

6. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В. Новые эфирамины кислот Р(III) на основе 2-амино-4-фенилтиазола// Журнал общей химии. – 2005.- Т. 75. - № 12. – С. 2065.
7. Салькеева Л.К., Нурмаганбетова М.Т., Минаева Е.В., Шибаетова А.К. Развитие школы химии фосфорорганических соединений в КарГУ имени академика Е.А.Букетова 2011.- № 4(64), с.45-49
8. Л.К. Салькеева, П. Войтичек, Е.К. Тайшибекова, А.А. Жортарова, А.К. Шибаетова, Л.М.сугралина, А.А. Муратбекова Необычное фосфорилирование 2-амино-4-фенилтиазола эфираминами фосфористой кислоты//ЖОХ, 2014, Т. 84, №12. С. 2065.

Дремалин А.А., Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, магистрант гр. МХТНВ-22;

Дик А.В., Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, студент гр. ХТНВ-42;

Батков П.А., Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, студент гр. ХЕ-42;

Герасимова М.С., Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, химический факультет, студентка гр. ХО-42

(Научный руководитель – к.х.н., доцент Фомин В.Н.)

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЗАВИСИМОСТИ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ, РТУТИ И МЕДИ ПРИ $\text{pH} \approx 1$

В последние десятилетия значительный интерес исследователей вызывают многоэлементные купраты. Ртутьсодержащие соединения этой химической группы зачастую обладают сверхпроводниковыми свойствами. Особое внимание исследователей направлено на системы типа Hg-Ca-Ba-Cu[1], обладающие характерно-высокими значениями критической температуры. Для получения вышеупомянутых систем нередко используется высокотемпературный синтез в твердой фазе. Совместное осаждение малорастворимых соединений используется при получении шихты для твердофазного синтеза смешанных оксидов. При этом неполное осаждение, которое возможно при взаимодействии веществ, может привести к количественному различию веществ исходных растворов и веществ в образовавшихся осадках. Такое явление усложняет процесс получения шихты с заданно установленным составом.

Большинство металлов обладают способностью образовывать малорастворимые соли, реагируя со щавелевой кислотой [2]. Для поддержания pH реакционной смеси в определенном интервале наиболее удобно использовать раствор аммиака. Попутно образующиеся при термической обработке продукты термического разложения оксалатов и солей аммония являются газами и легко удаляются из шихты. Учитывая, что на растворимость оксалатов влияет ряд факторов, которые учитывать совместно довольно сложно, основной целью данной серии опытов являлось получение математической модели, связывающей параметры реакционной смеси с составом образующегося осадка при помощи метода вероятностно-детерминированного планирования эксперимента (ВДПЭ) [3].

Для построения математической модели использовали пятиуровневый шестифакторный план. Факторами при этом являлись концентрация исходного раствора Cu^{2+} (X_1), молярные соотношения катионов $\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ (X_2), $\text{Cu}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ (X_3), $\text{Cu}^{2+}/\text{Hg}^{2+}$ (X_4) в реакционной смеси, концентрация щавелевой кислоты C_{Oxal} (X_5). Позицию 6-го фактора оставляли вакантной. Концентрация меди была постоянной и составляла 1М. Для осаждения применяли 0,45М раствор щавелевой кислоты, взятый с пятипроцентным избытком. Объем вводимого в реакцию раствора аммиака (1:100) варьировался в широких пределах, при этом общий объем реакционной смеси был равен 100 мл. Реакционную смесь перемешивали в течении 3-х часов и выдерживали в течении суток при комнатной температуре для завершения процесса образования осадка. Остаточная концентрация катионов в растворах определялась с использованием фотометрического и комплексонометрического методов анализа. В табл. 1 приводится план эксперимента и некоторые его результаты.

Таблица 1 - План и результаты эксперимента

№	X1	X2	X3	X4	X5	C _{Ca}	C _{Hg}	C _{Cu}	C _{Ba}
1	0.02	3	0.75	3	1	0.001333	0.000297	0.0123	0.0073
2	0.02	2	1	2	1.02	0.002125	0.000544	0.0183	0.008875
3	0.02	1.5	1.5	1.5	1.04	0.0007	0.00025	0.01	0.01
4	0.02	1	2	1	1.06	0.0045	0.001745	0.0146	0.003675
5	0.02	0.75	3	0.75	1.1	0.0006	0.001781	0.0092	0.00215
6	0.025	3	1	1.5	1.06	0.00055	0.001449	0.0083	0.01219
7	0.025	2	1.5	1	1.1	0.0007	0.004387	0.0068	0.008933
8	0.025	1.5	2	0.75	1	0.0025	0.004598	0.0068	0.00503
9	0.025	1	3	3	1.02	0.001275	0.000972	0.0107	0.00386
10	0.025	0.75	0.75	2	1.04	0.00025	0.001196	0.0133	0.017617
11	0.03	3	1.5	0.75	1.02	0.000989	0.00201	0.0069	0.001102
12	0.03	2	2	3	1.04	0.00044	0.005007	0.0076	0.006
13	0.03	1.5	3	2	1.06	0.0008883	0.001093	0.0093	0.004217
14	0.03	1	0.75	1.5	1.1	0.0008	0.001811	0.0065	0.0137
15	0.03	0.75	1	1	1	0.0016	0.001702	0.0115	0.0161
16	0.035	3	2	2	1.1	0.00415	0.0101017	0.009	0.007617
17	0.035	2	3	1.5	1	0.002	0.0024	0.014	0.01
18	0.035	1.5	0.75	1	1.02	0.005625	0.005184	0.01	0.023375
19	0.035	1	1	0.75	1.04	0.0061	0.0125962	0.0101	0.026475
20	0.035	0.75	1.5	3	1.06	0.000733	0.002366	0.0079	0.010567
21	0.04	3	3	1	1.04	0.004983	0.006233	0.005	0.00825
22	0.04	2	0.75	0.75	1.06	0.002	0.006076	0.013	0.02405
23	0.04	1.5	1	3	1.1	0.000717	0.002288	0.0087	0.017967
24	0.04	1	1.5	2	1	0.00195	0.001968	0.0068	0.012233
25	0.04	0.75	2	1.5	1.02	0.0018	0.002728	0.0056	0.007733

По принятой в рамках ВДПЭ методике были получены частные зависимости выхода осадка, а также остаточных содержаний меди и ртути в реакционной смеси от рассматриваемых факторов. Частные зависимости были обобщены в виде уравнений Протодьяконова. Качество полученных математических моделей оценивали по коэффициенту нелинейной множественной корреляции R и его значимости t_R .

Как выяснилось, остаточная концентрация меди C_{Cu} незначительно убывает в зависимости от соотношения катионов Cu^{2+}/Ba^{2+} и содержания оксалата в реакционной смеси:

$$C_{Cu} = (2.124 \cdot 10^{-7} e^{66.81X_1} X_1^{-2.463} + 0.009719X_2^{-0.02979} + 0.005712e^{0.5555X_3} X_3^{-1.047} + \frac{1}{108 - 2.437X_4} + (0.01058 - 0.02105LnX_5)) - 0.03875$$

$$R=0.4698 \quad t_R=2.6278$$

Остаточное содержание бария в реакционной смеси уменьшается от соотношения катионов Cu^{2+}/Ca^{2+} и Cu^{2+}/Ba^{2+} и значительно увеличивается при увеличении концентрации меди. Данный процесс можно описать следующей формулой:

$$C_{Ba} = (0.00213e^{44.38X_1} + 0.02548e^{-0.769X_2} X_2^{0.967} + (-0.0001155 + \frac{0.01387}{X_3}) + 0.01052e^{0.06921X_4} X_4^{-0.3173} + (0.0101 + 0.009908LnX_5)) - 0.04208$$

$$R=0.7871, t_R=9.0174$$

По всей видимости, оксалат бария при осаждении практически не захватывает катионы ртути из раствора.

Уменьшение остаточной концентрации кальция зависит от количества оксалата и соотношения катионов Cu^{2+}/Hg^{2+} в реакционной смеси. Зависимость от остальных факторов в данном случае является незначительной.

$$C_{Ca} = (\frac{1}{1143 - 16440X_1} + \frac{1}{787 - 124.9X_2} + \frac{1}{598.8 - 17.28X_3} + (0.002512 - 0.001393LnX_4) + (0.00232 - 0.007986LnX_5)) - 0.007888$$

$$R=0.2678 \quad t_R=1.2575$$

Яркая зависимость остаточной концентрации ртути зависит от концентраций меди и оксалата в реакционных смесях. При этом содержание ртути возрастает. Уменьшение C_{Hg} наблюдается при изменении соотношения катионов Cu^{2+}/Hg^{2+} . Общее уравнение данных зависимостей имеет вид:

$$C_{Hg} = \frac{7388000000000e^{-240.7X_1} X_1^{9.374} \frac{1}{517.1-29.41X_2} \frac{1}{553.8-44.66X_3} * 0.0008678e^{1.163X_4} X_4^{-2.648} (0.001553+0.01616LnX_5)}{2.209 * 10^{-11}}$$

$$R=0.6286 \quad t_R=4.53$$

Резюмируя вышеизложенное можно заключить, что степень осаждения оксалатов зависит не только от исходной концентрации растворов выбранных металлов, но и от ионной силы суммарного состава твердой смеси. Полученные эмпирические формулы можно использовать для получения осадка с необходимым молярным соотношением металлов.

Литература:

1. Cantoni M., Schilling A., etc. Characterisation of superconducting Hg-Ba-Ca-Cu-oxides: Structural and physical aspects // Physica C: Superconductivity V. 215, I. 1–2, P.11–18, 1993.
2. Abboudi M., Messali M., etc. Synthesis of CuO, La₂O₃, and La₂CuO₄ by the Thermal-Decomposition of Oxalates Precursors Using a New Method// Synthesis and reactivity in inorganic metal-organic and nano-metal chemistry, V. 41, I. 6, P.683-688, 2011.
3. Беляев С.В., Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента. В сб. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана. Состояние. Проблемы. Решения. Алматы. 2008. т.9 Информационные технологии в минерально-сырьевом комплексе. Глава 8. –С.599-633.

Елемесова А.Н., Карагандинский государственный университет имени академика Е.А.Букетова, биолого-географический факультет, студентка гр. ЭК-42
(Научный руководитель – PhD, доцент **Зейниденов А.К.**)

ВЛИЯНИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКОЙ СРЕДЫ НА ДЕГРАДАЦИЮ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ

Благодаря уникальным свойствам наночастицы (НЧ) никеля в ближайшее время найдут применение практически во всех отраслях промышленности. НЧ никеля и его соединений используются в производстве моторных масел и присадок, перспективны для создания магнитных жидкостей, систем записи хранения информации, постоянных магнитов, адресной доставки лекарств, нанодиагностики и магниторезонансной томографии [1,2]. Поэтому интерес в производстве наночастиц никеля постоянно растет. В то же время имеются данные о генотоксичности и канцерогенности никель содержащих материалов. Международное агентство по изучению рака классифицировало никелевые соединения по первой группе, они канцерогенны для человека, а металлический никель классифицируется по группе 2В: вероятно канцерогенные для человека. Поэтому в связи с ростом потребления и объемов производства наночастицы никеля рассматриваются как потенциально высокотоксичные соединения для окружающей среды и человека [3].

В процессе производства, применения и диагностики нанопорошков никеля при отсутствии индивидуальных средств защиты органов дыхания НЧ никеля могут проникать в организм персонала респираторно или через рот. С учетом повышенной реакционной способности металлических наночастиц в биологических жидкостях можно прогнозировать высокую растворимость никелевых наноматериалов в организме человека [4,5]. При этом степень растворения никелевых порошков обуславливает степень накопления никелевых продуктов в организме человека. Таким образом, в настоящее время отсутствуют данные о реакционной способности металлического никеля при его взаимодействии с физиологическими жидкостями, что не позволяет оценить степень накопления никелевых продуктов в респираторном тракте и других областях возможного накопления токсиканта.

Целью настоящей работы являлось определение степени растворения наноразмерных и ультрадисперсных частиц никеля в физиологических растворах, моделирующих среду респираторного тракта и слюны.

Наночастицы никеля были получены методом электровзрыва в водном растворе [6]. Форма и размер НЧ никеля определялась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN Mira 3.