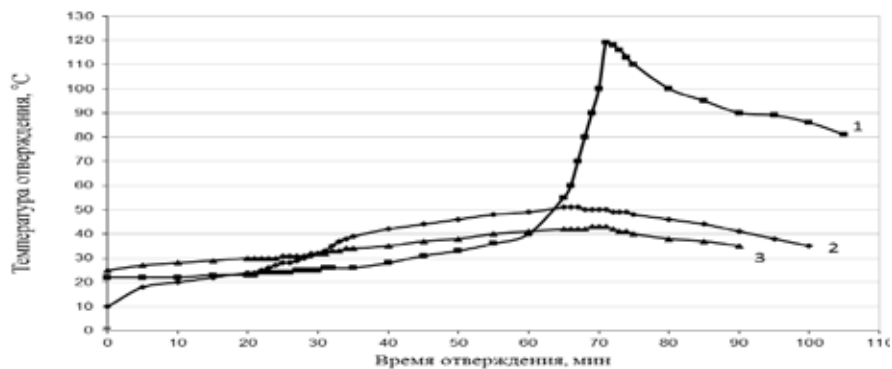


Рис. 4. Кинетические кривые отверждения: 1-незаполненная смола ЭД-20; 2-ЭД-20+ГЦ волокно; 3-ЭД-20+ГЦ волокно+Duron OS 3151 (5%)

Таблица 1

Параметры отверждения эпоксидных композитов на основе
модифицированного ГЦ волокна

Состав материала	Время геле- образования, мин	Время от- верждения, мин	Максимальная температура от- верждения, °С	Степень отвер- ждения, %
ЭД-20	60	71	119	93
ЭД-20+ГЦ	30	68	51	95
ЭД-20+ГЦ+Duron OS 3151	33	70	43	97

Из приведённых данных видно, что армирование эпоксидной матрицы модифицированным ГЦ волокном значительно повышает свойства композита. Так, сравнение образцов, модифицированных 5% раствором + Duron OS 3151 (5%), с образцами эпоксипластов на основе немодифицированного ГЦ волокна показывает увеличение разрушающего напряжения при растяжении на 20% и разрушающего напряжения при изгибе на 11%.

Таким образом, исследуемые модифицированные ГЦ волокна повышают эксплуатационные свойства эпоксидного композита. Полученные экспери-

Таблица 2
Эксплуатационные свойства композитов на основе модифицированного ГЦ
волокна

Вид наполнителя	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа
ЭД-20 ненаполненная	20	70
ГЦ волокно	81	205
ГЦ волокно + Dugon OS 3151 (5%)	97	227

ментальные данные свидетельствуют о перспективности использования Dugon OS 3151 для обработки ГЦ волокон, применяемые в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах.

Литература:

1. Перепёлкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. — СПб.: Научные основы и технологии. — Санкт-Петербург, 2009. — с. 379.

Научное издание

СОВРЕМЕННАЯ ХИМИЯ: УСПЕХИ И ДОСТИЖЕНИЯ

Международная научная конференция

г. Санкт-Петербург, июль 2015 г.

Материалы печатаются в авторской редакции

Дизайн обложки: *Е.А. Шишков*

Верстка: *П.Я. Бурьянов*

Подписано в печать 24.07.2015. Формат 60х90 ¹/₁₆.

Гарнитура «Литературная». Бумага офсетная.

Усл. печ. л. 3,90. Уч. -изд. л. 2,76. Тираж 300 экз.

Отпечатано в типографии Издательства «Молодой ученый»
420029, г. Казань, ул. Академика Кирпичникова, 26