

ПЕРМСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

# СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ

Сборник материалов  
IX молодежной школы-конференции



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

## **СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ**

Сборник материалов IX молодежной школы-конференции



Пермь 2022

УДК 54  
ББК 24  
С568

**Современные аспекты химии [Электронный ресурс]** : сборник материалов IX молодежной школы-конференции / отв. за вып. Д. И. Антонов, Н. А. Ожегов ; Пермский государственный национальный исследовательский университет. – Электронные данные. – Пермь, 2022. – 6,49 Мб ; 114 с. – Режим доступа: [www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/sovr\\_aspekty\\_himii-2022.pdf](http://www.psu.ru/files/docs/science/books/sborniki/sovr_aspekty_himii-2022.pdf). – Заглавие с экрана.

ISBN 978-5-7944-3863-5

В сборнике представлены материалы молодежной школы-конференции, проводившейся с 2 по 4 июня 2022 года. Тематика сборника охватывает широкий спектр актуальных исследований в области аналитической, неорганической, органической химии, химической технологии и фармации.

Издание предназначено для студентов, аспирантов, преподавателей и научных работников химических специальностей вузов.

**УДК 54  
ББК 24**

*Издается по решению оргкомитета  
IX молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии»*

Рецензенты:

**Люст Елена Николаевна**, канд. фарм. наук, доцент, доцент каф. токсикологической химии Пермской государственной фармацевтической академии Минздрава России;

**Бердюгин Семен Николаевич**, канд. хим. наук, научный сотрудник Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН.

ISBN 978-5-7944-3863-5

© ПГНИУ, 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>ELECTRON MICROSCOPY OF SALVIA DIVINORUM LEAVES</i> <b>Petr S. Mashchenko</b> .....	5
<i>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-БЕНЗОИЛ-1Н-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ</i> <i>С ГИДРАЗИНОМ И ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ</i> <b>Антонов Д.И., Дмитриев М.В., Масливец А.Н.</b> .....	10
<i>СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИДА</i> <i>2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ С n-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ</i> <b>Галкин Д.С., Ельчищева Ю.Б., Ваулина В.Н., Мулюкова А.Б., Чеканова Л.Г.</b> .....	14
<i>ЭКСТРАКЦИЯ МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТОРИЯ (IV) И СКАНДИЯ (III)</i> <i>ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ</i> <i>АНТИПИРИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА</i> <b>Дегтев М.И., Юминова А.А., Кнутов Д.С., Максимов А.С.</b> .....	19
<i>AB INITIO РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ MoWS-СИСТЕМ,</i> <i>В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЛОКАЛИЗАЦИИ И СООТНОШЕНИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ</i> <b>Дубинин В.А.</b> .....	22
<i>КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИОНОВ МОЛИБДЕНА (VI)</i> <i>НА КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ДИМЕТИЛГИДРАЗИДАМИ</i> <i>КИСЛОТ VERSATIC</i> <b>Заболотных С.А., Батуева Т.Д., Чеканова Л.Г.</b> .....	27
<i>ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕАГЕНТА «ФМ-1»</i> <i>С ИОНАМИ ТЕРБИЯ (III)</i> <b>Иванова А.М., Юминова А.А., Чеканова Л.Г.</b> .....	32
<i>ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ</i> <i>ЛИСТЬЕВ CIRSIUM HETEROPHYLLUM</i> <b>Иванова Е.М., Касьянов З.В., Непогодина Е.А.</b> .....	37
<i>ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРОВ СЕРИИ СОЛИНГ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ</i> <b>Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б.</b> .....	41
<i>ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ</i> <i>ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЫ, АРМИРОВАННОЙ</i> <i>ВТОРИЧНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ И ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА</i> <b>Корнилицина Е.В., Лебедева Е.А., Астафьева С.А., Малкин А.И., Князев Н.С.</b> .....	44
<i>ДОКЛИНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ,</i> <i>ОБЛАДАЮЩИХ ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКИМ ДЕЙСТВИЕМ</i> <b>Котегов В.П.</b> .....	48
<i>УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПРОВОЛОК</i> <i>С ЧЕРЕДУЮЩИМИСЯ СЛОЯМИ МЕДИ И СПЛАВА НИКЕЛЬ-МЕДЬ</i> <b>Кругликов С.С., Барботина Н.Н., Понамарева Т.Н.</b> .....	52
<i>ОЦЕНКА РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ</i> <i>НЫТВЕНСКОГО РАЙОНА ПЕРМСКОГО КРАЯ</i> <b>Кузьменко Е.Н., Касьянов З.В., Непогодина Е.А.</b> .....	56
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ</i> <i>N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'-(n-ТОЗИЛ)ГИДРАЗИНА</i> <i>С ИОНАМИ Cu(II) и Co(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ</i> <b>Лахтина Н.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.</b> .....	60

<i>ЭКСТРАКЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ (VII) И ХРОМА(VI) В СИСТЕМЕ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ</i> <i>Лесникова Д.А., Юминова А.А.</i> .....	63
<i>ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАМИКРОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ</i> <i>Лузанова В.Д., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.</i> .....	68
<i>ЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА (II) И ИНДИЯ (III) ИЗ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ АНТИПИРИН – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ (АЗОТНАЯ) КИСЛОТА – ВОДА</i> <i>Лобанова А.А., Дегтев М.И., Кнутов Д.С., Медведев А.П.</i> .....	72
<i>ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЦИРКОНИЛ-ИОНОВ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ПРОПИЛДИАНТИПИРИЛМЕТАН – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА</i> <i>Мельникова К.С., Дегтев М.И., Кнутов Д.С.</i> .....	75
<i>ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 2-(4-МЕТИЛ-5-СУЛЬФАНИЛ-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)-1-(4-ФЕНИЛ- 1Н-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ) ЭТАН-1-ОНОМ В СРЕДЕ 5М СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ</i> <i>Плотникова М.Д., Шитоева А.Д.</i> .....	79
<i>ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТЕТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ЛЕЗВИЙ НОЖНИЦ СТЕКЛОФОРМУЮЩИХ МАШИН</i> <i>Пономарев Д.А., Красновских М.П., Щербань М.Г.</i> .....	83
<i>ВЛИЯНИЕ ТИОМОЧЕВИНЫ НА СВОЙСТВА Au-ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА</i> <i>Попова А.М., Петухов И.В., Ходырева Ю.Ю.</i> .....	88
<i>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> <i>Сайфуллина Е.С., Шавкунов С.П.</i> .....	93
<i>ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ НА ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ ДИФФУЗИИ ТИТАНА В КРИСТАЛЛ НИОБАТА ЛИТИЯ</i> <i>Семенихина И.С., Минкин А.М.</i> .....	96
<i>КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-БЕНЗОИЛ-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ</i> <i>Созинова О.М., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.</i> .....	100
<i>ДВУХСТАДИЙНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НАНОСТРУКТУРАМИ БЕМИТА</i> <i>Трухинов Д.К., Лебедева Е.А., Астафьева С.А.</i> .....	103
<i>ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ N-(БЕНЗОИЛ)-N'- (ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Co(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ</i> <i>Уланова С.И., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.</i> .....	106
<i>ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ГАЛЛИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИХЛОРБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – АНТИПИРИН – ВОДА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ</i> <i>Чеховская А.В., Аликина Е.Н.</i> .....	110

## ELECTRON MICROSCOPY OF *SALVIA DIVINORUM* LEAVES

*Petr S. Mashchenko*

Perm State University, Perm, Russia  
Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, Russia

The preparation of fresh leaves of *Salvia divinorum*, a plant containing a narcotic drug - salvinorin A, has been studied by electron microscopy. Diagnostic features of the plant are identified: the diacytic type of the stomatal apparatus; essential oil glandules formed by 4 secretory cells located radially; capitate hairs with a unicellular pedicle and a unicellular head, evenly distributed over the upper and lower surface of the leaf blade; multicellular simple hairs with a warty cuticle, with thin walls along the veins on the upper side of the leaf and also on the surface of the underside of the leaf blade.

**Key words:** *Salvia divinorum*, electron microscopy, diagnostic features

## ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ЛИСТЬЕВ *SALVIA DIVINORUM*

*Мащенко П.С.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия  
Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь, Россия

Методом электронной микроскопии исследованы препараты свежих листьев *Salvia divinorum*, растения, содержащего наркотическое средство – сальвинорин А. Выделены диагностические признаки растения: диацитный тип устьичного аппарата; эфиромасличные железки, образованные 4 выделительными клетками, расположенными радиально; головчатые волоски с одноклеточной ножкой и одноклеточной головкой, равномерно распределенные по верхней и нижней поверхности листовой пластинки; многоклеточные простые волоски с бородавчатой кутикулой, с тонкими стенками расположенные вдоль жилок на верхней стороне листа, а также на поверхности нижней стороны листовой пластинки.

**Ключевые слова:** *Salvia divinorum*, шалфей предсказателей, электронная микроскопия, диагностические признаки

*Salvia divinorum* (Lamiaceae) is a plant with strong psychoactive properties. It is endemic to a relatively small region in the mountains of the northeast of the Mexican state of Oaxaca. The Mazatec Indians, who inhabit this area, cultivate this plant and use its leaves for medical or spiritual purposes. Mazatec shamans use *Salvia divinorum* for the treatment of headaches, diarrhea, rheumatism and anemia, as well as in traditional spiritual ceremonies to find out the cause of a disease and for prediction. It is also used to treat a semi-mystical disease *panzon de barrego*, or swollen belly, which is caused by a curse by local beliefs, however it has its own symptoms and probably has a completely scientific medical explanation [1-4].

The Western world first became acquainted with *Salvia divinorum* in 1962, when it was classified by Karl Eipling and Carlos Jativa, the described samples were collected by Albert Hoffman and Gordon Wasson. Because of the unpretentiousness of growing, *Salvia divinorum* have spread widely around the world. In nature, the plant has the characteristics of growth: low fertility and survival of seeds, the main path of reproduction - cuttings. The absolute majority of all plants outside the natural arial of growth are clones of the samples brought from Mexico by Hoffman, Wasson and Daniel Siebert [5].

*Salvia divinorum* became known as a component of the “first generation” of smoking mixtures in Russia. Since 2010 the turnover of this plant, as well as its main active ingredient diterpenoid salvinorin A is limited in Russia. At the moment, *Salvia divinorum* is included in the List of plants containing narcotic drugs or psychotropic substances or their precursors and subject to control in the Russian Federation [6]. Thus, a detailed study of the diagnostic features of *Salvia divinorum* is promising and necessary for law enforcement work. Modern method of electron microscopy allows to study in detail the structure of various plant tissues and to distinguish its diagnostic characteristics.

Fresh leaves of the *Salvia divinorum* picked just before the analysis were used.

The object was analyzed using a high-resolution (3-10 nm, the maximum magnification of 300,000 ×) scanning electron microscope “S-3400N” of the Japanese firm “HITACHI”.

At studying the microscopic preparation from the surface of the leaf, it was established that the lower surface of the leaf blade is densely covered with simple multicellular hairs with a warty cuticle (Fig. 1).

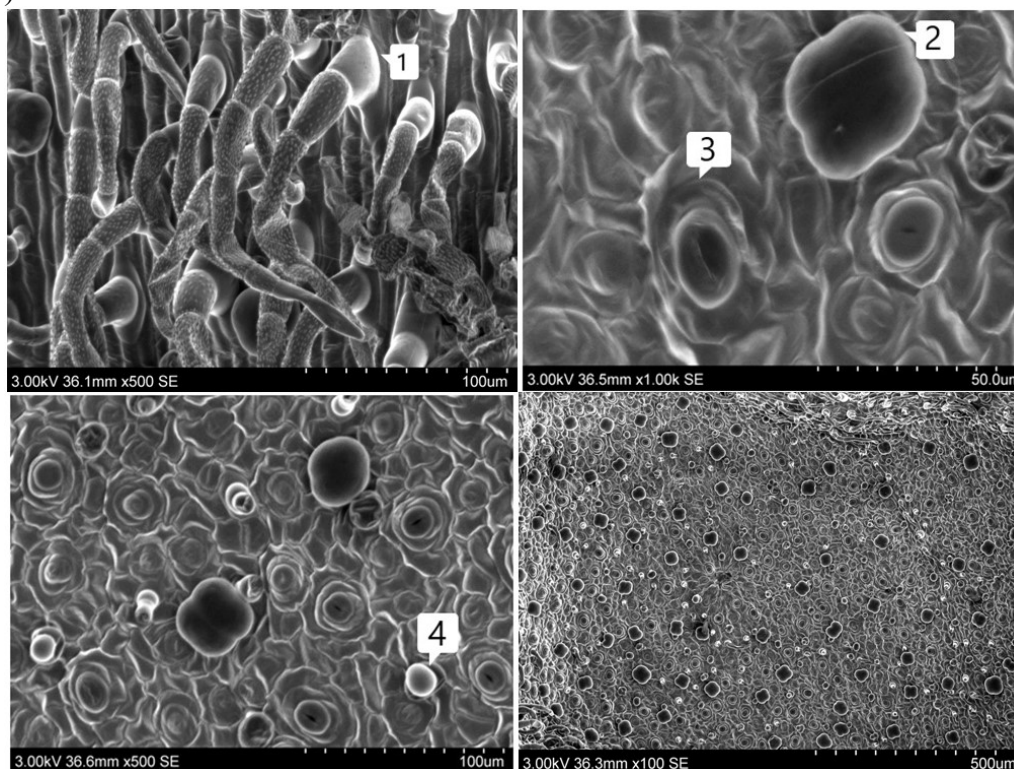
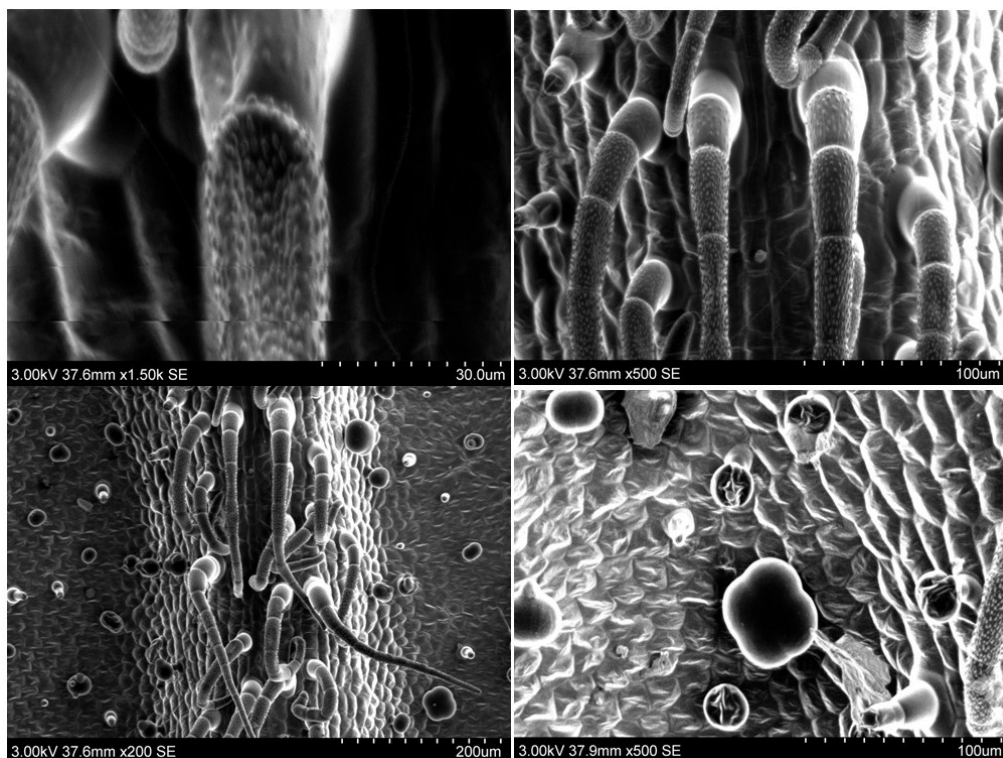


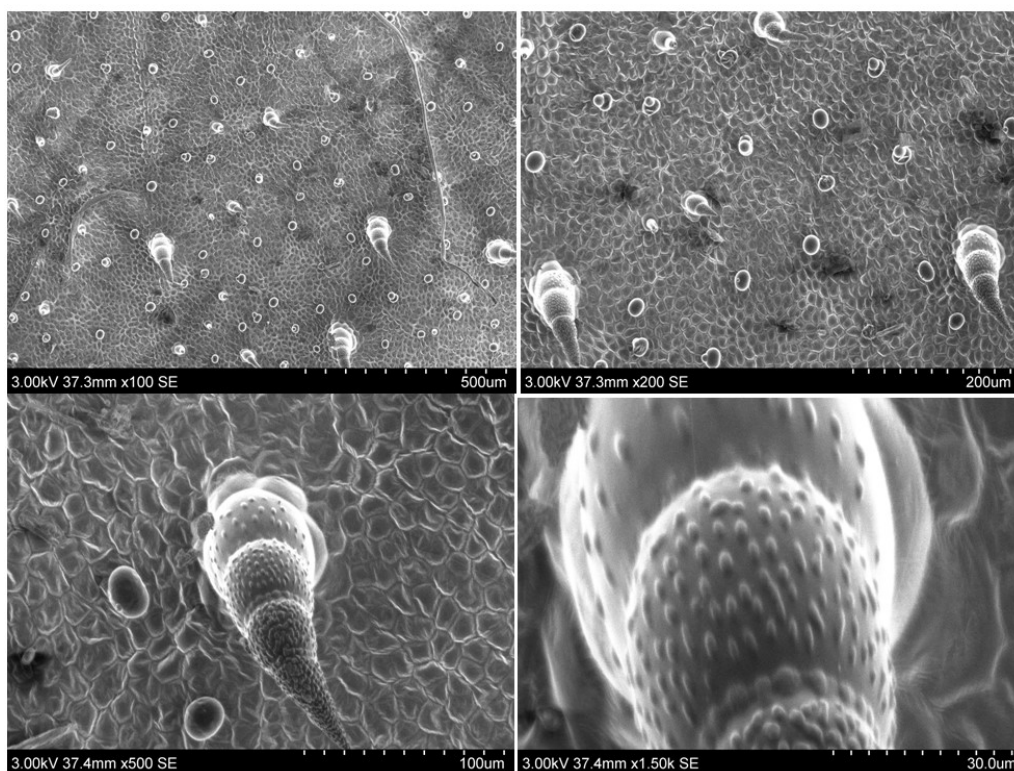
Fig. 1. Photos of underside of the leaf of *Salvia divinorum* (1 - simple multicellular hairs; 2 - glandule; 3 - stoma; 4 - capitate hair)

Epidermal cells with weakly sinuous or sinuous walls are visible. There are stomas consisting of two closing and two peristomatic cells on the underside of the leaf blade. The peristomatic cells are located perpendicular to the stomatal gap (diacite type), it is a typical feature of the Lamiaceae. The stomas are located on both sides of the leaf, however there are more of them on the underside of the leaf. There are essential oil glandules and capitate hairs which placed from the excretory formations on the underside of the leaf blade. The capitate hairs consist of a large globular head and a unicellular pedicle. The glandules are formed by 4 excretory cells located radially (a typical feature of the Lamiaceae family). Capitate hairs and glandules occurs in large quantities on the underside of the leaf.



*Fig. 2. The upper part of the Salvia divinorum leaf*

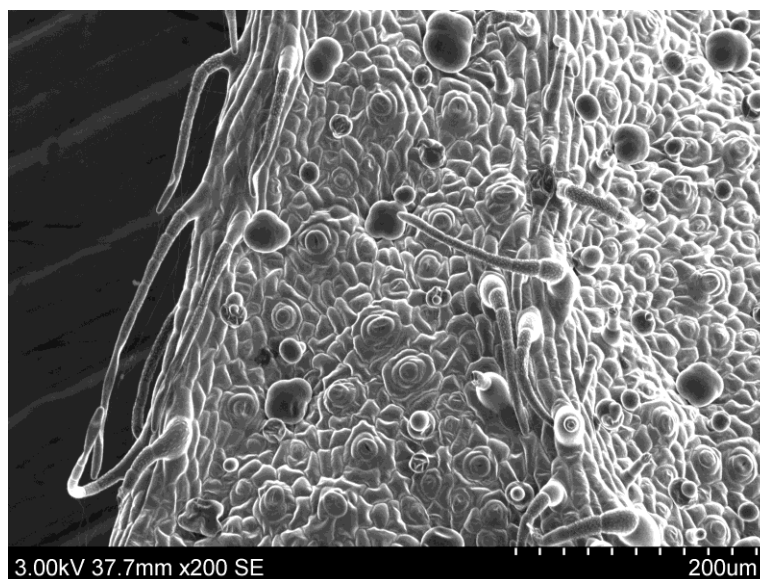
There are epidermal cells with straight and slightly sinuous walls on the upper part of the leaf blade (Fig. 2). There are stomata, located less frequently than on the underside of the leaf. Multicellular simple hairs with thin walls are located along the veins of the leaf. The surface of the hairs is warty. Over the entire area of the upper part of the leaf blade, there are head hairs and essential oil glands, consisting of 4 excretory cells.



*Fig. 3. Thick-walled hairs of the top of the Salvia divinorum leaf*



On the upper side of the leaf blade there are caterpillar, multicellular hairs with thick walls, an enlarged base and a narrow terminal cell (Fig. 3). Hairs have a warty cuticle. Hairs are evenly distributed over the surface of the leaf blade.



*Fig. 4. Edge of leaf blade of Salvia divinorum*

At the edge of the leaf blade, multicellular simple hairs with thin walls are visible (Fig. 4).

The main features of the leaves of *Salvia divinorum* are: the diacyte type of the stomatal apparatus; essential oil glands formed by 4 secretory cells located radially; head hairs with a unicellular pedicle and a unicellular head, evenly distributed over the upper and lower surface of the leaf blade; multicellular simple hairs with a warty cuticle, with thin walls along the veins on the upper side of the leaf and also on the surface of the underside of the leaf blade.

The main diagnostic anatomical feature of the leaves of *Salvia divinorum* is the presence on the upper side of the leaf of simple, caterpillar hairs with a warty cuticle, a wide base and narrow terminal cells.

The characteristics obtained as a result of the research can be used by law enforcement bodies (MIA) when conducting expert examinations.

The method of electron microscopy is not often used to obtain 2D and 3D images of plant tissues. This is due to factors such as the high cost of instruments, the analysis under conditions of deep vacuum, etc. However, this method can be the next milestone in the study of diagnostic features of plants due to a larger increase and greater resolution in comparison with optical microscopy. In turn, a more detailed study of plants whose turnover is limited leads to the development of expert methods and, as a result, to a reduction in problems in expert practice on the study of plant samples.

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.*

#### **Bibliographic list**

1. Grundmann O. et al. *Salvia divinorum* and salvinin A: an update on pharmacology and analytical methodology // *Planta Medica*. – 2007. – Т. 73. – №. 10. – С. 1039-1046.
2. Hanes K. R. *Salvia divinorum*: clinical and research potential // *MAPS Bull.* – 2003. – Т. 13. – С. 18-20.
3. John T. F., French L. G., Erlichman J. S. The antinociceptive effect of salvinin A in mice // *European journal of pharmacology*. – 2006. – Т. 545. – №. 2-3. – С. 129-133.
4. Prisinzano T. E. Psychopharmacology of the hallucinogenic sage *Salvia divinorum* // *Life sciences*. – 2005. – Т. 78. – №. 5. – С. 527-531.

5. Siebert D. J. *Salvia divinorum* and salvinorin A: new pharmacologic findings // *Journal of ethnopharmacology*. – 1994. – Т. 43. – №. 1. – С. 53-56.
6. On approval of the list of plants containing narcotic drugs or psychotropic substances or their precursors and large and especially large-scale cultivation of plants containing narcotic drugs or psychotropic substances or their precursors for the purposes of Article 231 of the Criminal Code of the Russian Federation, as well as on the change and recognition of some acts of the Government of the Russian Federation on the turnover of plants containing narcotic drugs or psychotropic substances or their precursors: decision of the Russian Government dated 27.11.2010, № 934 (in Russian) [Об утверждении перечня растений, содержащих наркотические средства или психотропные вещества либо их прекурсоры и подлежащих контролю в РФ, крупного и особо крупного размеров культивирования растений, содержащих наркотические средства или психотропные вещества либо их прекурсоры, для целей статьи 231 Уголовного кодекса РФ, а также об изменении и признании утратившими силу некоторых актов Правительства РФ по вопросу оборота растений, содержащих наркотические средства или психотропные вещества либо их прекурсоры: постановление Правительства РФ от 27.11.2010 г. № 934]. Available at <http://www.base.garant.ru/12180870/>. Last accessed: 12 May 2022.

#### **About the authors**

Petr Sergeevich Mashchenko  
candidate of pharmaceutical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, 614990 Perm State  
Pharmaceutical Academy, 2, Polevaja, Perm,  
Russia, [petlyal1@mail.ru](mailto:petlyal1@mail.ru)

#### **Об авторах**

Мащенко Петр Сергеевич  
кандидат фармацевтических наук, доцент  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, Пермская  
государственная фармацевтическая  
академия, 614990, г. Пермь, ул. Полевая, 2,  
[petlyal1@mail.ru](mailto:petlyal1@mail.ru)

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 4-БЕНЗОИЛ-1H-ПИРРОЛ-2,3-ДИОНОВ С ГИДРАЗИНОМ И ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

*Антонов Д.И., Дмитриев М.В., Масливец А.Н.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

4,5-Диароил-1H-пиррол-2,3-дионы реагируют с тиосемикарбазидом и семикарбазидом с образованием 3,4-диароил-1H-пиразол-5-карбоксамидов. Схема описанной реакции отличается от ранее известной схемы взаимодействия 4,5-диметоксикарбонил-1H-пиррол-2,3-дионов с замещенными гидразинами и представляет собой удобный препаративный способ синтеза 1H-пиразол-5-карбоксамидов, проявляющих противомикробную активность.

**Ключевые слова:** 4-бензоил-1H-пиррол-2,3-дионы, тиосемикарбазид, гидразин, гетероциклизация, противомикробная активность.

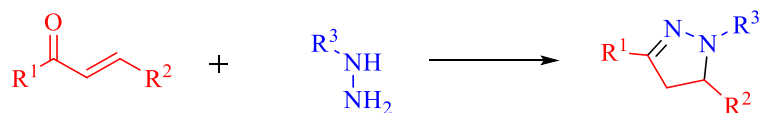
## REACTIONS OF 4-BENZOYL-1H-PYRROLE-2,3-DIONES WITH HYDRAZINE AND THIOSEMICARBAZIDE

*Dmitriy I. Antonov, Maksim V. Dmitriev, Andrey N. Maslivets*  
Perm State University, Perm, Russia

4,5-Diaroyl-1H-pyrrole-2,3-diones react with thiosemicarbazide, semicarbazide and hydrazine to form 3,4-diaroyl-1H-pyrazole-5-carboxamides. The scheme of the described reaction differs from the previously known scheme of the interaction of 4,5-dimethoxycarbonyl-1H-pyrrole-2,3-diones with substituted hydrazines and is a convenient preparative method for the synthesis of 1H-pyrazole-5-carboxamides exhibiting antimicrobial activity.

**Key words:** 4-benzoyl-1H-pyrrol-2,3-diones, thiosemicarbazide, hydrazine, heterocyclization, antimicrobial activity.

Соединения, содержащие в своей структуре пиразолин-1-карбоксамидный или тиокарбоксамидный фрагмент обладают противомикробной, противогрибковой [1-2], противораковой [3-4] и ангиогенной активностью [4]. Широко известен способ получения таких соединений по реакции халконов с семикарбазидом, тиосемикарбазидом и другими замещенными гидразинами (схема 1) [1-5].



*Схема 1: R<sup>1</sup>=Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4, 2-оксо-2H-хромен-3-карбонил;*

*R<sup>2</sup>= Ph, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Br-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me-4, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe-4, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>diCl-2,3, 2-Нафтил, COOH, COOR;*

*R<sup>3</sup>=CONH<sub>2</sub>, CSNH<sub>2</sub>, COPh, COC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-3.*

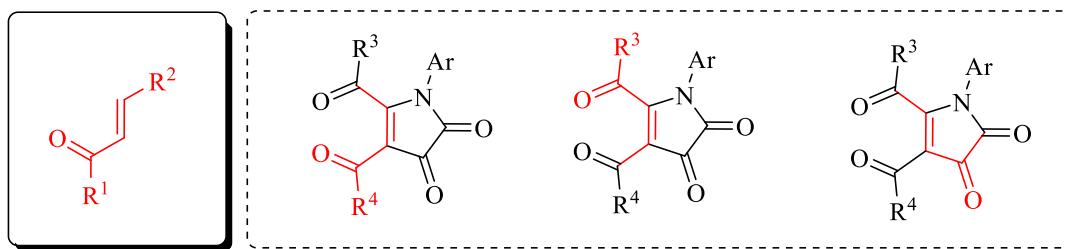


Рис. 1. Фрагмент халкона в исследуемых пирролдионах.

Исследуемые нами 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионы так же содержат структурный фрагмент халкона (рис. 1). Ранее были исследованы реакции 1*H*-пиррол-2,3-дионов с 1,2-*N,N* бинуклеофилами – алкил и арил замещенными гидразинами (Схема 2)[6]. Конечными продуктами этого взаимодействия были 1-алкил- или 1-арилпиразолы.

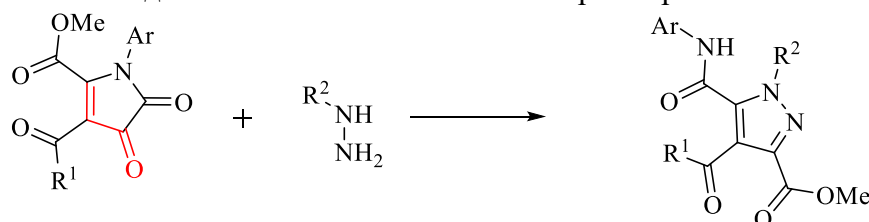


Схема 2:  $Ar = Ph, Bn, C_6H_4Me-4, C_6H_4OMe-4, C_6H_4Cl-4;$   
 $R^2 = Ph, Bn.$

В связи с вышесказанным, можно предположить, что введение в реакцию семикарбазида и тиосемикарбазида вместо гидразинов привело бы к образованию пиразол-1-(тио-)карбоксамидов аналогичных соединениям, описанным выше.

С целью подтверждения данной гипотезы нами было исследовано взаимодействие 4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов с тиосемикарбазидом и семикарбазидом. Кипячение эквимольной смеси 1-арил-4,5-диароил-1*H*-пиррол-2,3-дионов **1a-d** с тиосемикарбазидом **2a** в безводном 1,4-диоксане в течение 8-10 ч образуются замещенные 3,4-диароил-1*H*-пиразол-5-карбоксамиды **3a-d**, структура которых подтверждена РСА на примере соединения **3c**.

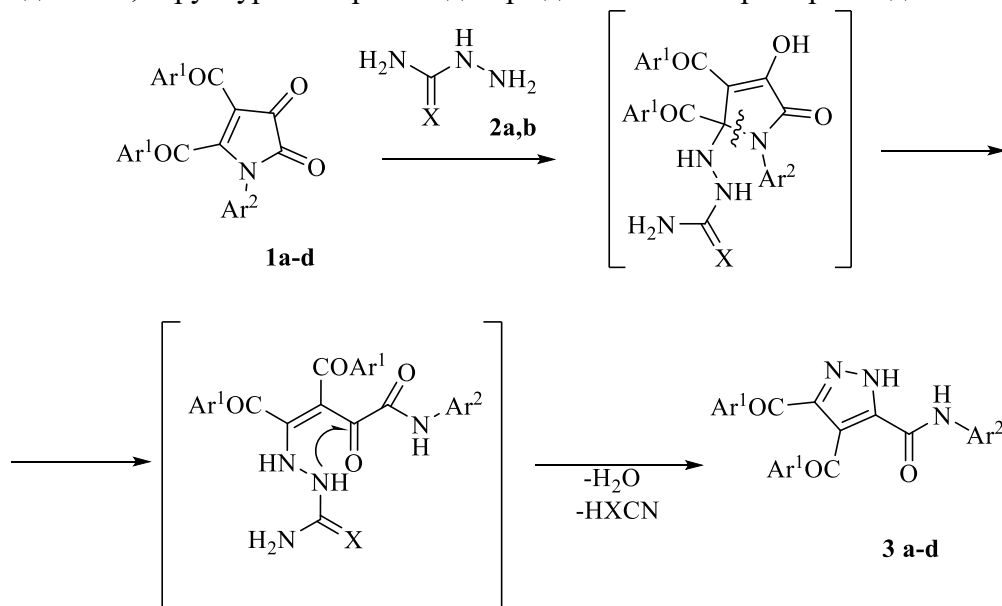


Схема 3: **1a-d, 3a-d**:  $Ar^1 = Ph, Ar^2 = Ph$  (**a**),  $Ar^1 = Ph, Ar^2 = C_6H_4Cl-4$  (**b**),  $Ar^1 = C_6H_4Me-4, Ar^2 = C_6H_4Me-4$  (**c**),  $Ar^1 = C_6H_4Me-4, Ar^2 = C_6H_4OMe-4$  (**d**).  
**2**:  $X = S$  (**a**),  $O$  (**b**);

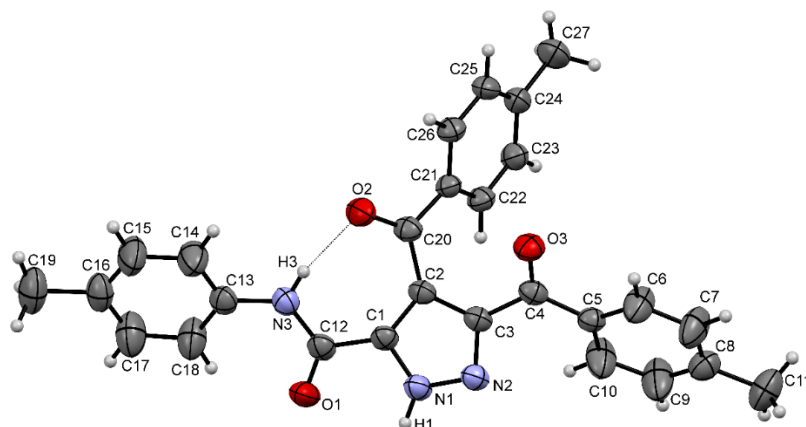


Рис. 2. Общий вид молекулы соединения **3c** по данным РСА.

Использование в данной реакции семикарбазида и гидразин-гидрата приводит к соединению с такими же спектральными характеристиками (ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), как и у вещества **3b**, что позволяет считать эти соединения идентичными.

Образование соединений **3** происходит, по-видимому, вследствие первоначального присоединения группы  $\text{NH}_2$  гидразинового фрагмента реагента к атому  $\text{C}^5$  пирролдиона, последующего раскрытия пирролдионного цикла по связи  $\text{N}^1\text{--C}^5$  и нуклеофильной атаки вторичной аминогруппой реагента атома углерода кетонной карбонильной группы 1,2-дикарбонильного фрагмента. Реакция сопровождается отщеплением карбоксамидной или тиокарбоксамидной группы, что характерно для реакций термического разложения мочевины и ее производных [7–8].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90264), Правительства Пермского края и Минобрнауки России (проект № FSNF-2020-0008).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Khan S.S., Hasan A. Synthesis of some new bioactive 1-N-acid hydrazide substituted pyrazolines // *Heterocyclic Communications*. – 2006. – V. 12. – №. 5. – P. 377-382. [doi 10.1515/HC.2006.12.5.377].
2. Khan S. S., Hasan A. Synthesis of some new bioactive 1-N-substituted 3, 5-diaryl-2-pyrazolines // *Heterocyclic Communications*. – 2007. – V. 13. – №. 2-3. – P. 131-138. [doi 10.1515/HC.2007.13.2-3.131]
3. Yang W., Hu Y., Yang Y.-S., Zhang F., Zhang Y.-B., Wang X.-L., Tang J.-F., Zhong W.-Q., Zhu H.-L. Design, modification and 3D QSAR studies of novel naphthalin-containing pyrazoline derivatives with/without thiourea skeleton as anticancer agents // *Bioorganic & medicinal chemistry*. – 2013. – V. 21. – №. 5. – P. 1050-1063. [doi 10.1016/j.bmc.2013.01.013].
4. Kumar A.D., Vivek H.K., Srinivasan B., Naveen S., Kumara K., Lokanath N.K., Byrappa K., Kumar K.A. Design, synthesis, characterization, crystal structure, Hirshfeld surface analysis, DFT calculations, anticancer, angiogenic properties of new pyrazole carboxamide derivatives // *Journal of Molecular Structure*. – 2021. – V. 1235. – P. 130271
5. Salem M.A.I., Marzouk M. I., El-Kazak A.M. Synthesis and characterization of some new coumarins with in vitro antitumor and antioxidant activity and high protective effects against DNA damage // *Molecules*. – 2016. – V. 21. – №. 2. – P. 249. [doi 10.3390/molecules21020249].
6. Силайчев П.С., Чудинова М.А., Слепухин П.А., Масливец А.Н. Пятичленные 2, 3-диоксогетероциклы LXXXII.\* Рециклизация 4,5-бис(метоксикарбонил)-1Н-пиррол-2,3-дионов под действием монозамещенных гидразинов. кристаллическая и молекулярная

структура диметил 1-бензил-5-[(4-метилфенил)карбамоил]-1H-пиразол-3,4-дикарбоксилата //Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48. – №. 1. – С. 114-117.

7. Wang D., Dong N., Hui S., Niu Y. Analysis of urea pyrolysis in 132.5–190 C //Fuel. – 2019. – V. 242. – P. 62-67. [doi 10.1016/j.fuel.2019.01.011]
8. Lewis Jr C.A., Wolfenden R. The nonenzymatic decomposition of guanidines and amidines // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – V. 136. – №. 1. – P. 130-136. [doi 10.1021/ja411927k]

### Об авторах

Антонов Дмитрий Ильич  
аспирант, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614000, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [antonovdi@psu.ru](mailto:antonovdi@psu.ru)

Дмитриев Максим Викторович  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614000,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[maxperm@yandex.ru](mailto:maxperm@yandex.ru)

Масливец Андрей Николаевич  
доктор химических наук, профессор,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614000,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [koh2@psu.ru](mailto:koh2@psu.ru)

### About the authors

Dmitriy Ilyich Antonov  
graduate student, 614000, Perm State  
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,  
[antonovdi@psu.ru](mailto:antonovdi@psu.ru)

Maksim Viktorovich Dmitriev  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614000, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, [maxperm@yandex.ru](mailto:maxperm@yandex.ru)

Andrey Nikolaevich Maslivets  
doctor of chemical sciences, professor  
associate professor, 614000, Perm State  
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,  
[koh2@psu.ru](mailto:koh2@psu.ru)

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГИДРАЗИДА 2-ЭТИЛГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ С *n*-ДИМЕТИЛАМИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДОМ

*Галкин Д.С.<sup>1</sup>, Ельчищева Ю.Б.<sup>1</sup>, Ваулина В.Н.<sup>2</sup>, Мулюкова А.Б.<sup>2</sup>, Чеканова Л.Г.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

<sup>2</sup>«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал  
ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН,  
Пермь, Россия

Для изучения адсорбции гидразида 2-этилгексановой кислоты (предлагаемого в качестве собирателя для флотационного обогащения руд цветных металлов) на поверхности сульфидных минералов, проведено спектрофотометрическое исследование реакции гидразида с *p*-диметиламинобензальдегидом с целью разработки методики определения. Определены условия проведения анализа: кислотность раствора, оптимальное время развития окраски, количество фотометрического реагента. Установлено, что закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале от  $0,4 \cdot 10^{-3}$  до  $1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Рассчитан средний молярный коэффициент поглощения. Получены изотермы адсорбции реагента на халькопирите и пирите, выполнены кинетические исследования адсорбции при температурах 293, 298 и 301 К.

**Ключевые слова:** спектрофотометрия, адсорбция, гидразиды карбоновых кислот, цветные металлы.

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF 2-ETHYLHEXANOIC ACID HYDRAZIDE WITH *p*-DIMETHYLAMINO BENZALDEHYDE

*Denis S. Galkin<sup>1</sup>, Yuliya B. Elchishcheva<sup>1</sup>, Vera N. Vaulina<sup>2</sup>, Alina B. Mulyukova<sup>2</sup>,  
Larisa G. Chekanova<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Perm State University, Perm, Russia;

<sup>2</sup>«Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences» – Branch of the Perm  
Federal Research Center Ural Branch Russian Academy of Sciences, Perm, Russia

To study the adsorption of 2-ethylhexanoic acid hydrazide (proposed as a collector for the flotation enrichment of non-ferrous metal ores) on the surface of sulfide minerals, a spectrophotometric study of the reaction of hydrazide with *p*-dimethylaminobenzaldehyde was carried out in order to develop a determination procedure. The conditions for the analysis were determined: the acidity of the solution, the optimal time for the development of color, the amount of the photometric reagent. It has been established that the Bouguer-Lambert-Beer law is fulfilled in the range from  $0.4 \cdot 10^{-3}$  to  $1.8 \cdot 10^{-3}$  mol/l. The average molar absorption coefficient was calculated. Adsorption isotherms of the reagent on chalcopyrite and pyrite were obtained, and kinetic studies of adsorption at temperatures of 293, 298, and 301 K were performed.

**Keywords:** spectrophotometry, adsorption, carboxylic acid hydrazides, non-ferrous metals.

Гидразиды относятся к бифункциональным органическим реагентам, способным реагировать с ионами цветных металлов (ЦМ) с образованием прочных внутрикомплексных соединений различного состава (в зависимости от pH среды), что позволяет использовать их как хелатообразующие лиганды в процессах концентрирования [1]. Например, некоторые гидразиды предложены в качестве собирателей для флотационного извлечения минералов и ионов цветных металлов [2]. Установлено, что наиболее перспективным является гидразид 2-

этилгексановой кислоты (Г2ЭГК), который может быть альтернативой промышленному собирателю – бутилксантогенату калия (БКК) [3, 4]. В связи с возможным использованием реагента в флотационных процессах необходимо исследование характера его взаимодействия с поверхностью флотируемых минералов. Для изучения сорбционных процессов требуется надежный способ определения Г2ЭГК, поэтому разработка методики определения реагента в растворах, является актуальной задачей.

За основу методики был взят спектрофотометрический метод, основанный на реакции гидразина с *n*-диметиламинобенальдегидом (*n*-ДМАБ) [5], так как данный метод обладает достаточной чувствительностью и доступностью применяемых реактивов. При нагревании кислого раствора гидразина с *n*-ДМАБ: альдегид конденсируется с гидразином, образуя альдазин. Последний при растворении в кислоте образует катион с хиноидной структурой. Образующийся продукт реакции имеет оранжевую окраску.

Для определения оптимальной длины волны в мерную колбу на 25,0 мл помещали 1,0 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора Г2ЭГК, добавляли 3,0 мл 2 %-го раствора *n*-ДМАБ, 4,0 мл HCl (1:1), доводили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. Регистрировали спектр поглощения образующегося продукта реакции на спектрофотометре СФ-2000 (рисунок 1). Из полученных данных следует, что максимум светопоглощения находится при  $\lambda = 391$  нм.

Определение времени развития окраски продукта реакции Г2ЭГК с *n*-ДМАБ в кислой среде проводили по той же методике. Полученные результаты представлены на рисунке 2. Окраска продукта гидролиза развивается в течение 10 минут. Оптическая плотность на протяжении 40 минут остается стабильна, далее возрастает. Поэтому оптимальное время развития окраски составляет 10 минут

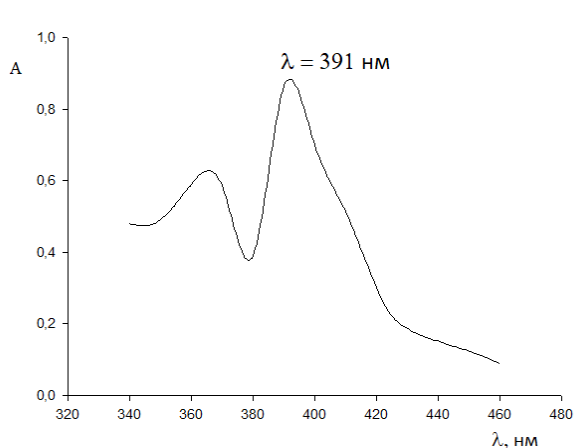


Рис. 1. Спектр поглощения продукта реакции Г2ЭГК с *n*-ДМАБ в кислой среде;  
 $C^{исх}_{Г2ЭГК} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $C^{исх}_{n-ДМАБ} = 2\%$ ;  
 $l = 1,0$  см

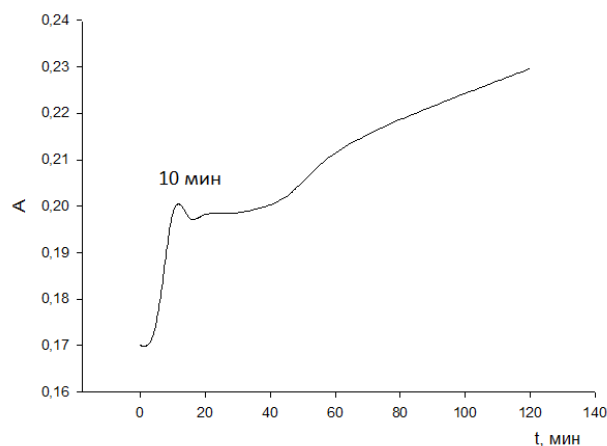


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от времени развития окраски;  
 $C^{исх}_{Г2ЭГК} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $C^{исх}_{n-ДМАБ} = 2\%$ ;  
 $l = 1,0$  см

Влияние кислотности среды на протекание реакции контролировали путем изменения кислотности реактива – *n*-ДМАБ, т.е. процентного соотношения [*n*-ДМАБ]:[HCl]. Для этого в мерные колбы на 25,0 мл вносили 1,0 мл  $1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л раствора Г-2ЭГК, добавляли 3,0 мл 2,0 % -го раствора *n*-ДМАБ и переменное количество HCl (1:1): 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл, доводили дистиллированной водой до метки, выдерживали 10 минут, перемешивали и фотометрировали на фоне холостого опыта на СФ-2000 при  $\lambda = 391$  нм и  $l = 1,0$  см. Анализ полученных результатов (таблица 1) показывает, что скорость протекания реакции резко возрастает при увеличении концентрации HCl в растворе *n*-ДМАБ и достигает своего максимального значения при объеме HCl (1:1) – 4,0 мл.



Влияние кислотности среды на полноту протекания реакции  
( $C_{Г2ЭГК} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $\lambda = 391$  нм;  $l = 1,0$  см)

Содержание HCl (1:1), мл	A
2,0	0,0355
4,0	0,1984
6,0	0,1759
8,0	0,1429
10,0	0,1164

Влияние количества *n*-ДМАБ на полноту протекания реакции с Г2ЭГК проводили по аналогичной методике (рисунок 3). Из полученных данных следует, что оптимальное количество *n*-ДМАБ – 4,0 мл.

В выбранных оптимальных условиях ( $\lambda_{\text{макс.}}$ ,  $\tau_{\text{оптим.}}$ ,  $\text{pH}_{\text{оптим.}}$ ,  $V_{\text{оптим.}}$  реагента) построен градуировочный график (рисунок 4). Закон Бугера-Ламберта-Бера выполняется в интервале концентраций от  $0,4 \cdot 10^{-3}$  до  $1,8 \cdot 10^{-3}$  моль/л. По градуировочному графику рассчитан средний молярный коэффициент светопоглощения, который составил – 270.

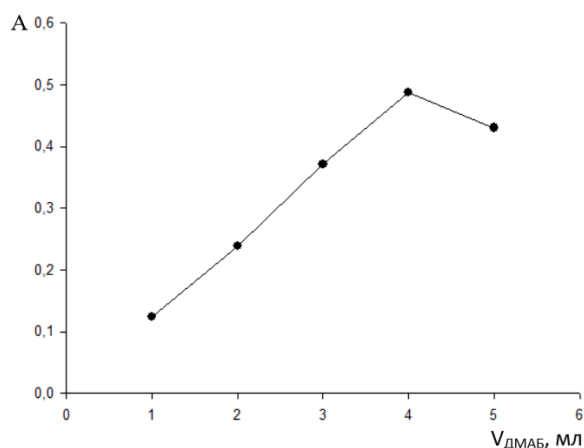


Рис. 3. Влияние количества *n*-ДМАБ на полноту протекания реакции с Г2ЭГК;  
 $C_{\text{исх}}^{\text{Г2ЭГК}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $C_{\text{исх}}^{\text{n-ДМАБ}} = 2\%$ ;  
 $l = 1,0$  см

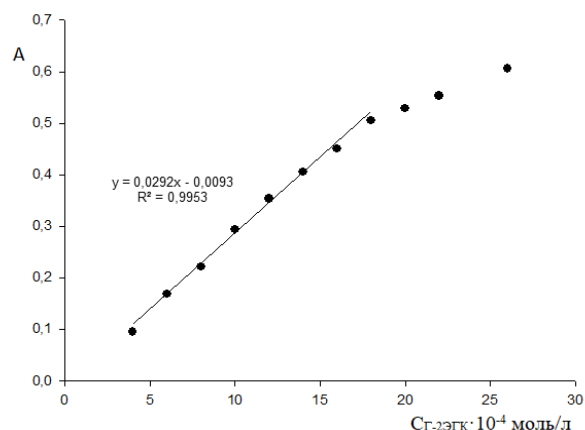


Рис. 4 Градуировочный график для определения Г2ЭГК с *n*-ДМАБ в кислой среде;  
 $C_{\text{исх}}^{\text{Г2ЭГК}} = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $\lambda = 391$  нм;  
 $l = 1,0$  см.

Кинетические исследования адсорбции на поверхности халькопирита и пирита выполнены при температурах 293, 298 и 301 К, концентрации реагента  $2,4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, pH 11 в статических условиях. Раствор реагента (25 мл) с навеской минерала (0,5 г) помещали в колбу объемом 100 мл, перемешивали в шейкере-инкубаторе (200 об/мин) при постоянной температуре. После фильтрования определяли концентрацию гидразида в растворе ( $C_{\text{ост.}}$ , моль/л) с помощью разработанной фотометрической методики. Количество адсорбированного гидразида рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = (C_0 - C_{\text{ост.}}) \cdot V / (1000 \cdot m),$$

где  $C_0$  и  $C_{\text{ост.}}$  – начальная и найденная в фильтрате концентрации реагента, моль/л;  $V$  – объем раствора (мл),  $m$  – масса образца минерала (г).

На рисунке 5 приведены интегральные кинетические кривые сорбции реагента исследуемыми минералами. Выход кинетических кривых на плато за 5-6 мин свидетельствует об эффективном поглощении реагента пиритом. Адсорбция халькопиритом протекает медленнее – время достижения равновесия составляет 10 мин.

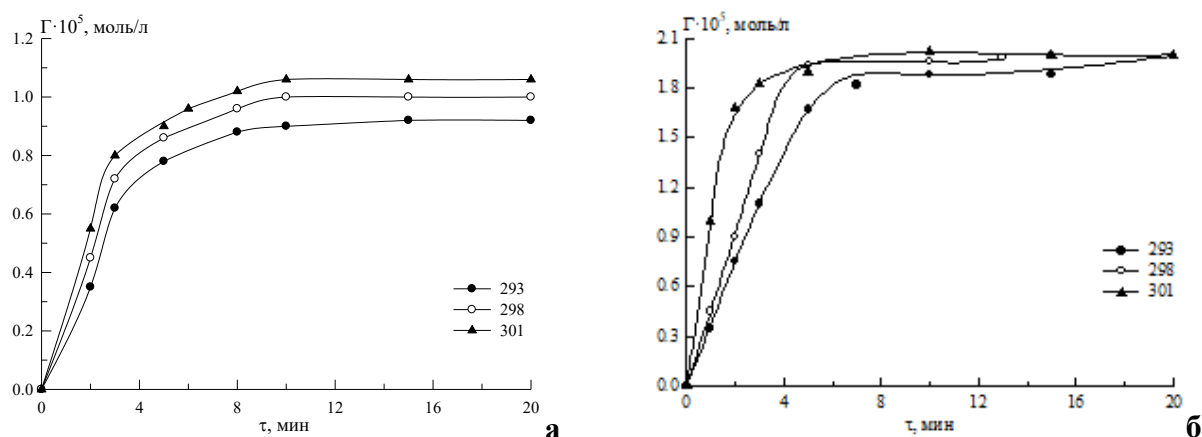


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции Г2ЭГК на халькопирите (а) и пирите (б)

Изотермы адсорбции реагента на халькопирите и пирите, полученные при высоких исходных концентрациях Г2ЭГК ( $>10^{-2}$  моль/л) в щелочной среде (рисунок 6), можно отнести к изотермам класса S по классификации Гильса (Giles) [6].

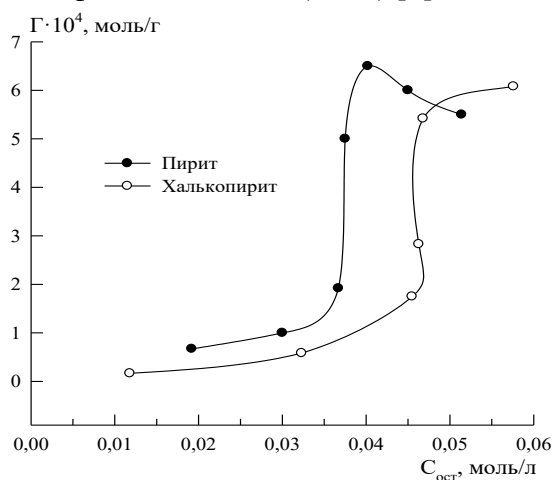


Рис. 6 Изотермы адсорбции Г2ЭГК на пирите и халькопирите.  
Условия: 293 К; мономинеральные фракции крупностью  $-45 + 10$  мкм;  
 $pH=11$ ,  $T=293$  К;  $C_{исх.} > 10^{-2}$  моль/л

При возрастании концентрации раствора Г2ЭГК резко увеличивается адсорбционная емкость минералов, что, вероятно, связано с быстрым переходом к полимолекулярной адсорбции. Причиной появления второго плато на изотерме халькопирита может быть сильное взаимодействие между адсорбированными молекулами реагента при одновременном ослаблении взаимодействия между Г2ЭГК и халькопиритом (тип изотермы S2). Максимум на изотерме пирита (тип изотермы S5) может быть объяснен изменением состояния реагента, например, окислением гидразидов в щелочной среде ионами Fe(III). Исходя из изотерм, максимальные значения адсорбции реагента на минералах сопоставимы.

Работа выполнена в рамках исследований НОЦ с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Библиографический список

1. Мачхошвили. Р. И. Координационные соединения металлов с гидразинами. Дис. доктора хим. наук. Москва ИОНХ, 1983. 457 с.
2. Тетерина Н.Н., Радушев А.В., Адеев С.М., Гусев В.Ю. Гидразиды карбоновых кислот как собиратели при флотации хлорида калия из калийных руд // Журнал прикл. химии. 1995. Т. 68. Вып. 1. С 3-8.
3. Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Харитонова А.В., Ельчищева Ю.Б., Юровских Е.С. Гидразиды разветвленных карбоновых кислот – реагенты для флотационного извлечения минералов цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2019. Т. 9. Вып. 4. С. 359-371.
4. Чеканова Л.Г., Заболотных С.А., Бурындин В.Г., Харитонова А.В. Исследование флотационных свойств композиционных ксантогенатов калия // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья. Материалы XXV Международной научно-технической конференции, проводимой в рамках XVIII Уральской горнопромышленной декады 02-11 апреля 2020 г., Екатеринбург, 2020. С. 255-259.
5. Мазор Л. Методы органического анализа. М.: Мир, 1986. 584 с.
6. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфит и К. Рочестер. М.: Мир, 1986. 488 с.

### Об авторах

Галкин Денис Сергеевич  
бакалавр, Пермский государственный  
национальный исследовательский универ-  
ситет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
galkinkosta99@mail.ru

Ельчищева Юлия Борисовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный националь-  
ный исследовательский университет,  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
analitik1973@mail.ru

Ваулина Вера Николаевна  
Кандидат химических наук,  
н.с. «ИТХ УрО РАН», 614013, г. Пермь,  
ул. Академика Королева, 3,  
tveran79@mail.ru

Мулюкова Алина Борисовна  
инженер, «ИТХ УрО РАН», 614013,  
г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,  
mulyukova.all@yandex.ru  
Чеканова Лариса Геннадьевна  
кандидат химических наук, доцент,  
заведующий лабораторией  
«ИТХ УрО РАН»  
614013, г. Пермь, ул. Академика  
Королева, 3, larchek.07@mail.ru

### About the authors

Galkin Denis Sergeevich  
Bachelor, Perm State National Research  
University, 614990, Perm, ul. Bukireva, 15,  
galkinkosta99@mail.ru

Elchishcheva Yuliya Borisovna  
PhD in Chemistry, Associate professor,  
614990, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, analitik1973@mail.ru

Vaulina Vera Nikolaevna  
PhD in Chemistry, Researcher, Institute of  
Technical Chemistry of the Ural Branch of  
RAS, 614013, 3, Koroleva, 3, Perm, Russia,  
tveran79@mail.ru

Mulyukova Alina Borisovna  
Engineer, Institute of Technical Chemistry of  
the Ural Branch of RAS, 614013, 3,  
Koroleva, 3, Perm, Russia,  
mulyukova.all@yandex.ru  
Chekanova Larisa Gennad'evna  
PhD in Chemistry, Assistant Professor,  
Institute of Technical Chemistry of the Ural  
Branch of RAS, 614013, 3, Koroleva, Perm,  
Russia, larchek.07@mail.ru

**ЭКСТРАКЦИЯ МАКРО- И МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТОРИЯ (IV) И СКАНДИЯ (III)  
ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ  
АНТИПИРИН – СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА**

*Дегтев М.И., Юминова А.А., Кнутов Д.С., Максимов А.С.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Приведены сведения по экстракции микроколичеств тория (IV) и скандия (III) из расслаивающейся системы, содержащей антипирин (АП), сульфосалициловую кислоту (ССК), неорганические высаливатели и воду. Установлено, что расслаивание водной системы АП – ССК – H<sub>2</sub>O зависит от соотношения и концентрации реагирующих компонентов АП и ССК, а также от концентрации высаливателя (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), и неорганической кислоты.

**Ключевые слова:** антипирин, торий, скандий, экстракция, сульфосалициловая кислота.

**EXTRACTION OF MACRO- AND MICROQUANTITIES OF THORIUM (IV) AND  
SCANDIA (III) OF NITRATE SOLUTIONS IN A STRATIFYING SYSTEM  
ANTIPIRIN – SULFOSALICYLIC ACID – WATER**

*Michail I. Degtev, Aleksandra A. Yuminova, Dmitriy S. Knutov, Andrey S. Maximov*

Perm State National Research University, Perm, Russia

Information on the extraction of microcolytisms of the thorium (IV) and Scandia (III) from a water stratifying system containing antipirin, sulfosalicylic acid, inorganic salts. It has been established that the stratifying of the antipirin – sulfosalicylic acid – H<sub>2</sub>O water system depends on the ratio and concentration of the reacting components of the antipirin and sulfosalicylic acid, as well as on the concentration of the inorganic salts (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) and inorganic acid.

**Key words:** antipyrine, thorium, scandium, extraction, sulfosalicylic acid.

Оптимальный объём органической фазы (ОФ) достигается при соотношении компонентов АП : ССК = 1,5 – 2 : 1 и концентрации, моль/л: АП : ССК = 0,60–0,30 : 0,30–0,25. Ранее [1] было показано, что макроколичества тория (IV) не экстрагируются из хлоридных растворов диантипирилметаном (ДАМ) в хлороформ и 1,2-дихлорэтан. Поэтому экстракция макро- и микроколичеств тория (IV) и скандия (III) исследовали из нитратных растворов. На рисунке приведены кривые экстракции ионов Th<sup>4+</sup> и Sc<sup>3+</sup> из азотнокислых растворов в присутствии HNO<sub>3</sub> и без неё, а также при наличии неорганического высаливателя, уротропинового буферного раствора и объёма ВФ.

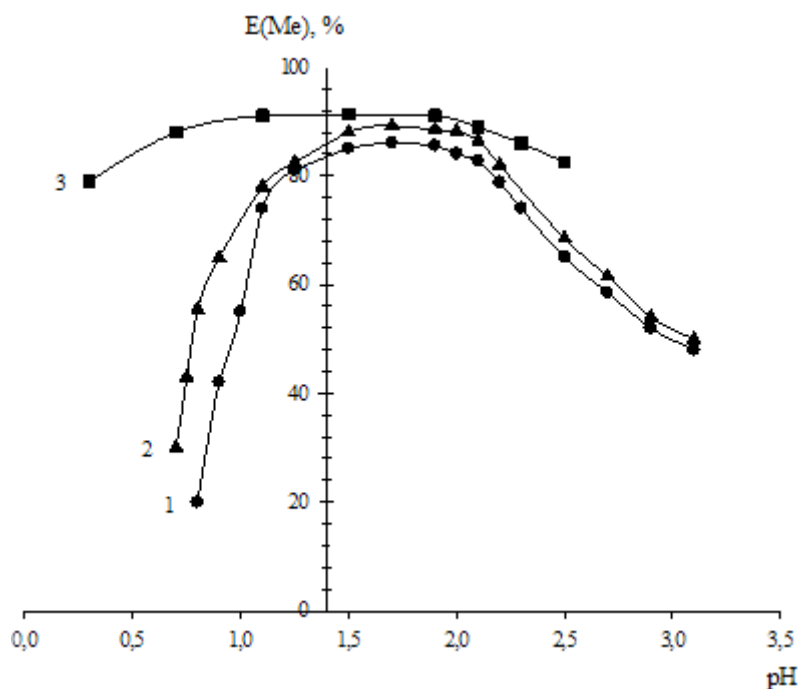


Рис. Влияние  $pH_{равн}$  на степень извлечения  $Th^{4+}$  (1, 2) и  $Sc^{3+}$  (3) в системе АП – ССК –  $H_2O$

Как следует из рисунка, макроколичества тория (IV) извлекаются на 88,0 %, а ионы скандия (III) – на 94,0 %. Таким образом, максимальная экстракция обоих элементов происходит при  $pH = 1,50-1,70$ . Введение в систему азотной кислоты уменьшает извлечение обоих катионов, при этом  $E(Sc^{3+})$ , % эффективнее, чем тория (IV). Так, при  $C(HNO_3) = 0,15$  моль/л, степень извлечения скандия близка к 93,0 %, а тория – к 85,6 %. Увеличение концентрации  $HNO_3$  до 0,40 моль/л приводит к гомогенизации системы и, как следствие, наблюдается уменьшение объема ОФ за счёт протонирования антипирина.

С другой стороны, увеличение  $pH > 1,90$  приводит к уменьшению степени извлечения обоих катионов, что объясняется их частичным гидролизом. Однако, введение в систему неорганических высаливателей  $NaNO_3$  или  $Na_2SO_4$  в концентрации 1,50 и 1,00 моль/л соответственно, обеспечивает количественное извлечение ионов  $Th^{4+}$  и  $Sc^{3+}$ .

Кривые экстракции (рисунок) позволяют предположить извлечение смешанных комплексов тория (IV) и скандия (III), содержащих в составе АП, ССК и нитрат-ионы. Значительное уменьшение извлечения  $Th^{4+}$  и  $Sc^{3+}$  с увеличением концентрации  $HNO_3$  отрицает возможность образования для тория ионных ассоциатов, например,  $(АП \cdot H)_2[Th(NO_3)_6]$ . Из литературных источников по скандию [2] известно, что последний вообще не образует ионных ассоциатов. Анализируя вид кривых экстракции  $Th^{4+}$  и  $Sc^{3+}$  (рисунок) в зависимости повышения концентрации  $HNO_3$  в водной фазе, можно сделать вывод об одинаковом механизме извлечения и близком составе извлекаемых комплексов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90275).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Диантипирилметан и его гомологи как аналитические реагенты / Ученые записки № 324. Пермь: Пермский ун-т. 1974. 280 с.
2. Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Эдиториал УРСС, 2001. 512 с.

## Об авторах

Дегтев Михаил Иванович  
профессор кафедры аналитической химии  
и экспертизы, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

Юминова Александра Александровна  
доцент кафедры аналитической химии  
и экспертизы, аспирант, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет,  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[aleks3004@list.ru](mailto:aleks3004@list.ru)

Кнутов Дмитрий Сергеевич  
ассистент кафедры аналитической химии  
и экспертизы, аспирант, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [knutovds@psu.ru](mailto:knutovds@psu.ru)

Максимов Андрей Сергеевич  
заведующий лабораторией кафедры  
аналитической химии и экспертизы,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет,  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

## About the authors

Degtev Michail Ivanovich  
Professor of department of analytical chemistry  
and expertise, 614097, Perm State University,  
Bukireva str., Perm, Russia, [anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

Yuminova Aleksandra Aleksandrovna  
Associate Professor of department of analytical  
chemistry and expertise, 614097, Perm State  
University, Bukireva str., Perm, Russia,  
[aleks3004@list.ru](mailto:aleks3004@list.ru)

Knutov Dmitry Sergeevich  
Assistant of department of analytical chemistry  
and expertise, postgraduate student, 614097,  
Perm State University, Bukireva str., Perm,  
Russia, [knutovds@psu.ru](mailto:knutovds@psu.ru)

Maksimov Andrey Sergeevich  
Head of Laboratory of department analytical  
chemistry and expertise, postgraduate student,  
614097, Perm State University, Bukireva str.,  
Perm, Russia

## AB INITIO РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИКИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ MoWS-СИСТЕМ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЛОКАЛИЗАЦИИ И СООТНОШЕНИЯ АТОМОВ МЕТАЛЛОВ

*Дубинин В.А.*

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук,  
Москва, Россия

В данной работе описывается методика и приводятся результаты DFT-расчета M-ребра однослойной бесконечной ленты MoWS. На основании этих данных сделаны выводы о взаимосвязи термодинамики этой системы от соотношения атомов металлов и их локализации.  
**Ключевые слова:** Теория функционала плотности, MoWS, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, гетероструктура

## AB INITIO CALCULATION OF THERMODYNAMICS OF BIMETALLIC MoWS-SYSTEMS, DEPEND ON LOCALIZATION AND RATIO OF METAL ATOMS

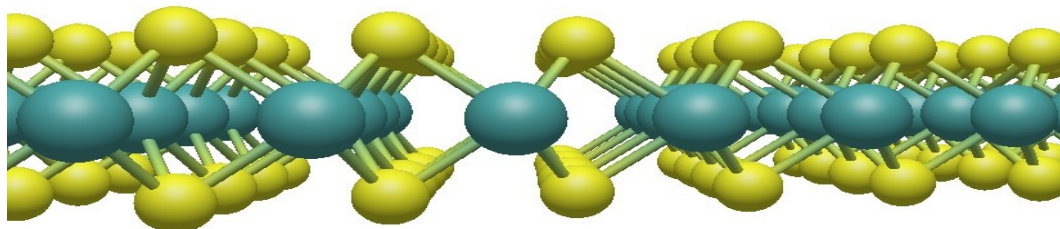
*Vyacheslav A. Dubinin*

Institute of Organic Chemistry. N.D. Zelinsky Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

This paper describes the methodic and presents the results of the DFT calculation of the M-edge of a monolayer infinite tape MoWS. Based on these data, conclusions were drawn about the relationship between the thermodynamics of this system and the ratio of metal atoms and their localization.

**Key words:** Density functional theory, MoWS, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, heterostructure

Морфология кристаллитов слоистых дихалькогенидов переходных металлов давно известна, благодаря данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Однослойный лист 2H-политипа MeS<sub>2</sub> состоит из трех атомных слоев: валентно-ненасыщенных ребер (S-ребра, Me-ребра) и центральной части, которая химически инертна (VI-валентные атомы Me) [1,2].



*Рис.1 Вид на M-ребро кристаллита MoS<sub>2</sub>*

По полученным расчетным данным была определена зависимость удельного относительного изменения энергии от количества атомов металлов различного сорта, описывающая центральную часть кристаллического MoWS, а также определено оптимальное соотношение Mo/W для M-ребра.

Данное исследование было выполнено DFT-методом с помощью пакета Quantum Espresso v.7.0 с использованием псевдопотенциалов PSEUDO DOJO – NC FR Stringent. Format – UPF. Модели кристаллических структур построены при помощи Avogadro v.2.

Правомерность применения данных псевдопотенциалов доказана в предварительном расчете энергии сродства молибдена М-ребра к S. Сравнение с литературными данными [3] показало погрешность в 0.66%, что является допустимым значением.

В данной работе была рассчитана энергия ячейки 4x3, являющийся периодической структурной единицей бесконечной ленты MoS<sub>2</sub>.

Использованные значения энергий отсечения E<sub>cut</sub> = 40, E<sub>rho</sub> = 240. Расчет выполнен с использованием LSDA [4]. Вносилось нарушение спиновой симметрии в начальное состояние заданием стартовой спин-поляризацией атомов молибдена на М-ребре. Использовалась одна k-точка в гамма-позиции. Размер ячейки: 9.57x20.00x12.6 Å<sup>3</sup>. Для сравнения были использованы значения относительных удельных изменений энергии (ОУИЭ). Эта величина характеризует изменение энергии при введении одного атома металла определенного сорта.

$$\Delta E = \frac{E_{\text{смеш.сист}} - E_{\text{осн.сист}}}{n(\text{Me})}$$

Где:

ΔE – относительное удельное изменение энергии (ОУИЭ)

E<sub>смеш.сист</sub> – энергия смешанной системы, состоящий как из атомов Mo, так и атомов W – Mo<sub>x</sub>W<sub>y</sub>S<sub>24</sub>, где x + y = 12

E<sub>осн.сист</sub> – энергия основной системы, либо Mo<sub>12</sub>S<sub>24</sub>, либо W<sub>12</sub>S<sub>24</sub>

n(Me) – число атомов металла, по которому ведется расчет по данной формуле (W или Mo)

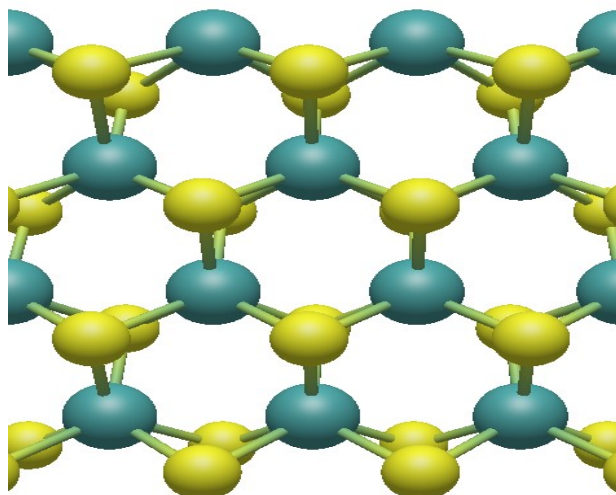


Рис.2 Расчетная ячейка MoS<sub>2</sub>. Размер 4\*3

Полученные данные для Me-ребра были аппроксимированы как полиномиальные зависимости. Для данных функций аналитически были вычислены степени вольфрамирания, при которых достигается экстремум. Минимум энергии наблюдается при 47.4% и 50.9% содержания металла на ребре, для W и Mo соответственно. Таким образом, по данным интерполяции, термодинамически оптимальное соотношение Mo/W = 1.



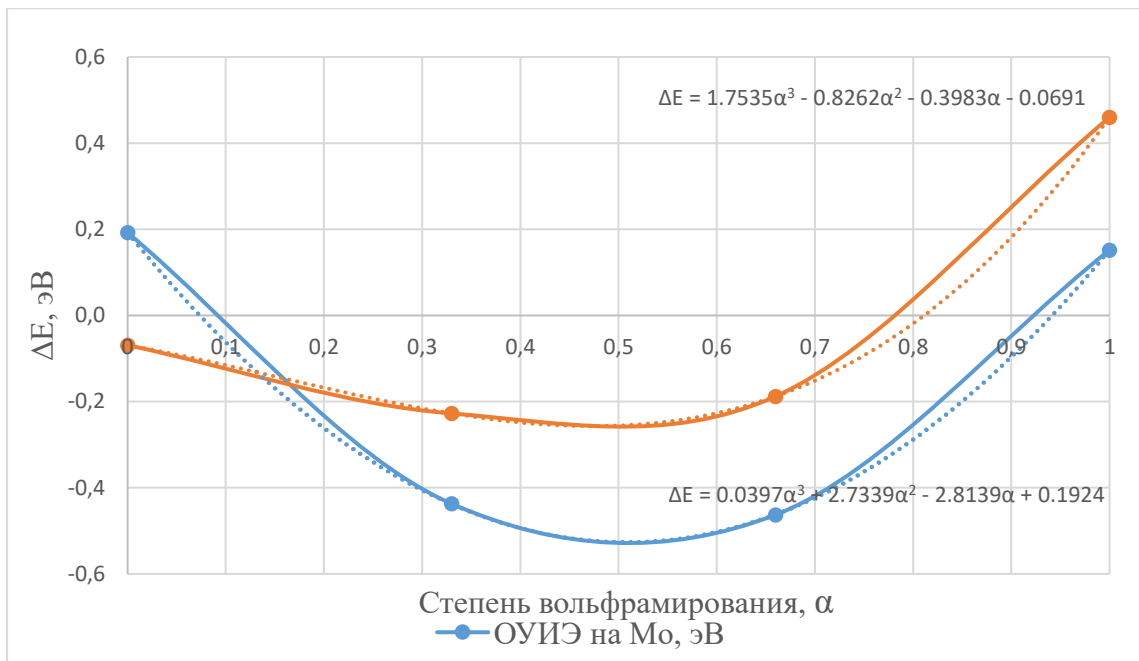


Рис.3 Зависимость относительного удельного изменения энергии от степени вольфрамиривания М-ребра

Таблица 1

Данные об относительных удельных изменениях энергии для различных степеней вольфрамиривания М-ребра

Степень вольфрамиривания, α	0	33%	66%	100%
ОУИЭ на Мо, эВ	0.1924	-0.4371	-0.4625	0.1520
ОУИЭ на W, эВ	-0.0691	-0.2275	-0.1877	0.4600

Полученные данные для центральной части Me-слоя были аппроксимированы как логарифмические функции.

Исходя из этого, максимальный выигрыш в энергии достигается при введении первых атомов нового сорта, что также видно по графикам. У двух логарифмических функций, совпадают предлогарифмические множители, что означает независимость термодинамики центральной части кристаллита от структуры Me-ребра.

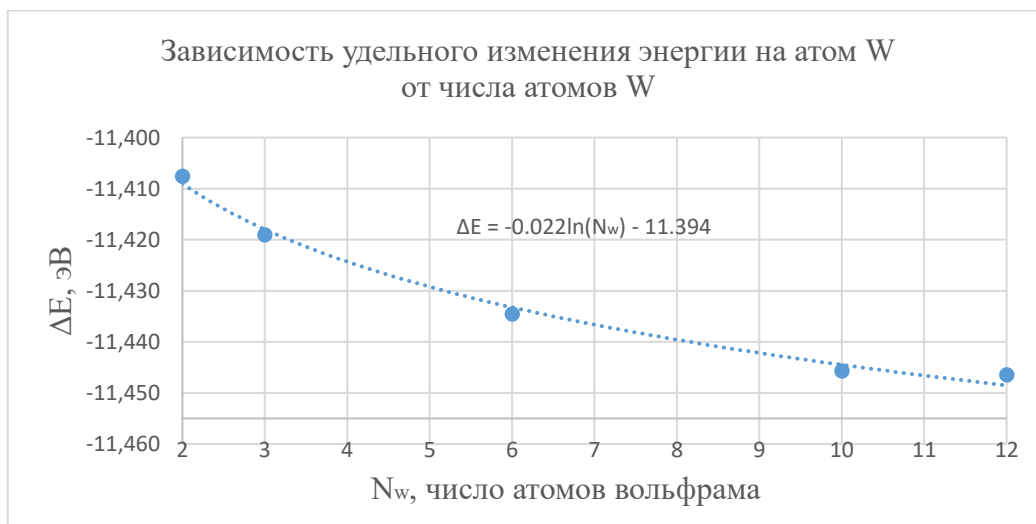


Рис.4 Зависимость удельного изменения энергии на атом W от числа атомов W

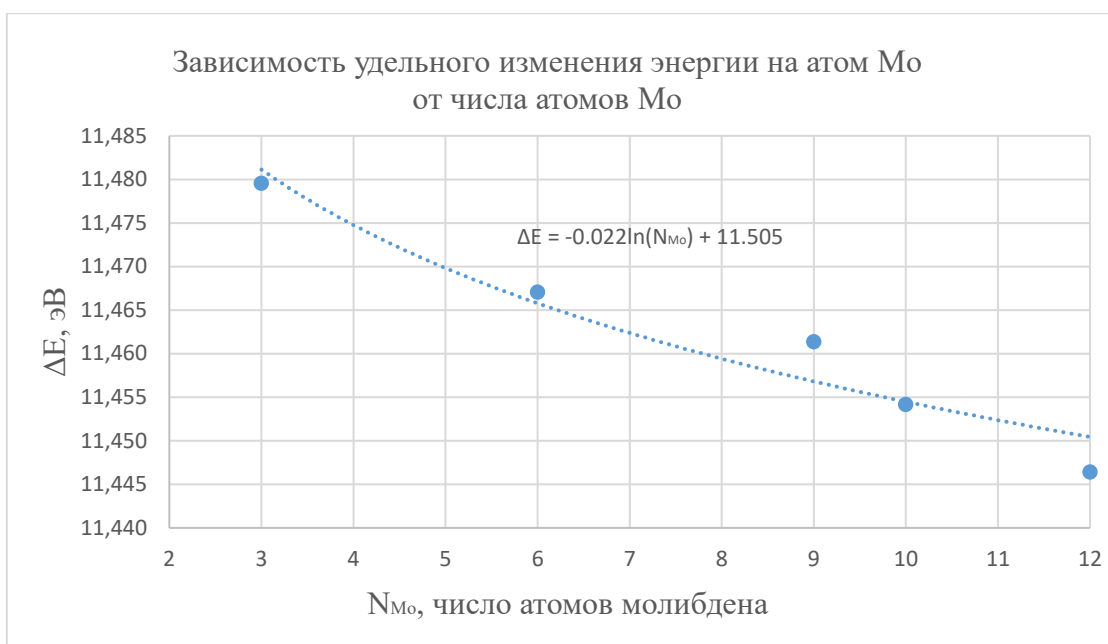


Рис. 5 Зависимость удельного изменения энергии на атом Мо от числа атомов Мо

Сложение полученных функциональных зависимостей, дает следующее отношение:

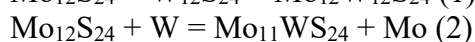
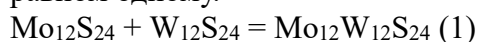
$$\Delta E_{\text{смеш.сист}} = 145.7 - 66.47 \lg(N_{Mo} \times N_W)$$

Физико-химический смысл членов зависимости:

$\Delta E_{\text{смеш.сист}}$  - кДж/моль;  $N_{Mo}$  и  $N_W$  находятся на отрезке от 1 до 11 и  $N_{Mo} + N_W = 12$  (размер ячейки  $4 \times 3$ ). Энергия, характеризующая отличие реальной системы от гипотетической невзаимодействующей  $MoS_2$ - $WS_2$  системы заданного состава.

Первый член - изменение энергии в гипотетической реакции синтеза смешанной системе из индивидуальных  $MoS_2$  и  $WS_2$  в расчете на один атом металла, т.е. **энергия образования смешанной системы**.

Гипотетическая реакция (1) получается в результате суммирования реакций (2) и (3), которые отвечают частным значениям аппроксимированных функций при значении аргумента равном одному.



Второй член, **энергия сепарации фаз:**

$$E_{\text{сеп}} = -66.47 \lg(N_{Mo} \times N_W) \quad (3)$$

Обеспечивает выигрыш энергии, при любом соотношении атомов Me будет принимать отрицательное значение.  $E_{\text{сеп}}(\text{min}) = -103.45$  кДж/моль. Достигается при  $N_{Mo} = 6$  и  $N_W = 6$  (т.е. при соотношении 1:1).

Таким образом, максимально термодинамически выгодная конфигурация центральной части – **core-shell (фазово-обособленная) система, с соотношением  $Mo/W = 1:1$** .

Для выяснения строения предреберного ряда были выполнены расчеты с оптимизированным  $Mo/W$ -ребром и core-shell геометрией центральной части. Различие было только в предреберном ряду ( $Mo$  или  $W$ ) и ориентации core-shell структуры.

В результате сравнения данных, было показано, что относительный выигрыш в энергии для структуры с предреберным слоем вольфрама выше, чем для молибдена в 90 раз.

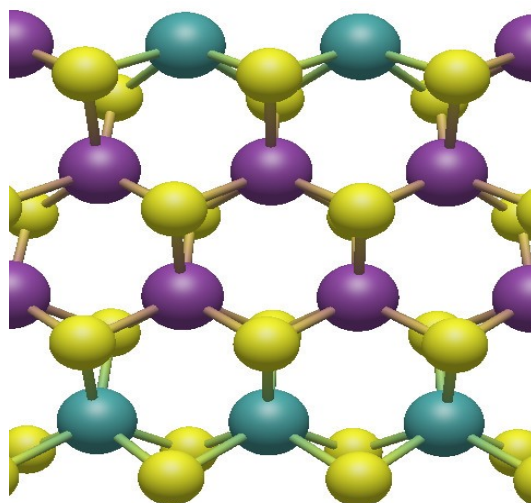


Рис. 6 Расчетная ячейка состава  $Mo_5W_7S_{24}$ . Наиболее термодинамически стабильная структура MoWS для ячейки  $4 \times 3$

Предложенная математическая модель применима для описания термодинамики смешанных биметаллических систем слоистых дихалькогенидов переходных металлов.

Близкое к предсказанному моделью распределение атомов металлов было показано в работе [5].

Согласно данной модели, предположительно возможно создание не только смешанных систем MoWS, но также и промотированных. При низком содержании одного из Me, этот металл обладает высоким сродством к Me-ребру, миграция на которое термодинамически выгодна. Таким образом, возможно создание промотированной дорогостоящим вольфрамом  $MoS_2$ -системы. MoWS-фаза интересна с точки зрения HDS тяжелых дистиллятов нефти [5].

### Библиографический список

1. S.H. El-Mahalawy, B.L. Evans, J.J. Thomson. The thermal expansion of 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-MoSe<sub>2</sub> and 2H-WSe<sub>2</sub> between 20 and 800°C // J. Appl. Cryst. 9 (1976) 403–406
2. Y.P.V. Subbaiah, K.J. Saji, A. Tiwari. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a versatile non-graphene 2D material // Adv. Funct. Mater. 26 (2016) 2046–2069
3. Andrew S. Rosen, Justin M. Notestein, Randall Q. Snurr. Comprehensive Phase Diagrams of MoS<sub>2</sub> Edge Sites Using Dispersion-Corrected DFT Free Energy Calculations // J. Phys. Chem. C 2018, 122, 15318–15329
4. Botello-Méndez, A. R. López-Urías, F. Terrones, M. Terrones. Metallic and ferromagnetic edges in molybdenum disulfide nanoribbons // Nanotechnology, 20(32), 325703
5. C. Thomazeau, C. Geantet, M. Lacroix, M. Danot, V. Harle. EXAFS Characterization of New Active Phases for Catalytic Hydrotreatment: Two Cations Disulfide Layers in the  $Mo_xW_{x-1}S_2$  Lamellar Solid Solution // Oil & Gas Science and Technology. –2005. –V.60 –P.781-790

### Об авторах

Дубинин Вячеслав Андреевич  
студент, Институт органической химии им.  
Н.Д. Зелинского Российской академии наук,  
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47,  
vyacheslav.dubinin2000@gmail.com

### About authors

Dubinin Vyacheslav Andreevich  
student, Institute of Organic Chemistry.  
N.D. Zelinsky Russian Academy of Sciences,  
119991, Moscow, Leninsky prospect, 47,  
vyacheslav.dubinin2000@gmail.com

## КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ИОНОВ МОЛИБДЕНА (VI) НА КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ДИМЕТИЛГИДРАЗИДАМИ КИСЛОТ VERSATIC

*Заболотных С.А., Батуева Т.Д., Чеканова Л.Г.*

«Институт технической химии УрО РАН», Пермь, Россия

Изучено влияние температуры на кинетические и равновесные характеристики сорбции ионов Mo(VI) на диоксиде кремния, модифицированном диметилгидразидными группами. На основе установленных зависимостей сорбционной емкости от времени определены лимитирующие стадии процесса и константы скорости для уравнений псевдопервого и псевдовторого порядка. Изотермы адсорбции обработаны в координатах уравнения Ленгмюра, рассчитаны константы равновесия, термодинамические параметры сорбции: интегральная и дифференциальная энтальпии; энергия Гиббса и энтропия.

**Ключевые слова:** кинетика, термодинамика, сорбция, молибден (VI)

## KINETICS AND THERMODYNAMICS OF MOLYBDENUM (VI) IONS ADSORPTION ON SILICA MODIFIED WITH VERSATIC ACIDS DIMETHYLHYDRAZIDES

*Svetlana A. Zabolotnykh, Tatyana D. Batueva, Larisa G. Chekanova*

Institute of Technical Chemistry UB RAS, Perm, Russia

The effect of temperature on the kinetic and equilibrium characteristics of the Mo(VI) ions sorption on silica modified with dimethylhydrazide groups was studied. Based on the established time dependences of the sorption capacity, the limiting stages of the process and rate constants for the pseudo-first and pseudo-second order equations were determined. Adsorption isotherms were processed in the coordinates of the Langmuir equation, equilibrium constants and thermodynamic parameters of sorption: integral and differential enthalpies; Gibbs energy and entropy, were calculated.

**Key words:** kinetics, thermodynamics, sorption, molybdenum (VI)

Одним из наиболее распространенных методов очистки сточных вод промышленных предприятий является сорбция [1]. Помимо очистки, актуальной является возможность извлечения из них ионов редких металлов, в частности молибдена. Для этой цели в качестве сорбента, предложен кремнезем, выделенный из отвальных шлаков медно-никелевого производства [2] и модифицированный диметилгидразидами кислот Versatic фракции C<sub>10-19</sub> (табл. 1).

Таблица 1

*Текстурные и кислотно-основные характеристики исследуемого сорбента*

Сорбент	SiO <sub>2</sub> : ДМГД	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>пор.</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>пор.</sub> , нм	pH <sub>иЭТ</sub>	COE <sub>н+</sub> , ммоль/г	pK <sub>а</sub>
SiO <sub>2</sub> + ДМГД 1019 (ДМГД V)	1:0,1	2,69	2,774·10 <sup>-3</sup>	4,35	7,35	0,80	4,38

Целью данной работы является установление кинетических и термодинамических характеристик сорбции Mo(VI) на выбранном сорбенте для определения оптимальных условий проведения процесса.

Исследования проводили при 22, 40 и 60°C. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора [3] при pH 2,3–2,5 по серной кислоте. Сорбционную емкость определяли по остаточному содержанию молибдена в растворе [4].

Для определения стадии, лимитирующей скорость протекания процесса сорбции, использовали графоаналитический метод построения зависимостей  $-\ln(1-F)=f(\tau)$  (внешнедиффузионная кинетика) и  $F=f(\tau^{1/2})$  (внутридиффузионная кинетика).  $F = E/E_p$  – степень завершения процесса,  $E$  и  $E_p$  – значения адсорбции в момент времени  $\tau$  и в состоянии равновесия [5].

Для описания кинетики адсорбции использовали уравнения псевдопервого порядка:

$$\ln(E_p - E) = \ln E_p - k_1 \cdot \tau$$

и псевдвторого порядка:

$$\frac{\tau}{E} = \frac{1}{k_2 \cdot E_p^2} + \frac{\tau}{E_p}$$

где  $\tau$  – время, мин;

$k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакции соответственно псевдопервого,  $\text{мин}^{-1}$ , и псевдвторого порядка,  $\text{г}/(\text{ммоль} \cdot \text{мин})$ .

Для определения термодинамических параметров строили изотермы адсорбции, которые затем обрабатывали по уравнению Ленгмюра [6]:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{K \cdot E_{\max}} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}} + \frac{1}{E_{\max}}$$

где  $K$  – константа равновесия адсорбционного процесса;

$C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация молибдат-иона,  $\text{моль/л}$ ;

$E$  – количество адсорбированного  $\text{Mo(VI)}$ ,  $\text{моль/г}$ , для концентрации  $C_{\text{равн}}$ ;

$E_{\max}$  – предельная адсорбция,  $\text{моль/г}$ .

На основании полученных значений констант адсорбции строили график  $\ln K = f(1/T)$  и рассчитывали интегральную энтальпию адсорбции как  $\Delta H = -R \cdot \text{tg} \alpha$ ; значения свободной энергии Гиббса для разных температур находили по уравнению  $\Delta G = -RT \cdot \ln K$ , значения энтропии ( $\Delta S$ ) – по уравнению  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$  [5].

Для установления механизма адсорбции определяли дифференциальную теплоту адсорбции ( $q_A$ ). На полученных изотермах проводили линии, параллельные оси абсцисс (изостеры) и по точкам пересечений с графиками находили значения соответствующих концентраций для разных температур. Строили зависимость  $\ln C = f(1/T)$  и находили значение  $q_A = R \cdot \text{tg} \alpha$ .

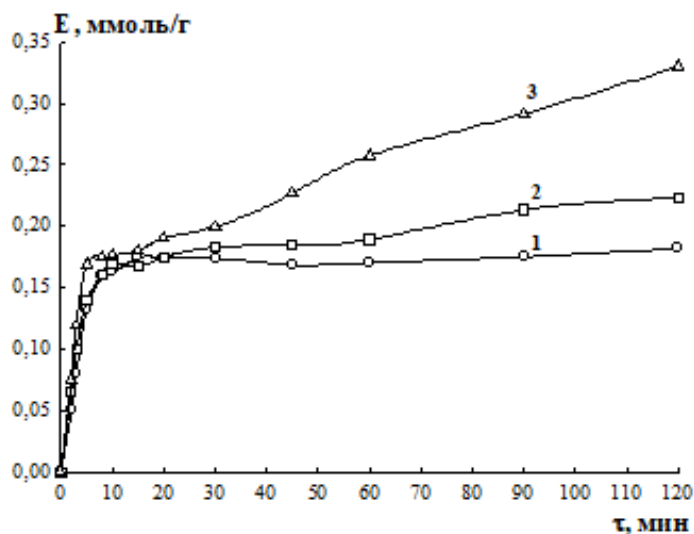


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции ионов  $\text{Mo(VI)}$  на ДМГД V при разных температурах: 1 – 22°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C ( $t_{\text{сорб}} = 0,02 \text{ г}$ ,  $C_{\text{Mo}}^0 = 0,001 \text{ моль/л}$ , pH 2,3–2,5).

Кинетические кривые сорбции молибдена при выбранных температурах представлены на рис. 1. Видно, что увеличение температуры до 40°C не оказывает значительного влияния на скорость сорбции. При 60°C в первые 5 мин сорбируется половина ионов молибдена, затем сорбционная емкость медленно возрастает.

При комнатной температуре лимитирующей стадией является внешняя диффузия (табл. 2). При повышении температуры скорость движения ионов в растворе увеличивается, и на скорость адсорбции начинает оказывать значительное влияние внутренняя диффузия.

Таблица 2

Значения коэффициентов линейной корреляции зависимостей внутренней и внешней диффузии

Температура	R <sup>2</sup>		Лимитирующая стадия
	-ln(1-F)=f(τ)	F=f(τ <sup>1/2</sup> )	
22°C	0,9842	0,9021	внешняя диффузия
40°C	0,6355	0,7079	смешаннодиффузная кинетика
60°C	0,9310	0,9642	внутренняя диффузия

Обработка полученных кинетических кривых показывает, что они хорошо описываются уравнениями псевдвторого порядка (табл. 3). При этом константа скорости адсорбции снижается с ростом температуры, что указывает на преимущественно физический характер адсорбции.

Таблица 3

Кинетические параметры адсорбции ионов Mo(VI) на ДМГД V при различных температурах (m<sub>сорб</sub> = 0,02 г, C<sub>Mo</sub><sup>0</sup> = 0,001 моль/л, pH 2,3–2,5)

Температура	Кинетика псевдопервого порядка		Кинетика псевдвторого порядка	
	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub> , мин <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> , г/(ммоль·мин)
22°C	0,3748	0,0232	0,9976	9,70
40°C	0,8360	0,0237	0,9996	3,09
60°C	0,9426	0,0179	0,9901	1,24

Построены изотермы адсорбции ионов Mo(VI) на сорбенте ДМГД V (рис. 2). С ростом температуры увеличивается сорбционная емкость. На изотермах наблюдаются пологие участки, что указывает на предел заполнения поверхности сорбента.

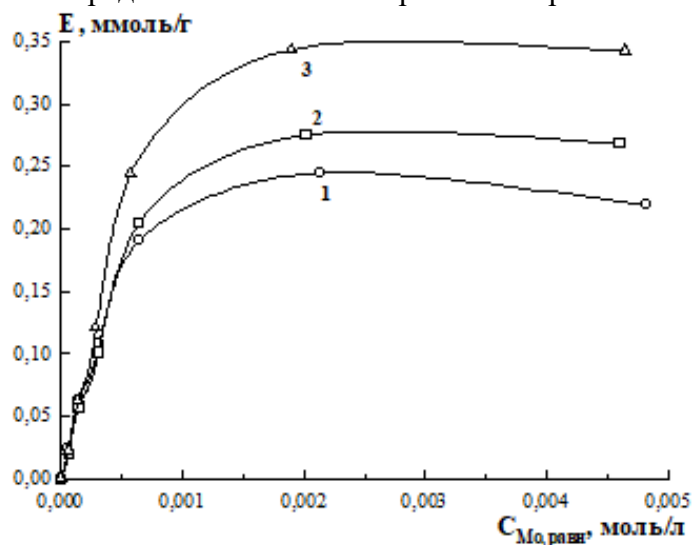


Рис. 2. Изотермы адсорбции ионов Mo(VI) при разных температурах:

1 – 22°C, 2 – 40°C, 3 – 60°C. τ = 30 мин, pH 2,2–3,5.

Установленные коэффициенты уравнения Ленгмюра и рассчитанные термодинамические параметры представлены в таблице 4. С увеличением температуры константа равновесия адсорбции уменьшается. Отрицательные значения энергии Гиббса,

интегральной энальпии и энтропии указывают на самопроизвольность протекания сорбции, экзотермический характер процесса и на снижение беспорядка в системе (связывание подвижных анионов на поверхности неподвижного сорбента). Определение дифференциальной теплоты адсорбции проводили по изостере  $E = 0,15$  ммоль/г. Значение  $q_d$  менее 10 кДж/моль подтверждает, что сорбция молибдат-ионов при выбранных условиях на ДМГД V обусловлена физическими силами.

Таблица 4

*Константы уравнения Ленгмюра и термодинамические параметры адсорбции  $Mo(VI)$  на ДМГД V.*

$T, ^\circ C$	$R^2$	$E_{max},$ ммоль/г	K	$\Delta G,$ кДж/моль	$\Delta H,$ кДж/моль	$\Delta S,$ Дж/моль·К	$q_d,$ кДж/моль
22	0,9883	0,43	1081,56	-17,13	-35,30	-61,51	7,45
40	0,9823	1,01	345,61	-15,21		-64,11	
60	0,9882	1,91	209,83	-14,80		-61,50	

Таким образом, установлены кинетические и термодинамические характеристики сорбционного извлечения ионов молибдена из водных растворов сорбентом на основе кремнезема, модифицированного диметилгидразидами трет-карбоновых кислот Vercatic. С увеличением температуры лимитирующая стадия меняется с внешней диффузии на внутреннюю; увеличивается сорбционная емкость реагента, константы скорости и адсорбционного равновесия уменьшаются. Низкое значение теплоты адсорбции указывает на физический характер сорбции.

*Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией ИХТРЭМС КНЦ РАН Касикову А.Г. за предоставленный образец кремнезема.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-69-46066.*

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Зубков А.А., Багров В.В., Камруков А.С., Кострица В.Н., Крылов В.И. Природные сорбенты и их использование для очистки сточных вод // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. - 2020. - № 2 (146). - С. 36–44.
2. Тимощик О.А., Щелокова Е.А., Касиков А.Г. Влияние условий получения аморфного кремнезема золь-гель методом на его свойства // Труды Кольского научного центра. -2019. - № 1. - С. 368–375.
3. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. С. 167–171.
4. НСАМ. Методика количественного химического анализа № 119 – Х. Определение молибдена в минеральном сырье фотометрическим методом в виде роданидного комплекса
5. Фам Т.М., Лебедева О.Е. Изучение кинетики и термодинамики адсорбции бриллиантового зеленого на магнитном композите // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Естественные науки. – 2017. - № 25 (274). - С. 5–11.
6. Михеева Е.В. Адсорбция на однородной твердой поверхности. Уравнение Ленгмюра: методические указания к выполнению расчетной лабораторной работы по дисциплинам «Поверхностные явления и дисперсные системы» и «Коллоидная химия» для студентов ИПР. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2011. 36 с.

## Об авторах

Заболотных Светлана Александровна  
кандидат химических наук, научный  
сотрудник, «Институт технической химии  
УрО РАН», Пермь, Россия, 614013,  
г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,  
[zabolotsveta@mail.ru](mailto:zabolotsveta@mail.ru).

Батуева Татьяна Дмитриевна  
кандидат химических наук, старший  
научный сотрудник, «Институт технической  
химии УрО РАН», Пермь, Россия, 614013,  
г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,  
[tdbatueva@mail.ru](mailto:tdbatueva@mail.ru).

Чеканова Лариса Геннадьевна  
кандидат химических наук, доцент,  
заведующий лабораторией, «Институт  
технической химии УрО РАН», Пермь,  
Россия, 614013, г. Пермь, ул. Академика  
Королева, 3, [larchek.07@mail.ru](mailto:larchek.07@mail.ru)

## About the authors

Svetlana Aleksandrovna Zabolotnykh  
candidate of chemical sciences, researcher,  
614013, Institute of Technical Chemistry UB  
RAS, 3, Koroleva st., Perm, Russia,  
[zabolotsveta@mail.ru](mailto:zabolotsveta@mail.ru).

Tatyana Dmitrievna Batueva  
candidate of chemical sciences, senior  
researcher, 614013, Institute of Technical  
Chemistry UB RAS, 3, Koroleva st.,  
Perm, Russia, [tdbatueva@mail.ru](mailto:tdbatueva@mail.ru).

Larisa Gennadijevna Chekanova  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, head of the laboratory, 614013,  
Institute of Technical Chemistry UB RAS, 3,  
Koroleva st., Perm, Russia, [larchek.07@mail.ru](mailto:larchek.07@mail.ru)





В работе исследована полнота осаждения ионов  $Tb^{3+}$  из раствора при различных рН. Остаточное содержание ионов тербия в растворе после осаждения с реагентом «ФМ-1» устанавливалось спектрофотометрическим методом с арсеназо III (рис. 4). Спектры поглощения фотометрического реагента (арсеназо III) на фоне воды (R/H<sub>2</sub>O), комплексного соединения (КС) на фоне воды (КС/H<sub>2</sub>O) и на фоне реагента (КС/R) представлены на рисунке 1. Максимальная оптическая плотность комплекса зафиксирована при рН=2,77. Данное значение рН выбрано в качестве оптимального. При длине волны  $\lambda=654$  нм наблюдается максимум поглощения комплекса, реагент при данной длине волны практически не поглощает.

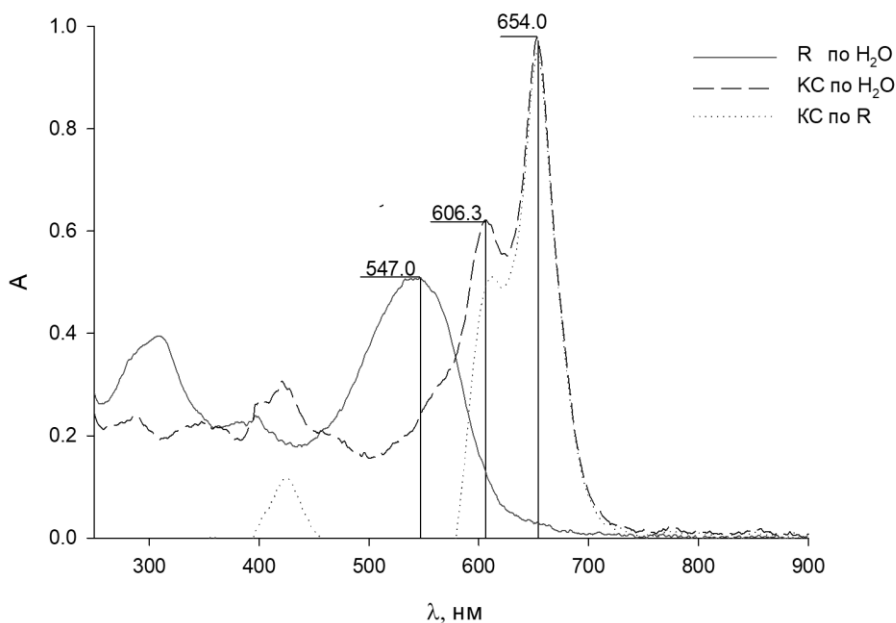


Рис. 1. Спектры поглощения реагента на фоне воды (R/H<sub>2</sub>O), комплекса на фоне воды (КС/H<sub>2</sub>O) и на фоне реагента (КС/R) при рН=2,77 ( $C_{Tb} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $C_R = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $l = 1$  см, СФ-2000).

На рис. 2 приведена зависимость оптической плотности от объема буферного раствора.

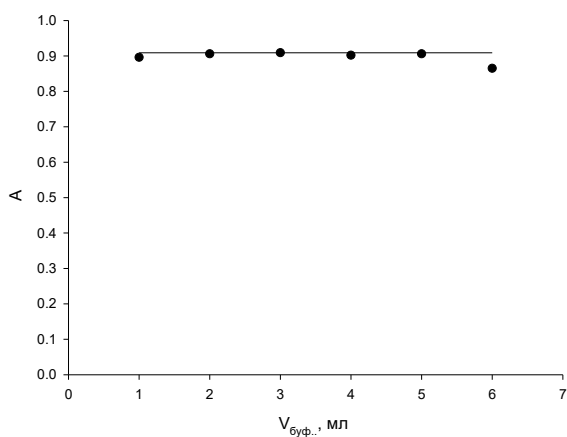


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от объема добавленного буфера ( $C_{исх}(R) = C_{исх}(Tb(III)) = 2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $V_{общ} = 25,0$  мл;  $[Me]:[R] = 1:1$ )

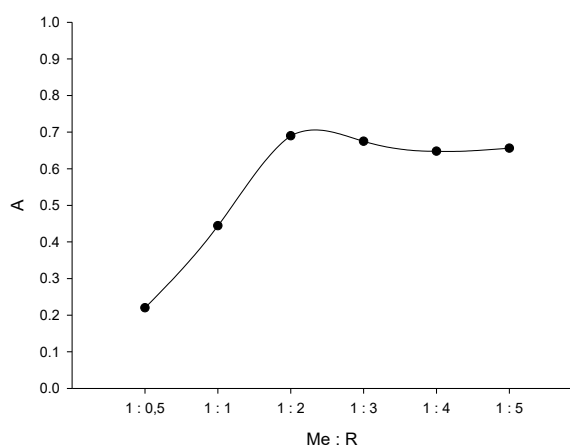


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от количества добавленного реагента ( $C_{исх}(Tb(III)) = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $V_{буф.} = 5$  мл,  $V_{общ} = 25,0$  мл.)

По полученной зависимости оптической плотности от объема добавленного буфера  $A = f(V_{буф.})$  при постоянной концентрации металла (рис. 2) установлено оптимальное количество

буфера, которое составляет 5 мл. Количество реагента, необходимое для полного связывания анализируемого вещества, определяли по максимальному выходу продукта реакции, то есть по максимальному светопоглощению (рис. 3). По полученной зависимости оптической плотности от концентрации введенного реагента  $A = f(C_R)$  при постоянной концентрации металла (рис. 3) было выяснено, что оптимальное соотношение  $Me : R = 1 : 2$ .

Также была установлена устойчивость светопоглощения фотометрируемого комплексного соединения во времени. Из табл. 1 можно заметить, что в течение 120 минут комплекс тербия (III) с арсеназо III стабилен и оптическая плотность меняется незначительно.

Таблица 1

Зависимость оптической плотности от времени ( $C_{исх}(R) = 2,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{исх}(Tb(III)) = 1,0 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $V_{буф} = 5$  мл,  $V_{общ} = 25,0$  мл)

t, мин	5	10	20	30	40	60	90	120
A	0,639	0,635	0,631	0,629	0,626	0,625	0,623	0,623

Таким образом выбраны оптимальные условия для фотометрического определения остаточного содержания ионов Tb (III) ( $pH_{опт}=2,77$ ,  $\lambda_{max}=654$  нм,  $\tau=20$  мин,  $V_{буф. р-ра}=5$  мл) для построения графика зависимости  $A = f(C_{Tb^{3+}}, \text{мкг}/25 \text{ мл})$  (рис. 4).

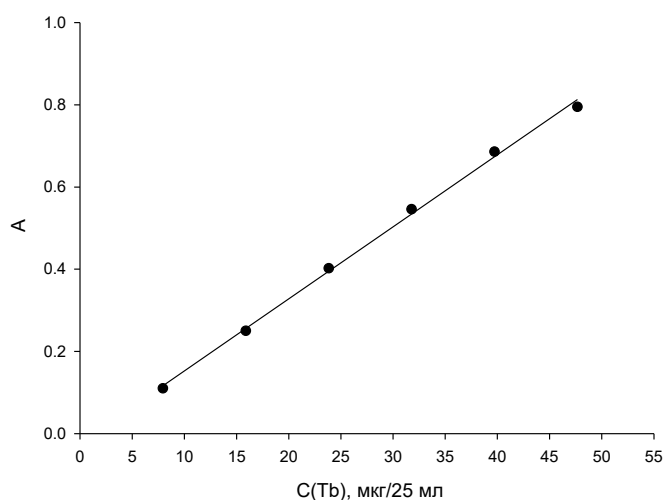


Рис 4. Градуировочный график для фотометрического определения ионов тербия с арсеназо III ( $\lambda = 654$  нм,  $l = 1$  см; ЮНИКО-1201).

На основании полученных данных можно установить пределы выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера, которые составили от 7,94 мкг до 47,6 мкг. Кажущийся коэффициент светопоглощения составил  $6,6 \cdot 10^4$ , что характеризует методику как высокочувствительную.

На основании остаточных концентраций была построена зависимость степени осаждения ( $S, \%$ ) ионов Tb (III) с ФМ-1 от равновесного значения pH раствора (рис. 5).

Степень осаждения ( $S, \%$ ) рассчитывали по формуле:

$$S, \% = \frac{(C_o - C_i)}{C_o} \cdot 100 \% \quad (1)$$

где  $C_o$  – начальная концентрация металла в водной фазе, мг/л;

$C_i$  – концентрация металла в водной фазе после осаждения, мг/л.

Высокая степень осаждения ионов тербия (более 99,9 %) наблюдается в достаточно широком интервале  $pH_{равн.}$  – от 3 – 10.

Нахождение оптимального количества реагента, затрачиваемого на количественное осаждение элемента, изучалось при  $pH = 4,77; 5,70; 6,85$ . На рисунке 6 приведена зависимость содержания ионов тербия в растворе от количества добавленного реагента R.

Количественное связывание ионов  $Tb^{3+}$  наблюдается при соотношении  $[Tb] : [R] = [1] : [1]$ . pH среды в указанном диапазоне существенного влияния на осаждение не оказывает. При pH = 4,77 количество необходимого для полного осаждения металла реагента наименьшее.

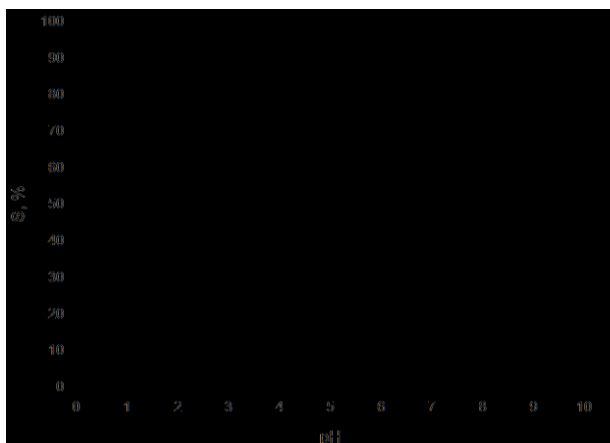


Рисунок 5. Зависимость степени осаждения ( $S, \%$ ) иона  $Tb(III)$  с реагентом ФМ-1 от pH равн. раствора ( $C_o(Tb) = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_R = 3 \cdot 10^{-3}$  моль/л).

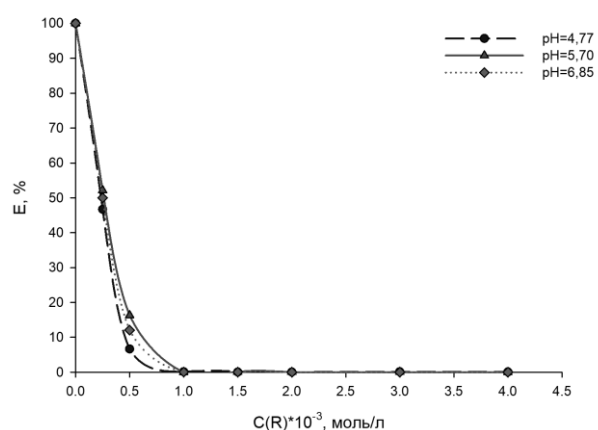


Рис. 6. Зависимость содержания ионов тербия в растворе от количества добавленного реагента  $R$  ( $C_{Tb(III)} = 1,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $V(\text{буфера}) = 5,0$  мл;  $V_{\text{общ}} = 25$  мл).

Для выяснения молярных соотношений  $[Tb] : [R]$  в растворе применяли кондуктометрическое титрование. Измеряли электропроводность водно-спиртовой смеси элемента при добавлении порций водного раствора реагента, и по излому кривой зависимости электропроводности от концентрации реагента определяли соотношение  $[Tb] : [R]$ . На основе полученных данных построены зависимости электропроводности раствора  $Tb_2(SO_4)_3$  (рис. 7) от введенного количества  $R$ . Аналогично проводят обратное титрование, добавляя в водно-спиртовую смесь реагента порции раствора соли тербия (III). Результат представлен на рисунке 8.

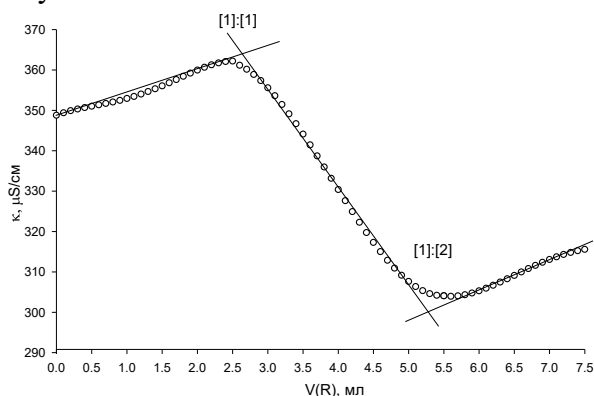


Рис. 7. Зависимость электропроводности раствора  $Tb_2(SO_4)_3$  от количества  $R$  ( $C_{\text{исх}}(R) = C_{\text{исх}}(Tb(III)) = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $V_{Tb(III)} = 2,5$  мл;  $V_{\text{общ}} = 60,0$  мл;  $[EtOH]:[H_2O] = 1:1$ ).

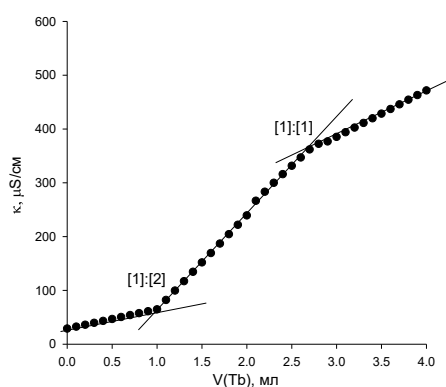


Рис. 8. Зависимость электропроводности раствора реагента от количества  $Me$  ( $C_{\text{исх}}(R) = C_{\text{исх}}(Tb(III)) = 1,0 \cdot 10^{-2}$  моль/л;  $V_{Tb(III)} = 2,5$  мл;  $V_{\text{общ}} = 60,0$  мл;  $[EtOH]:[H_2O] = 1:1$ ).

На основе полученных данных можно предположить образование комплексов в растворе с молярными соотношениями  $[Tb(III)] : [R] = 1 : 1$  и  $1 : 2$ .

Работа выполнена в рамках исследований НОЦ «Рациональное недропользование», проект «Малотоннажная химия в недропользовании»

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Библиографический список

1. Технология повышения нефтеотдачи пласта при очистке сточной воды реагентом ФМ-1 / Л. В. Закшевская, Г. А. Шарова, В. В. Юшков [и др.] - Текст : электронный // Нефтепромысловое дело. - 2015. - № 10. - С. 29-32. URL:<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24345874> (дата обращения: 20.03.2022).
2. Тэслер А.Г., Кайдалов С.Н., Перминов И.А., Бармин И.В. Способ воздействия на нефтяной пласт. RU-C1-2166071, 2010.
3. Кариева, Л. М. Исследование процессов комплексообразования реагента «ФМ-1» на примере ионов Y(III) / Л. М. Кариева, А. А. Юминова, Л. Г. Чеканова // Современные аспекты химии : материалы VIII молодежной школы-конференции, Пермь, 13–15 мая 2021 года. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2021. – С. 39-42.
4. Yuminova A. A., Giniyatullina E. A., Karieva L. M., Chekanova L. G. Physical-chemical properties of FM-1 reagent as a potential collector for ion flotation of lanthanoids // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry Series. – 2022. – No 1(105). – P. 113-121. – DOI 10.31489/2022Ch1/113-121.
5. Гиниятуллина, Е. А. Физико-химические свойства реагента «ФМ-1» / Е. А. Гиниятуллина, А. А. Юминова, Л. Г. Чеканова - Текст: электронный // Современные аспекты химии : материалы VIII молодежной школы-конференции, Пермь, 13–15 мая 2021 года. – Пермь: Пермский государственный национальный исследовательский университет, 2021. – С. 31-34. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=46493183> (дата обращения: 20.03.2022).

### Об авторах

### About the authors

Иванова Анна Михайловна  
магистр, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [ivanova.ivanova99@yandex.ru](mailto:ivanova.ivanova99@yandex.ru)

Ivanova Anna Mihailovna  
magister, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[ivanova.ivanova99@yandex.ru](mailto:ivanova.ivanova99@yandex.ru)

Юминова Александра Александровна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [aleks3004@list.ru](mailto:aleks3004@list.ru)

Aleksandra Aleksandrovna Yuminova  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, [aleks3004@list.ru](mailto:aleks3004@list.ru)

Чеканова Лариса Геннадьевна  
кандидат химических наук, доцент,  
заведующий лабораторией органических  
комплексообразующих реагентов ФГБУН  
«Институт технической химии УрО РАН»,  
614013, г. Пермь, ул. Ак. Королева, 3,  
[larchek.07@mail.ru](mailto:larchek.07@mail.ru)

Larisa Gennad'evna Chekanova  
PhD in Chemistry, Associate professor, Head  
of the Laboratory of Organic Complexing  
Reagents Institute of Technical Chemistry of  
the Ural Branch of RAS, 614013, 3, Koroleva,  
Perm, Russia, [larchek.07@mail.ru](mailto:larchek.07@mail.ru)

## ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ЛИСТЬЕВ *CIRSIIUM HETEROPHYLLUM*

*Иванова Е.М.<sup>1</sup>, Касьянов З.В.<sup>1</sup>, Непогодина Е.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава РФ, Пермь, Россия

В статье рассматривается определение сорбционной активности пектиновых веществ листьев *Cirsium heterophyllum* по метиленовому синему в сравнении с углем активированным. Пектиновые вещества листьев обладают достаточно высокой сорбционной активностью, сопоставимой с активностью угля активированного. Установлено, что сорбция у пектиновых веществ наступает быстрее, но уже через 40 минут уступает сорбции угля.

**Ключевые слова:** *Cirsium heterophyllum*, пектиновые вещества, сорбционная активность

## EVALUATION OF SORPTION ACTIVITY OF *CIRSIIUM HETEROPHYLLUM* LEAVES PECTIN SUBSTANCES

*Ekaterina M. Ivanova<sup>1</sup>, Zakhar V. Kasyanov<sup>1</sup>, Ekaterina A. Nepogodina<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup>Perm state pharmaceutical academy, Perm, Russia

The article considers the determination of the sorption activity of pectin substances from the leaves of *Cirsium heterophyllum* with methylene blue in comparison with activated carbon. The pectic substances of the leaves have a fairly high sorption activity, comparable to the activity of activated carbon. It has been established that the sorption of pectin substances occurs faster, but after 40 minutes it is inferior to the sorption of coal.

**Key words:** *Cirsium heterophyllum*, pectin substances, sorption activity

Полисахаридные комплексы растений, в особенности, пектиновые вещества (ПВ), обладают сорбционной активностью: способны связывать токсины биологического и антропогенного происхождения, включая ионы тяжелых металлов, красители, ароматические углеводороды. Сорбционная активность полисахаридов также может быть полезна в процессе заживления ран, особенно, отягощенных воспалительным процессом [1].

Мировые фармакологические исследования показали, что извлечения и компоненты растений рода *Cirsium*, семейство *Asteraceae*, обладают широким спектром биоактивностей [2,3]. На территории Европейской части России произрастает бодяк разнолистный (*Cirsium heterophyllum* (L.) Hill), согласно сведениям народной медицины, эффективно используемый как ранозаживляющее средство. Свежую траву бодяка предлагается мелко измельчать и прикладывать к ссадинам и фурункулам, для быстрого заживления свежих ран делать примочки из настоя бодяка, порошок из сухих листьев использовать в качестве присыпки на гнойные раны [4]. Подобное действие может быть обеспечено в большей степени полисахаридным комплексом.

Ранее проведенное исследование указывает на то, что фракция гемицеллюлозы А полисахаридного комплекса листьев бодяка разнолистного оказывает противовоспалительный эффект, сопоставимый с эффектом диклофенака [5]. Кроме этого, есть данные о ранозаживляющей активности полисахаридов листьев бодяка: раствор

пектиновых веществ и водорастворимого полисахаридного комплекса при поверхностном применении на модели асептической линейной раны кожи крысы, эффект превосходит подобный у мази с настойкой календулы и сопоставим с действием крема Бепантен [6]. Данные носят обрывочный и предварительный характер, но указывают на актуальность дальнейших исследований.

Цель настоящей работы – оценка сорбционной активности ПВ полисахаридного комплекса листьев бодяка разнолистного.

Образец сырья для настоящего исследования был собран в июле 2020 года в фазе массового цветения бодяка разнолистного в окрестностях города Перми. Вид растения был идентифицирован в соответствии с определителем [7]. Сырье было высушено естественно-теневым способом с умеренной вентиляцией до воздушно-сухого состояния и хранилось при комнатной температуре в проветриваемом помещении до момента исследования. Фракции полисахаридного комплекса, в том числе ПВ, были выделены постадийно по методу Н.К. Кочеткова [8].

Для предварительной оценки сорбционной активности и расширения представления о химическом составе выделенных ПВ провели количественное определение функциональных групп – свободных карбоксильных, метоксилированных карбоксильных, общего количество карбоксильных, а также содержание метоксильных групп титриметрическим методом, описанном в ряде работ [9,10]. В результате количественного определения было установлено: содержание свободных карбоксильных групп составило 12,98%; содержание метоксилированных карбоксильных групп – 7,18%; общее количество карбоксильных групп – 20,16%; степень метоксилированности (этерификации) пектинов – 35,6%; процентное содержание метоксильных групп – 3,77%. Степень этерификации пектиновых веществ ниже среднего, следовательно, ПВ должны проявлять высокую сорбционную активность, которая связана со степенью этерификации. Чем ниже степень этерификации, тем выше должна быть сорбционная активность.

Оценку сорбционной активности проводили по изменению показателя поглощения света раствора метиленового синего после внесения в него изучаемого сорбента – пектиновых веществ. Определяли максимальное количество метиленового синего в мг, которое способен поглотить 1 г ПВ. Изучали сорбционную активность полисахаридов с подбором оптимального времени сорбции. Около 0,15 г (точная навеска) пектиновых веществ помещали в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляли 25 мл 0,15% раствора метиленового синего, закрывали пробкой и взбалтывали на аппарате для встряхивания (лабораторном шейкере). Время встряхивания составляло: 20, 40, 60, 120, 240, 360 минут. По истечении указанных промежутков времени взвесь переносили в пробирки для центрифугирования и центрифугировали при 1500 об/мин в течение 3 минут. Осторожно отбирали 5 мл осветленного раствора, переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводили объем раствора водой до метки (С<sub>2</sub>). Измеряли оптическую плотность первоначального и полученного раствора на фотометре в максимуме поглощения при 664 нм в кювете с толщиной слоя 10 мм. Сорбционную активность (X) в миллиграммах на 1 г продукта вычисляли по формуле:

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \cdot 0,025}{m},$$

где, С<sub>1</sub> – массовая концентрация исходного раствора индикатора, мг/дм<sup>3</sup>;  
С<sub>2</sub> – массовая концентрация раствора после контактирования с сорбентом, мг/дм<sup>3</sup>;  
m – масса навески сорбента, г.  
0,025 – объем раствора индикатора, взятого для осветления, дм<sup>3</sup>;

Определяли оптимальное время сорбции. Исследование проводили 3 раза, за результат брали среднее значение из 3х измерений. В качестве раствора сравнения использовали воду

очищенную. Оценку сорбционной активности пектиновых веществ проводили в сравнении с углём активированным [11,12].

Результаты исследования сорбционной активности ПВ листьев бодяка разнолистного и угля активированного представлены в таблице 1.

Таблица 1

*Сорбционная активность пектиновых веществ листьев бодяка разнолистного по метиленовому синему*

Время взбалтывания, мин	20	40	60	120	240	360
Сорбционная активность ПВ, мг/г	101,83	138,67	165,20	189,73	190,57	190,20
Сорбционная активность угля активированного, мг/г	82,05	197,69	200,44	222,47	230,18	241,74

По результатам исследования установлено, что пектиновые вещества листьев бодяка разнолистного обладают достаточно высокой сорбционной активностью, сопоставимой с активностью угля активированного. Установлено, что сорбция у ПВ наступает быстрее, но уже через 40 минут уступает сорбции угля. Подобный эффект, безусловно, связан с природой сравниваемых сорбентов. Максимальная сорбция ПВ наступает через 240 минут (4 часа).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Rohini J., Wan Ezumi M.F., Rabeta M.S. Polysaccharides as wound healing agent: a mini review // Food Research. 2021. Vol. 5, iss. 2. P. 31-37. doi:10.26656/fr.2017.5(2).421.
2. Luo W. et al. Recent research progress of Cirsium medicinal plants in China // Journal of Ethnopharmacology. 2021. Nov15;280:114475. doi: 10.1016/j.jep.2021.114475.
3. Sener S.O. et al. Investigation of therapeutic potential of three endemic Cirsium species for global health problem obesity // South African Journal of Botany. 2021. Vol. 141. P. 243-254. doi.org/10.1016/j.sajb.2021.05.004.
4. Махлаюк В.П. Лекарственные растения в народной медицине. Изд-е 2-е. Саратов, Приволж.кн, изд., 1967. 560 с.
5. Касьянов З.В., Ганькова К.Л., Шустов М.В., Гольдштейн А.Г. Анализ химического состава и противовоспалительная активность полисахаридного комплекса листьев бодяка разнолистного // Журнал научных статей «Здоровье и образование в XXI веке». 2018. Т.20, №8. С. 94-98.
6. Ивашкина Е.И., Закирова Э.Р., Чашина С.В., Касьянов З.В. Исследование ранозаживляющей активности водорастворимых извлечений из листьев бодяка разнолистного и травы пупавки красильной // Вестник ПГФА. 2020. №25. С. 114-116.
7. Иллюстрированный определитель растений Пермского края / Под ред. С.А. Овёнова. Пермь: Книжный мир, 2007. 743 с.
8. Кочетков Н.К. Химия биологически активных соединений. М., 1970. 631 с.
9. Malikova M. Kh. et al. A study of the pectins of wild apples // Chemistry of Natural Compounds. 1993. Vol. 29. P. 294-296.
10. Позднякова Т.А., Бубенчиков Р.А. Количественное определение функциональных групп пектиновых веществ травы герани сибирской (*Geranium sibiricum* L.) // Фундаментальные



- исследования. 2014. № 11-1. С. 110-113. URL: <https://fundamental-research.ru/ru/article/view?id=35487> (дата обращения: 22.04.2022).
11. ГОСТ 33587-2015 Межгосударственный стандарт. Уголь активированный. Стандартный метод определения адсорбционной способности при малых концентрациях адсорбируемых веществ. М.: Стандартинформ, 2019. 10 с. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200133291> (дата обращения: 22.04.2022)
12. Решетников В.И. Принципы разработки лекарственных форм сорбентов. Пермь: ГОУ ВПО ПГФА Росздрава, 2008. 196 с.

### Об авторах

Иванова Екатерина Михайловна  
студент-выпускник, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет,  
614097, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[katrin\\_ivanova43@mail.ru](mailto:katrin_ivanova43@mail.ru)

Касьянов Захар Вячеславович  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15, [zaharyuga@gmail.com](mailto:zaharyuga@gmail.com)

Непогодина Екатерина Александровна  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермская государственная фармацев-  
тическая академия Минздрава РФ, 614070,  
г. Пермь, ул. Полевая, 2, [nea\\_82@bk.ru](mailto:nea_82@bk.ru)

### About the authors

Ekaterina Mikhailovna Ivanova  
graduated student, 614097, Perm State  
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,  
[katrin\\_ivanova43@mail.ru](mailto:katrin_ivanova43@mail.ru)

Zakhar Vyacheslavovich Kasyanov  
candidate of pharmaceutical sciences,  
associate professor 614097, Perm State  
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,  
[zaharyuga@gmail.com](mailto:zaharyuga@gmail.com)

Nepogodina Ekaterina Aleksandrovna  
candidate of pharmaceutical sciences,  
associate professor, 614070, Perm state  
pharmaceutical academy, 2, Plevaya, Perm,  
Russia, [nea\\_82@bk.ru](mailto:nea_82@bk.ru)

## ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРОВ СЕРИИ СОЛИНГ В СОЛЯНОЙ КИСЛОТЕ

*Калинина А.С., Полковников И.С., Шеин А.Б.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Методом спектроскопии электрохимического импеданса исследована эффективность композиции серии Солинг марок 21, ЛУ, Т, Д в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали Ст3 в водных растворах 5% HCl. Рассчитаны поляризационное сопротивление и защитный эффект. Установлено, что ингибиторы серии Солинг в исследованных растворах обладают смешанным типом действия, оптимальная концентрация ингибитора имеет значение 0,1–0,15 г/л.

**Ключевые слова:** коррозия, ингибиторы кислотной коррозии, соляная кислота, импеданс.

## PROTECTIVE PROPERTIES OF INHIBITORS OF SOLING SERIES IN HYDROCHLORIC ACID

*Anna S. Kalinina, Igor S. Polkovnikov, Anatoly B. Shein*  
Perm State University, Perm, Russia

The effectiveness of compositions of the Soling series of grades 21, LU, T, and D as corrosion inhibitors for mild steel St3 in aqueous solutions of 5% HCl was studied by electrochemical impedance spectroscopy. The polarization resistance and the protective effect were calculated. It was established that inhibitors of the Soling series in the studied solutions have a mixed type of action, the optimal concentration of the inhibitor is 0.1–0.15 g/l.

**Key words:** corrosion, acid corrosion inhibitors, hydrochloric acid, impedance.

Технологические среды химических производств и нефтегазовой промышленности отличаются большим многообразием, различным сочетанием коррозионно-активных компонентов. В частности, в настоящее время обработка скважин кислотами является одним из распространенных методов интенсификации добычи нефти из трудноизвлекаемых карбонатных и смешанных пластов породы [1, 2]. Работа в подобной агрессивной среде приводит к быстрому разрушению оборудования. В качестве решения проблемы применяют ингибиторы кислотной коррозии, которые являются одним из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [3, 4].

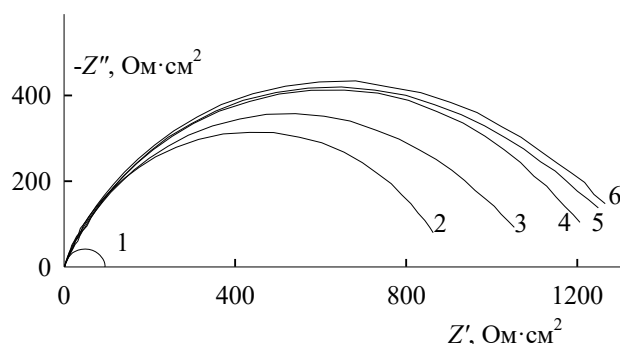
В данной работе приведены результаты электрохимических исследований ряда ингибиторов серии «Солинг» на основе четвертичных аммонийных солей и их смесей с ПАВ различного типа в солянокислой среде. Электроды для измерений были изготовлены из малоуглеродистой стали Ст3, площадь поверхности 1 см<sup>2</sup>. Исследования проводили в водных растворах 5 % HCl, растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Дозировка ингибиторов коррозии для исследований составляла 0,05–0,3 г/л. Спектры импеданса снимали при потенциале коррозии, амплитуда переменного сигнала 10 мВ, диапазон частот 20 кГц до 0,01 Гц. Оценку защитного эффекта производили по величине поляризационного сопротивления, которое рассчитывалось из спектров импеданса. Расчет защитного эффекта производили по формуле:

$$Z = \frac{R_p' - R_p}{R_p'} \cdot 100\%,$$

где  $R_p'$  и  $R_p$  – поляризационное сопротивление системы в растворе, содержащем и не содержащем композиции Солинг, соответственно.

Спектры импеданса стали Ст3 в растворах 5% HCl при потенциале коррозии  $E_{кор}$  представляют емкостную полуокружность со смещенным центром. На *рис.* представлены спектры импеданса для композиций марки 21. Добавление ингибиторов в среду приводит к увеличению поляризационного сопротивления  $R_p$  системы, что связано с замедлением протекания электродных процессов.

Для моделирования коррозионно-электрохимического поведения Ст3-электрода в растворах 5% HCl использована эквивалентная электрическая схема, использованная в работе [5]. Согласно схеме, величина  $R_p$  равна сопротивлению  $R_1$ , которое рассчитывается по выражению  $\frac{R_a \cdot R_c}{R_a + R_c}$ , где  $R_a$  – сопротивление анодного процесса (растворение металла),  $R_c$  – сопротивление катодного процесса (выделение водорода) [4]. Установлено, что все ингибиторы серии Солинг обладают высоким защитным действием, > 90 % (таблица 1). Оптимальной концентрацией, при которой регистрировалось максимальное поляризационное сопротивление, следовательно, наблюдалось максимальное защитное действие, была 0,1–0,15 г/л.



*Рис. Спектры импеданса Ст3 в растворах 5% HCl в присутствии ингибиторов Солинг марки 21, концентрация ингибитора, г/л: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,15; 5 – 0,2, 6 – 0,25.*

Таблица 1.

*Основные показатели коррозии Ст3 в растворах 5% HCl в присутствии ингибиторов серии Солинг*

	C, г/л	$-E_{кор}$ , В	Z, %
5% HCl	–	0,240	–
Марка 21	0,05	0,233	88
	0,1	0,227	92
	0,15	0,233	92
	0,20	0,235	94
Марка ЛУ	0,05	0,243	91
	0,1	0,241	92
	0,15	0,237	92
	0,2	0,237	92
Марка Т	0,05	0,221	89
	0,1	0,224	89
	0,15	0,223	89
	0,2	0,221	90
Марка Д	0,05	0,243	90

	0,1	0,241	90
	0,15	0,242	91
	0,2	0,239	91

Ингибиторы показывают высокую эффективность (минимальный защитный эффект составил 88%, максимальный – 94%). Вид спектров импеданса в совокупности с результатами постоянноточковых измерений [6] дает представление о том, что ингибиторы относятся к ингибиторам смешанного типа. Для более подробного рассмотрения механизма требуется добавить расчеты степени заполнения и состояния поверхности.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии: учебное пособие / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. - 3-е изд., перераб. и доп. - Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2010. -416 с. - ISBN 978-5-9221-1234-5. -Текст : непосредственный.
2. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра, 1988. 231 с
3. "Handbook of Corrosion Engineering" by Pierre R. Roberge, Chapter 10, Corrosion Inhibitors", McGraw-Hill Education: New York, 2012.
4. Ингибиторы коррозии (обзор) // Л.С. Козлова, С.В. Сибилева, Д.В. Чесноков, А.Е. Кутырев. - Текст : непосредственный // Авиационные материалы и технологии. -2015. - №2. -С.67–75.
5. Panteleeva V. V., Shein A. B., Polkovnikov I. S. Adsorption of a Series of Thiadiazole Derivatives on Low-Carbon Steel from Sulfuric Acid Solutions // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2021. -Vol.56. -iss. 7. - P.1270–1275. [DOI:10.1134/S2070205120070151]
6. Исследование ряда композиций марки «Солинг» в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах // А.С. Калинина, И.С. Полковников, А. Б. Шеин. - Текст : непосредственный // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». - 2021. - Т. 11, - вып. 4. - С. 254–262.

### Об авторах

Калинина Анна Сергеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,  
10, [anyakakalinina@yandex.ru](mailto:anyakakalinina@yandex.ru)

Полковников Игорь Сергеевич  
аспирант, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь, ул. Букирева,  
10, [igorsergeevichp@gmail.com](mailto:igorsergeevichp@gmail.com)

Шеин Анатолий Борисович  
доктор химических наук, профессор,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068 г.  
Пермь, ул. Букирева, 10, [ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru)

### About the authors

Kalinina Anna Sergeevna  
student, 614068, Perm State University, 10,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[anyakakalinina@yandex.ru](mailto:anyakakalinina@yandex.ru)

Polkovnikov Igor Sergeevich  
postgraduate student, 614068, Perm State  
University, 10, Bukireva, Perm, Russia,  
[igorsergeevichp@gmail.com](mailto:igorsergeevichp@gmail.com)

Shein Anatoly Borisovich  
doctor of chemical sciences, professor  
associate professor, 614068, Perm State  
University, 10, Bukireva, Perm, Russia,  
[ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru)

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ЭКРАНИРОВАНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЫ, АРМИРОВАННОЙ ВТОРИЧНЫМ УГЛЕРОДНЫМ ВОЛОКНОМ И ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА

*Корнилицина Е.В.<sup>1</sup>, Лебедева Е.А.<sup>1</sup>, Астафьева С.А.<sup>1</sup>, Малкин А.И.<sup>2</sup>, Князев Н.С.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Институт технической химии УрО РАН (филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН), Пермь, Россия

<sup>2</sup> ФГАОУ ВО "УрФУ имени первого Президента Б.Н. Ельцина", Екатеринбург, Россия

В данной работе представлены исследования образцов термопластичных композитов, наполненных частицами магнетита и извлеченным углеродным волокном. Химический состав магнетита был подтвержден методом рентгенофазового анализа. Результаты измерений электродинамических характеристик образцов композитов показали, что при совместном использовании углеродного волокна и магнетита наблюдается синергетический эффект, существенно повышающий эффективность экранирования.

**Ключевые слова:** ABS пластик, углеродное волокно, магнетит, электромагнитное экранирование

## EFFICIENCY OF ELECTROMAGNETIC SHIELDING OF A THERMOPLASTIC MATRIX REINFORCED WITH RECYCLED CARBON FIBER AND MAGNETITE PARTICLES

*Elena V. Kornilitsina<sup>1</sup>, Elena A. Lebedeva<sup>1</sup>, Svetlana A. Astaf'eva<sup>1</sup>, Alexander I. Malkin<sup>2</sup>,  
Nikolai S. Knyazev<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (a branch of the Perm Federal Researcher Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences), Perm, Russia

<sup>2</sup> Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin», Ekaterinburg, Russia

This paper presents samples of thermoplastic composites filled with magnetite particles and extracted carbon fiber. The chemical composition of magnetite was confirmed by X-ray phase analysis. The results of measurements of electrodynamic characteristics showed that when the polymer matrix is reinforced together, a synergistic effect is observed that significantly increases the shielding efficiency.

**Key words:** ABS plastic, carbon fiber, magnetite, electromagnetic shielding

В современном мире электронные устройства занимают важное место в жизни человека. Известно, что активное использование таких ресурсов, как мобильная связь, телевидение и др. приводит к увеличению электромагнитного излучения (ЭИ) в окружающую среду. Следовательно, данный вид излучения может влиять не только на работу электронного оборудования, но и неблагоприятно воздействовать на живые организмы [1,2].

Одним из распространенных методов защиты от ЭИ является экранирование, которое блокирует передачу электромагнитных волн с помощью экрана (материала), включающего в себя проводящие или магнитные компоненты [3]. Определяющим фактором при создании

новых экранирующих материалов является эффективность экранирования (ЭЭ), которая определяет, какая часть электромагнитной энергии проходит через экран.

В рамках нашей работы в качестве экрана был предложен композит на основе термопластичной матрицы (АБС пластик), армированный углеродным волокном, извлеченным из углепластика (УВ<sub>изв</sub>), и частицами магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Выбор использования извлеченного УВ обусловлен экономической и экологической привлекательностью. Также стоит отметить, что данные наполнители не уступают исходным углеродным волокнам с точки зрения диэлектрических свойств [4].

Углеродное волокно было извлечено методом низкотемпературного сольволиза при атмосферном давлении согласно [5]. Характеристика поверхности углеродных волокон была исследована с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG (FEI, США).

На рис.1 представлено изображение УВ<sub>изв</sub>. Видно, что поверхность УВ гладкая, без отчетливой фибриллярной структуры. Диаметр филамента составляет 7-7,5мкм. В процессе исследования образца УВ<sub>изв</sub> не было выявлено поверхностных дефектов, а также уменьшения диаметра филамента, в некоторых областях наблюдаются незначительные остатки полимерной матрицы на поверхности УВ<sub>изв</sub>.

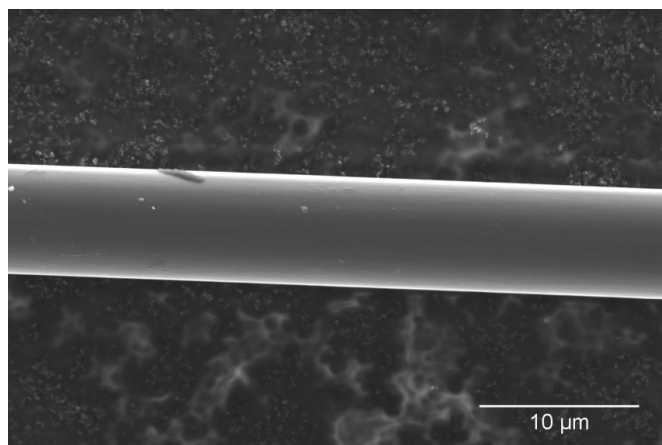


Рис. 1. SEM-изображение углеродного волокна, извлеченного из углепластика

Частицы магнетита были получены по методике [6]. Размер частиц был исследован методом динамического рассеяния света (анализатор дзета-потенциала частиц ZetaPlus, Brookhaven, США). Было установлено, что средний размер частиц магнетита составляет 310-313 нм. Химический состав полученного порошка был подтвержден рентгенофазовым анализом (XRD-7000, Shimadzu, Япония) и соответствует стандартной рентгенограмме JCPDS № 19-0629.

Для исследования влияния выбранных наполнителей на электромагнитные свойства были получены образцы композитов, состав и эффективность которых представлена в таблице. Электродинамические характеристики были измерены на векторном анализаторе цепей R&S ZVA50 (Германия) с волноводной измерительной оснасткой.

Таблица

Эффективность экранирования образцов АБС пластика

Образец	Эффективность экранирования в диапазоне частот 8-12 ГГц, дБ
АБС	3.2-3.2
АБС/3% УВ <sub>изв</sub>	37,9 - 29.7
АБС/3% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3.2-3.2
АБС/3% УВ <sub>изв</sub> /3% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	39.2 - 41.5

По результатам определения электродинамических характеристик образцов композитов показано, что использование извлеченного УВ приводит, как и большинство углеродных наполнителей [7], к достаточно высоким экранирующим характеристикам. Применение магнетита в качестве единственного наполнителя не приводит к изменениям экранирующей эффективности по сравнению с исходным АБС пластиком. Обращает внимание тот факт, что совместное применение УВ<sub>изв</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> меняет характер зависимости экранирующей эффективности от частоты. Так рост ЭЭ с увеличением частоты достигает 40 % при 12 ГГц по сравнению с образцов содержащим только УВ<sub>изв</sub>.

Таким образом, продемонстрировано перспективность применения вторичного извлеченного углеродного волокна в качестве проводящего компонента полимерного композита с высокими экранирующими свойствами.

*«Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702».*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Naeem S., Baheti V., Tunakova V., Militky J., Karthik D., Tomkova B. Development of porous and electrically conductive activated carbon web for effective EMI shielding applications // Carbon. 2017. Vol. 111. P. 439-447.
2. Abdel-Rassoul G., Abou El-Fateh O., Abou Salem M., Michael A., Farahat F., El-Batanoury M., Salem E. Neurobehavioral effects among inhabitants around mobile phone base stations // NeuroToxicology. 2007. Vol. 28, iss. 2. P. 434-440.
3. Sharma S., Singh B.P., Chauhan S.S., Jyoti J., Arya A. Kr., Dhakate S.R., Kumar V., Yokozeki T. Enhanced thermomechanical and electrical properties of multiwalled carbon nanotube paper reinforced epoxy laminar composites // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2018. Vol. 104. P. 129-138.
4. Hanaoka T., Ikematsu H., Takahashi S., Ito N., Ljuin N., Kawada H., Arao Y., Kubouchi M. Recovery of carbon fiber from prepreg using nitric acid and evaluation of recycled CFRP // Composites Part B: Engineering. 2022. Vol. 231. 109560.
5. Lebedeva E.A., Astaf'eva S.A., Istomina T.S., Trukhinov D.K., Il'inykh G.V., Slyusar' N.N. Application of low-temperature solvolysis for processing of reinforced carbon plastics // Russian Journal of Applied Chemistry. 2020. T. 93. № 6. С. 845-853.
6. Kornilitsina, E.V.; Lebedeva, E.A.; Astaf'Eva, S.A.; Trukhinov, D.K. Modification of carbon fiber by magnetite particles // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. 1047(1): 012051.
7. Neo C.P., Varada V.K. Optimization of carbon fiber composite for microwave adsorber // IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility. 2004. Vol. 46, iss. 1. P. 102-106.

### Об авторах

Корнилицина Елена Витальевна  
аспирант, младший научный сотрудник,  
Институт технической химии УрО РАН  
(филиал Пермского федерального  
исследовательского центра УрО РАН),  
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева,  
3, [kornilicina.lena@mail.ru](mailto:kornilicina.lena@mail.ru)

### About the authors

Elena Vital'evna Kornilitsina  
graduate student, junior researcher, 614013,  
Institute of Technical Chemistry of the Ural  
Branch of the Russian Academy of Sciences (a  
branch of the Perm Federal Researcher Center  
of the Ural Branch of the Russian Academy of  
Sciences, 3, Akademika Koroleva, Perm,  
Russia, [kornilicina.lena@mail.ru](mailto:kornilicina.lena@mail.ru)

Лебедева Елена Анатольевна  
кандидат технических наук, старший  
научный сотрудник, Институт технической  
химии УрО РАН (филиал Пермского  
федерального исследовательского центра  
УрО РАН), 614013, г. Пермь, ул. Академика  
Королева, 3, [itch.elena@mail.ru](mailto:itch.elena@mail.ru)

Астафьева Светлана Асылхановна  
кандидат технических наук, зав.  
лабораторией структурно-химической  
модификации полимеров, Институт  
технической химии УрО РАН (филиал  
Пермского федерального  
исследовательского центра УрО РАН),  
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3,  
[svetlana-astafeva@yandex.ru](mailto:svetlana-astafeva@yandex.ru)

Малкин Александр Иванович  
младший научный сотрудник, ФГАОУ ВО  
«УрФУ имени первого Президента Б.Н.  
Ельцина», 620002, Свердловская область,  
г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19,  
[alexander.malkin@urfu.ru](mailto:alexander.malkin@urfu.ru)

Князев Николай Сергеевич  
кандидат технических наук, зав.  
лабораторией, доцент, ВО «УрФУ имени  
первого Президента Б.Н. Ельцина», 620002,  
Свердловская область, г. Екатеринбург,  
ул. Мира, д. 19, [n.s.kniazev@urfu.ru](mailto:n.s.kniazev@urfu.ru)

Elena Anatolievna Lebedeva  
candidate of technical sciences, senior  
researcher, 614013, Institute of Technical  
Chemistry of the Ural Branch of the Russian  
Academy of Sciences (a branch of the Perm  
Federal Researcher Center of the Ural Branch  
of the Russian Academy of Sciences, 3,  
Akademika Koroleva, Perm, Russia,  
[itch.elena@mail.ru](mailto:itch.elena@mail.ru)

Svetlana Asylkhanovna Astafeva  
candidate of technical sciences, head of the  
laboratory of structural and chemical  
modification of polymers, 614013, Institute of  
Technical Chemistry of the Ural Branch of the  
Russian Academy of Sciences (a branch of the  
Perm Federal Researcher Center of the Ural  
Branch of the Russian Academy of Sciences, 3,  
Akademika Koroleva, Perm, Russia,  
[svetlana-astafeva@yandex.ru](mailto:svetlana-astafeva@yandex.ru)

Alexander Ivanovich Malkin  
Junior researcher, 620002, Federal State  
Autonomous Educational Institution of Higher  
Education «Ural Federal University named  
after the first President of Russia B.N. Yeltsin»,  
19, Mira, Ekaterinburg, Russia,  
[alexander.malkin@urfu.ru](mailto:alexander.malkin@urfu.ru)

Nikolai Sergeevich Knyazev  
candidate of technical sciences, head of the  
laboratory, docent, 620002, Federal State  
Autonomous Educational Institution of Higher  
Education «Ural Federal University named  
after the first President of Russia B.N. Yeltsin»,  
19, Mira, Ekaterinburg, Russia,  
[n.s.kniazev@urfu.ru](mailto:n.s.kniazev@urfu.ru)



## ДОКЛИНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ОБЛАДАЮЩИХ ГИПОГЛИКЕМИЧЕСКИМ ДЕЙСТВИЕМ

*Котегов В.П.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

В опытах на интактных крысах самцах разного возраста проведены сравнительные исследования содержания в их крови глюкозы, общего холестерина, триглицеридов и бета-липопротеидов, а также динамики глюкозо-толерантного и инсулинового тестов. Показана целесообразность использования в качестве тест-системы при изучении потенциальных гипогликемических средств старых животных.

**Ключевые слова:** доклинические исследования, гипогликемические соединения, крысы, возраст.

## PRECLINICAL STUDIES OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS WITH HYPOGLYCEMIC EFFECT

*Kotegov V.P.*

Perm State National Research University, Perm, Russia

The blood glucose, total cholesterol, triglycerides and beta-lipoproteins content as well as dynamics of glucose tolerance and insulin test have been investigated in experiments on intact male rats of different ages. The feasibility of using as a test system in the study of potential hypoglycemic agents in old animals is shown.

**Key words:** preclinical studies, hypoglycemic compounds, rats, age.

Доклинические исследования соединений с потенциальным гипогликемическим действием начинаются, согласно существующим методическим рекомендациям [1] с экспериментов на интактных животных, в том числе – на крысах. В качестве тест-модели при этом рекомендуются животные массой 210–250 г, что в лабораторных условиях достаточно сложно в связи с быстрой динамикой роста грызунов и не всегда оправдано с учётом более высокой резистентностью метаболизма у молодых особей.

Для изучения влияния возрастного фактора крыс на результаты исследования гипогликемических соединений были выполнены две группы экспериментов, в каждой из которых было использовано по 15 животных разного возраста: молодые трёхмесячные самцы с массой тела 220-240 г и старые годовалые самцы с массой тела 360-400 г. У животных натошак определяли в крови содержание глюкозы, общего холестерина, триглицеридов, бета-липопротеидов, а также анализировали динамику гликемической кривой на фоне перорального введения раствора глюкозы из расчёта 2 г/кг и внутримышечного введения инсулина-актрапид по 1 ЕД/кг. У животных было проведено и гистологическое исследование поджелудочной железы с анализом состояния островков Лангерганса, бета-клетки которых продуцируют инсулин.

Показано, что уровень тощачевой гликемии у старых крыс превышает таковой у молодых животных на 9-15% (табл. 1,2).

Пероральное введение глюкозы из расчета 2 г/кг сопровождается у молодых крыс быстрым подъемом гликемической кривой с последующим её падением. Так, спустя 1 час

после нагрузки содержание глюкозы в крови животных превышает исходное лишь на 28,3%, через 1,5 часа – на 13,4%, спустя 2 часа – на 10,4%, по истечении 2,5 часов – на 6,5% и в конце 3 часа возвращается к исходному состоянию (табл. 1).

Старые крысы отличаются сниженной толерантностью к углеводной нагрузке. Уже через 1 час после начала опыта уровень гликемии у них превышает исходные значения на 46,8%, через 1,5 часа – на 45,4%, спустя 2 часа – на 39,1%, по прошествии 2,5 часов – на 29,6% и в конце 3-часового исследования – на 13,5% (табл.1).

Таблица 1

*Толерантность молодых и старых крыс к нагрузке глюкозой (2 г/кг через рот)*

Серия опытов	Концентрация глюкозы в крови, ммоль/л								
	исх.	15 мин	30 мин	45 мин	1 час	1,5 час	2 час	2,5 час	3 час
Молодые (М)	4,63± ±0,13	6,78± ±0,28	6,37± ±0,22	6,56± ±0,16	5,94± ±0,15	5,25± ±0,25	5,11± ±0,27	4,93± ±0,23	4,66± ±0,19
Старые (С)	4,96± ±0,11	6,07± ±0,16	7,04± ±0,18	7,21± ±0,17	7,28± ±0,19	7,21± ±0,25	6,90± ±0,24	6,43± ±0,22	5,63± ±0,25
Серия опытов	Изменение концентрации глюкозы в крови, % от исходного уровня								К.Б.
	15 мин	30 мин	45 мин	1 час	1,5 час	2 час	2,5 час	3 час	
Молодые (М)	+46,4 ±3,5	+37,6 ±3,3	+41,7 ±2,0	+28,3 ±3,1	+13,4 ±3,7	+10,4 ±3,9	+ 6,5 ±2,8	+ 0,6 ±2,1	46,5 ±3,0
Старые (С)	+22,4 ±2,6	+41,9 ±3,4	+45,4 ±3,6	+46,8 ±4,0**	+45,4 ±4,7***	+39,1 ±3,6***	+29,6 ±2,9***	+13,5 ±3,5**	47,6 ±4,0

Примечание: достоверность отличий по сравнению с М при P≤0,05 - \*, P≤0,01 - \*\*, P≤0,001 - \*\*\*  
К.Б. – гипергликемический коэффициент Бодуэна

У старых животных снижается чувствительность к экзогенному инсулину. Так, если у 3-х - месячных крыс уровень гликемии после его введения из расчета 1 ЕД/кг за 0,5 часа уменьшается на 45,4%, через 1 час – на 60,2%, спустя 2 часа – на 43,4%, а по истечении 3 часов – на 20,7%, то у годовалых крыс в аналогичные интервалы времени содержание глюкозы в крови понижается соответственно на 6,1%, 16,7%, 17,0% и 8,7% (табл.2).

Таблица 2

*Гипогликемический эффект инсулина у молодых и старых крыс (1,0 ЕД/кг в/м)*

Серия опытов	Концентрация глюкозы в крови, ммоль/л							C <sub>min</sub> , с
	исходн.	30 мин	1 час	2 час	3 час	4 час	5 час	
Молодые (М)	4,82± ±0,10	2,63± ±0,17	2,17± ±0,12	2,72± ±0,30	3,82± ±0,17	4,45± ±0,19	5,02± ±0,26	1,33± ±0,16
Старые (С)	5,28± ±0,07**	4,96± 0,02	4,40± 0,09	4,38± 0,10	4,82± 0,08	5,00± 0,10	5,14± 0,09	1,50± 0,16
Серия опытов	Изменение концентрации глюкозы в крови, % от исходного уровня							К.Р.
	30 мин	1 час	2 час	3 час	4 час	5 час		
Молодые (М)	- 45,4 ±4,2	- 60,2 ±1,5	- 43,4 ±5,4	- 20,7 ±2,3	- 7,7 ±2,6	+ 4,1 ±3,9	42,0 ±0,53	
Старые (С)	- 6,1 ±1,1***	- 16,7 ±2,3***	- 17,0 ±2,3**	- 8,7 ±1,2***	- 5,3 ±1,7	- 2,7 ±0,7	79,7 ±1,40***	

Примечание: достоверность отличий по сравнению с М при P≤0,05 - \*, P≤0,01 - \*\*, P≤0,001 - \*\*\*  
C<sub>min</sub> – время достижения минимальной концентрации глюкозы в крови  
К.Р. – гипогликемический коэффициент Рафальского

Помимо отличий со стороны уровня тощачковой гликемии и динамики глюкозо-толерантного и инсулинового тестов у старых крыс отмечены также более высокие значения показателей липидного обмена веществ. Так, содержание в их крови общего холестерина и триглицеридов – в 1,8-1,9 раза, а  $\beta$ -липопротеидов – в 1,4 раза больше, чем у 3-х - месячных животных (табл.3).

Таблица 3

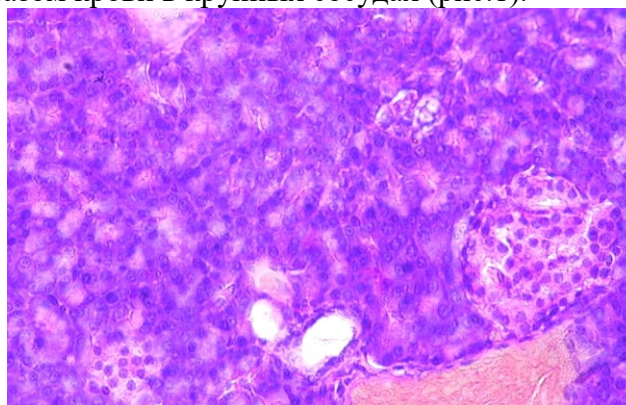
*Показатели жирового обмена у молодых и старых крыс*

Серия опытов	общ. холестерин, ммоль/л	триглицериды, ммоль/л	$\beta$ -липопротеиды, г/л
Молодые (М)	1,17±0,06	0,42±0,04	0,84±0,06
Старые (С)	2,09±0,09***	0,79±0,06***	1,18±0,09**

Примечание: достоверность отличий по сравнению с М при  $P \leq 0,05$  - \*,  $P \leq 0,01$  - \*\*,  $P \leq 0,001$  - \*\*\*

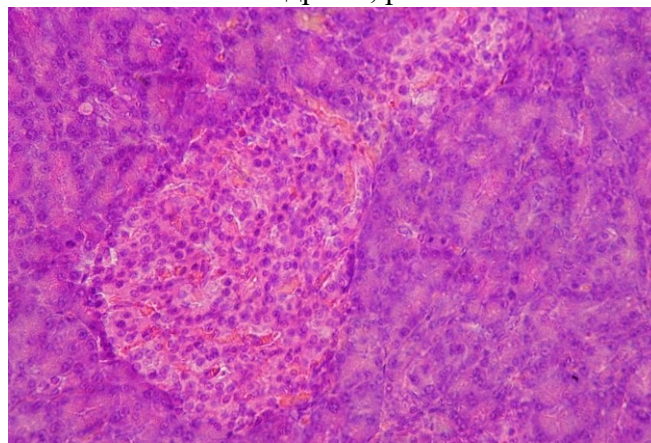
При гистологическом исследовании у молодых и старых крыс обнаружены существенные различия в состоянии эндокринной части поджелудочной железы.

Так, у старых животных, островки Лангерганса преимущественно мелкие, состоят из 15-30 клеток, без структурных изменений. В экзокринной части органа выраженная сосудистая реакция со стазом крови в крупных сосудах (рис.1).



*Рис.1. Микрофотография поджелудочной железы старых крыс. Окраска гематоксилином-эозином. Ув.: X 400.*

У молодых крыс островки Лангерганса состоят из 60-90 клеток с мелкозернистой ацидофильной цитоплазмой и овальными ядрами, расположенными в центре клеток (рис.2).



*Рис.2. Микрофотография поджелудочной железы молодых крыс. Окраска гематоксилином-эозином. Ув.: X 200.*

Таким образом, проведённые исследования свидетельствуют о том, что 3-х – месячные крысы обладают высоким уровнем метаболической резистентности: у них меньше уровень тощаковой гликемии и липидемии, они более толерантны к нагрузке глюкозой и гипогликемическому эффекту вводимого инсулина, что может затруднять интерпретацию данных, полученных при проведении на них исследований потенциальных противодиабетических средств. При гистологическом исследовании поджелудочной железы отмечаются крупные островки Лангерганса, состоящие из 60-90 активно функционирующих клеток. С другой стороны, старые годовалые крысы имеют более высокие исходные параметры гликемии и липидемии, гораздо более чувствительны к рекомендуемым при изучении гипогликемических соединений функциональным тестам. В их поджелудочной железе островки Лангерганса мелкие, состоящие лишь из 15-30 клеток.

Полученные данные свидетельствуют о том, что старые крысы имеют набор физиологических особенностей, позволяющий более успешно проводить исследование потенциальных противодиабетических соединений, тем более что инсулиннезависимый сахарный диабет чаще встречается именно в старшей возрастной группе.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### **Библиографический список**

1. Руководство по проведению доклинических исследований лекарственных средств.- Часть 1. Под ред. Миронова А.Н.-Гриф и К.-М.-2012.-С. 670-684.

#### **Об авторах**

Котегов Виктор Петрович  
доктор медицинских наук, профессор,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[viktor.cotegov@yandex.ru](mailto:viktor.cotegov@yandex.ru)

#### **About the authors**

Victor Petrovich Kotegov  
Doctor of Medicine, Professor,  
Perm State National Research University,  
15 Bukireva St., Perm, 614097, Perm,  
[viktor.cotegov@yandex.ru](mailto:viktor.cotegov@yandex.ru)

## УПРАВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОПРОВОЛОК С ЧЕРЕДУЮЩИМИСЯ СЛОЯМИ МЕДИ И СПЛАВА НИКЕЛЬ-МЕДЬ

*Кругликов С.С., Барботина Н.Н., Понамарева Т.Н.*

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва, Россия

Рассмотрен и проанализирован процесс формирования многослойных нанопроволок, состоящих из последовательно осаждаемых слоев меди и сплава никель-медь, который позволяет управлять толщиной слоев меди и сплава никель-медь и управлять химическим составом слоев.

**Ключевые слова:** многослойные нанопроволоки, электроосаждение металлов и сплавов, полимерные мембраны, поры.

## CONTROL OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF MULTILAYER NANOWIRES WITH ALTERNATE LAYERS OF COPPER AND NICKEL-COPPER ALLOY

*Sergey S. Kruglikov, Natalia N. Barbotina, Tatiana N. Ponamareva*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The process of formation of multilayer nanowires consisting of sequentially deposited layers of copper and nickel-copper alloy, which allows controlling the thickness of copper and nickel-copper alloy layers and controlling the chemical composition of the layers, is considered and analyzed.

**Keywords:** multilayer nanowires, metal and alloy electrodeposition, polymer membranes, pores

Нанопроволоки, получаемые путем электроосаждения металлов и сплавов в каналах пор непроводящих материалов – полимерных мембран или оксида алюминия, например, многослойные нанопроволоки, состоящие из слоев меди и сплава никель-медь, можно применять при изготовлении устройств магнитной памяти, оптоэлектроники, суперконденсаторов [1-2].

В работе [3] приведен способ получения нанопроволок, состоящих из слоев меди и сплава кобальт-медь, электроосаждением в поры полимерной мембраны при периодическом чередовании импульсов тока при постоянных значениях потенциала: -0,6 В (относительно хлорид-серебряного электрода) для осаждения медных слоев и -1,0 В – для осаждения слоев сплава кобальт-медь.

Изучен также способ получения многослойных нанопроволок, состоящих из слоев меди и сплава никель-медь в потенциостатическом режиме при чередовании значений потенциала катода -0,4 В для медных слоев и -1,0 В для сплава (приведенные потенциалы даны относительно потенциала насыщенного хлорид-серебряного электрода) [4].

Темплатное электроосаждение - это новое направление в гальванотехнике, которое быстро развивается. К сожалению, в большинстве опубликованных работ не приводятся такие параметры процесса, как значения истинной катодной плотности тока и катодного потенциала. Это сильно затрудняет объяснение полученных результатов. Для решения практических задач необходим анализ влияния состава электролита и параметров электролиза на протекание

каждой стадии процесса, что позволит получить нанопроволоки с необходимыми характеристиками [5].

Нашей задачей было получение многослойных нанопроволок, состоящих из слоев меди и сплава никель-медь, обеспечивающее: управление толщиной слоев меди и сплава никель-медь, возможность раздельного регулирования толщины слоев меди и сплава и регулирования химического состава слоев сплава. Отрицательным примером разработанного процесса получения многослойных нанопроволок, состоящих из чередующихся слоев меди и сплава никель-медь может служить работа [6], в которой: толщина чередующихся слоев колебалась в широких пределах – от 50 до 400 нм, а химический состав сплава никель-медь не поддавался регулированию.

Нами был предложен способ получения многослойных нанопроволок, состоящих из чередующихся слоев меди и сплава никель-медь, путем последовательного электроосаждения чередующихся слоев меди и сплава никель-медь в порах в полимерной пленке толщиной 10-12 мкм, находящейся на фронтальной поверхности медного катода, при количестве пор  $(1,0-1,2) \times 10^9$  на  $1 \text{ см}^2$ , их диаметре 70-100 нм, с использованием медного анода из электролита, содержащего сульфат никеля, борную кислоту и сульфат меди. Сульфат меди содержится в количестве, составляющем 1-3% от количества сульфата никеля, габаритная поверхность анода превышает габаритную поверхность катода не менее, чем в 1,5 раза и процесс электроосаждения нанопроволок проводят из электролита состава (сульфат никеля – 150-220 г/л, борная кислота – 30-45 г/л, сульфат меди – 1,5-6,6 г/л) при температуре электролита 20-45°C с перемешиванием или без перемешивания раствора, при чередующихся постоянных значениях габаритной плотности тока и постоянной продолжительности осаждения слоев, для определения которой на электроды сначала подают постоянное напряжение 0,6-0,8 В и в течение 4-5 мин измеряют габаритную катодную плотность тока при осаждении меди, после чего напряжение увеличивают до 1,5-1,8 В и снова измеряют габаритную катодную плотность тока при осаждении сплава никель-медь, фиксируя время и плотность тока, соответствующие моменту заполнения пор сплавом никель-медь и определяемому по началу резкого подъема кривой ток-время, после чего рассчитывают отношение истинной и габаритной поверхности катода (1):

$$\frac{S_{\text{габ}}}{S_{\text{ист}}} = \frac{2Fhk}{At_{\text{габ}}}, \quad (1)$$

где  $S_{\text{габ}}, \text{см}^2$  – площадь фронтальной стороны катода,  
 $S_{\text{ист}}, \text{см}^2$  – истинная поверхность катода в порах полимерной пленки,  
 $F, \text{Кл}$  – число Фарадея,  
 $k, \text{г/см}^3$  – плотность сплава никель-медь,  
 $h, \text{см}$  – толщина слоя сплава никель-меди, равная глубине поры,  
 $i_{\text{габ}}, \text{А/см}^2$  – габаритная плотность тока,  
 $t, \text{с}$  – время заполнения пор сплавом никель-медь,  
 $A, \text{г/моль}$  – атомная масса никеля.

После этого с помощью формулы (2) рассчитывают истинную плотность тока в порах при осаждении слоев меди и сплава никель-медь (2):

$$i_{\text{ист}} = i_{\text{габ}} \cdot \left( \frac{S_{\text{габ}}}{S_{\text{ист}}} \right), \quad (2)$$

где  $i_{\text{ист}}, \text{А/см}^2$  – истинная плотность тока в порах полимерной пленки,  
 $i_{\text{габ}}, \text{А/см}^2$  – габаритная плотность тока,  
 $S_{\text{габ}}, \text{см}^2$  – площадь фронтальной стороны катода,  
 $S_{\text{ист}}, \text{см}^2$  – истинная поверхность катода в порах.

Рассчитывают время, необходимое для осаждения слоев сплава никель-медь (3) и меди (4):

$$t_{\text{Ni}} = \frac{2Fh_{\text{Ni}}k_{\text{Ni}}}{A_{\text{Ni}}i_{\text{истNi}}}, \quad (3)$$

где  $t_{Ni, c}$  – время, необходимое для осаждения слоев сплава никель-медь,  
 $F, Кл$  – число Фарадея,  
 $h_{Ni}, см$  – толщина слоя сплава никель-меди,  
 $k_{Ni}, г/см^3$  – плотность сплава никель-медь,  
 $A_{Ni}, г/моль$  – атомная масса никеля,  
 $i_{ист}, А/см^2$  – истинная плотность тока в порах.

$$t_{Cu} = \frac{2Fh_{Cu}k_{Cu}}{A_{Cu}i_{истCu}}, \quad (4)$$

где  $t_{Cu, c}$  – время, необходимое для осаждения меди,  
 $F, Кл$  – число Фарадея,  
 $h_{Cu}, см$  – толщина слоя меди,  
 $k_{Cu}, г/см^3$  – плотность меди,  
 $A_{Cu}, г/моль$  – атомная масса меди,  
 $i_{ист}, А/см^2$  – истинная плотность тока в порах.

Затем на таких же катодных пластинах проводят процесс электроосаждения всех слоев нанопроволок с заданной толщиной слоев при двух чередующихся постоянных значениях габаритной плотности тока, при этом осаждение медных слоев ведут при габаритной плотности тока, составляющей 70-85% от значений, приведенных выше, соответственно увеличив время осаждения.

Таким образом, можно управлять толщиной и химическим составом многослойных нанопроволок с чередующимися слоями меди и сплава никель-медь.

Электроосаждение нанопроволок из электролитов, содержащих добавки, используемые в гальванотехнике для управления микрораспределением электроосажденных металлов и сплавов, является новым перспективным направлением для дальнейших исследований. Поскольку действие этих добавок контролируется скоростью их диффузии к катодной поверхности, есть вероятность того, что с их помощью удастся добиться более равномерного роста нанопроволок в каналах всех пор.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Davydov, A. D. Template electrodeposition of metals. Review / A. D. Davydov, V. M. Volgin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2016. – Vol. 52. – P. 806.
2. Track Pore Matrixes for the Preparation of Co, Ni and Fe Nanowires: Electrodeposition and their Properties / D. L. Zagorskiy, V. V. Korotkov, K. V. Frolov [et al.] // Physics Procedia. – 2015. – Vol. 80. – P. 144.
3. Ohgai, T. Functional nanowires array electrodeposited into nanoporous membrane thin films / T. Ohgai, K. Hashiguchi // Journal of Physics: Conference Series. – 2013. – Vol. 417. – P. 012047.
4. Формирование слоистых Ni/Cu нанонитей на основе пористых пленок анодного оксида алюминия / К.С. Напольский, И.В. Росляков, А.А. Елисеев, А.В. Лукашин, Ю.Д. Третьяков // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2010. – Т. 8. – С. 79 – 83.
5. Анализ условий электролитического формирования ансамблей металлических нанопроволок в порах трековых мембран / С.С. Кругликов, Д. Л. Загорский, В. А. Колесников, И. М. Долуденко, С. А. Бедин // Теоретические основы химической технологии. – 2021. – Т. 55, № 5. – С. 632 – 641.
6. Электронная микроскопия слоистых наноструктур из нанопроволок меди и никеля. Моделирование физических процессов в наноматериалах и наноструктурах / О.М. Жигалина, Д.Н. Хмеленин, И.М. Иванов, Д.Л. Загорский, С.А. Бедин, И.М. Долуденко // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2018. – Т. 9, № 2. – С. 23 – 27.

## Об авторах

Кругликов Сергей Сергеевич  
доктор химических наук, профессор,  
Российский химико-технологический  
университет,  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9,  
[skruglikov@mail.ru](mailto:skruglikov@mail.ru)

Барботина Наталья Николаевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Российский химико-технологический  
университет,  
125047, г. Москва, Миусская площадь, д.9,  
[barbotina.n.n@muctr.ru](mailto:barbotina.n.n@muctr.ru)

Понамарева Татьяна Николаевна  
кандидат химических наук, старший  
преподаватель, Российский химико-  
технологический университет, 125047,  
г. Москва, Миусская площадь, д.9,  
[ponamarevat1@rambler.ru](mailto:ponamarevat1@rambler.ru)

## About the authors

Kruglikov Sergey Sergeevich  
doctor of chemical sciences, professor  
associate professor, 125047, Mendeleev  
University of Chemical Technology of Russia,  
Miusskaya Square, 9, Moscow, Russia,  
[skruglikov@mail.ru](mailto:skruglikov@mail.ru)

Barbotina Natalia Nikolaevna  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 125047, Mendeleev University of  
Chemical Technology of Russia, Miusskaya  
Square, 9, Moscow, Russia,  
[barbotina.n.n@muctr.ru](mailto:barbotina.n.n@muctr.ru)

Ponamareva Tatiana Nikolaevna  
candidate of chemical sciences, senior lecturer,  
125047, Mendeleev University of Chemical  
Москва, Миусская площадь, д.9,  
[ponamarevat1@rambler.ru](mailto:ponamarevat1@rambler.ru) Technology of  
Russia, Miusskaya Square, 9, Moscow, Russia,  
[ponamarevat1@rambler.ru](mailto:ponamarevat1@rambler.ru)



## ОЦЕНКА РЕСУРСНОГО ПОТЕНЦИАЛА ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ НЫТВЕНСКОГО РАЙОНА ПЕРМСКОГО КРАЯ

*Кузьменко Е.Н.<sup>1</sup>, Касьянов З.В.<sup>1</sup>, Непогодина Е.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермская государственная фармацевтическая академия Минздрава РФ, Пермь, Россия

Данная статья описывает результаты ресурсоведческого и товароведческого анализа образцов сырья некоторых лекарственных растений, произрастающих на территории Нытвенского района Пермского края.

**Ключевые слова:** ресурсный потенциал, лекарственные растения, Нытвенский район

## ASSESSMENT OF THE RESOURCE POTENTIAL OF MEDICINAL PLANTS IN THE NYTVENSKY DISTRICT OF THE PERM KRAI

*Evgeniy N. Kuzmenko<sup>1</sup>, Zakhar V. Kasyanov<sup>1</sup>, Ekaterina A. Nepogodina<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Perm State University, Perm, Russia

<sup>2</sup>Perm state pharmaceutical academy, Perm, Russia

This article describes the results of resource and commodity analysis of raw materials samples of some medicinal plants growing on the Nytvensky district of the Perm krai.

**Key words:** resource potential, medicinal plants, Nytvensky district

В настоящее время медицинская практика и население широко используют препараты растительного происхождения, т.к. они могут оказывать более мягкое терапевтическое действие и обладают меньшим рядом побочных эффектов. Несмотря на активный рост спроса на лекарственные травы и сборы, хозяйств, которые занимаются их производством, в России на сегодняшний день совсем немного, что связано с рядом факторов.

Для принятия научно обоснованных решений по использованию сырьевой базы региона, при долгосрочном и оперативном планировании его развития, необходимо проводить комплексную оценку и переоценку всего имеющегося ресурсного потенциала территории [1].

Развитие экономики такого района, как Нытвенский район Пермского Края, в достаточно большой степени может основываться на освоении ресурсов лекарственного растительного сырья [2]. По ботанико-географическому районированию район относится к зоне широколиственно-елово-пихтовых лесов [3], благоприятной для произрастания многих ЛР. Согласно данным отчетов, экологическая ситуация в Нытвенском районе стабильная, загрязняющие вещества во всех природных объектах не превышают предельно допустимые концентрации, что говорит о благоприятности заготовки лекарственного растительного сырья на данной территории [2]. Последние оценочные работы в районе проведены в середине 2000х годов [4]. Исходя из вышесказанного, свежие ресурсоведческие исследования в указанном районе актуальны.

Для ресурсоведческого изучения (июнь-июль 2021 г.) нами были выбраны ЛР, произрастающие в Нытвенском районе: багульник болотный, душица обыкновенная, зверобой продырявленный и пятнистый, донник лекарственный, мать и мачеха обыкновенная, крапива двудомная, пижма обыкновенная, черника обыкновенная, полынь горькая, от которых также были заготовлены образцы для химического анализа. Кроме того, для товароведческого

анализа были заготовлены образцы березы листьев, валерианы лекарственной корневищ с корнями, травы хвоща полевого, пустырника травы, черники обыкновенной побегов. При выборе мест ресурсоведческой оценки и заготовки руководствовались доступностью зарослей, маршрут экспедиции был составлен так, чтобы охватить максимальное количество зарослей

Для 18 популяций ЛР (табл.1) установили следующие ресурсоведческие характеристики: адрес заросли, площадь зарослей (S), плотность запаса сырья (урожайность) (ПЗС, кг/га), биологический запас, эксплуатационный запас сырья, возможный объем ежегодной заготовки (ВОЕЗ) общепринятыми методами [5].

Для видов лекарственных растений: полынь горькая, душица обыкновенная, зверобой продырявленный и пятнистый, донник лекарственный, пижма обыкновенная, крапива двудомная определение запасов сырья проводили методом модельных экземпляров на конкретных зарослях. Плотность запаса сырья мать-и-мачехи определяли методом оценки проективного покрытия, также рассматривая только конкретные заросли. Для лесных видов растений: багульника болотного и черники обыкновенной использовали метод проективного покрытия на конкретных зарослях, но учитывали возможность использования данных лесотаксационных описаний для экстраполяции данных на всю территорию. Для оценки урожайности плодов черники обыкновенной измеряли массу плодов с одного квадратного метра. Полученные данные о плотности запаса сырья, согласуются с данными других районов

Таблица 1

*Сводные ресурсоведческие данные о запасах сырья изучаемых видов  
в Нытвенском районе Пермского края*

Номер образца	Территориальная привязка	S, га	ПЗС, кг/га (возд.-сух.вес)	ВОЕЗ, кг
<b>Крапивы двудомной листья – <i>Urticae dioicae folia</i></b>				
1.	Справа в лесу по зимнику на п. Уральский, 55 кв. Нытвенского лесничества	0,2	803,1±79,2	42,98
2.	Между полем и лесом слева от зимника на п. Уральский	0,1	2020,2±210,3	53,32
<b>Черники обыкновенной плоды – <i>Vaccinii mytili fructus</i></b>				
1.	Справа в лесу по зимнику на п. Уральский, 55 кв. Нытвенского лесничества	0,9	207,4±14,4	40,18
2.	Справа в лесу по зимнику на п. Уральский, 62 кв. Нытвенского лесничества	1	157,2±13,0	32,8
<b>Пижмы обыкновенной цветки – <i>Tanacetii vulgaris flores</i></b>				
1.	В окрестностях п. Уральский	0,1	560,2±45,5	11,73
2.	В поле, вблизи г. Нытвы	3	341,2±34,1	153,45
3.	По дороге на село Григорьевское, недалеко от д. Печенки	0,1	455,1±43,2	9,21
<b>Мать-и-мачехи обыкновенной листья – <i>Tussilaginis farfarae folia</i></b>				
1.	Окраина д.Фадеея, вдоль проселочной дороги	10	381,5±42,4	741,75
<b>Донника трава – <i>Meliloti herba</i></b>				
1.	В окрестностях п. Уральский	0,5	1550,2±172,1	150,75
2.	Вдоль проселочной дороги через поле, возле д. Жигалы	6	1380,8±151,6	1616,4
3.	Окраина д.Фадеея, вдоль проселочной дороги	1	1248,4±135,9	244,15
4.	По дороге на село Григорьевское, недалеко от д. Печенки	1	1347,8±129,4	272,25
<b>Зверобоя трава – <i>Hyperici herba</i></b>				
1.	В окрестностях деревни Притыка	40	158,4±14,3	1730,66
2.	Вдоль проселочной дороги, вблизи д. Удалы	10	134,3±12,7	396,33
3.	Окраина д.Фадеея, вдоль проселочной дороги	3	127,1±11,1	104,9
<b>Душицы обыкновенной трава - <i>Origani vulgaris herba</i></b>				
1.	Выезд из посёлка Жигалы	20	103,3±13,2	384,5
<b>Полыни горькой трава – <i>Artemisiae absinthii herba</i></b>				
1.	На поле, около деревни Притыка	45	1750±246,8	14134
<b>Багульника болотного побеги – <i>Ledi palustris cormus</i></b>				
1.	Справа в лесу по зимнику на п. Уральский	0,9	1620,44±188,0	159,9

Запасы таких видов сырья как березы листья, валерианы лекарственной корневищ с корнями, кубышки желтой корневища не определяли: запасы березы листьев заведомо превышают потребности в них; сырьё валерианы и кубышки желтой отметили по одной точке произрастания, предполагая, что эти виды еще можно встретить в Нытвенском районе. Кроме того, в районе широко встречается хвощ полевой, пустырник сердечный, брусника обыкновенная.

При проведении товароведческого анализа всего было проанализировано 16 образцов по показателям «Зола общая», «Влажность» и «Действующие вещества». Все испытания проведены в трехкратной повторности, за конечный результат принимали среднее из трех измерений. Листьев крапивы двудомной проанализирован 1 образец, корней и корневищ валерианы лекарственной – 1, черники обыкновенной побегов и плодов – 2, травы пижмы обыкновенной – 1, травы зверобоя – 2, травы душицы обыкновенной – 2, травы пустырника – 1, травы донника лекарственного – 2, побегов багульника болотного – 1, листьев березы – 1, травы полыни горькой – 1, мать и мачехи обыкновенной листьев – 1 образец. Полученные результаты представлены ниже.

По показателям доброкачественности «Влажность» и «Зола общая» все исследуемые образцы удовлетворяют требованиям соответствующих фармакопейных статей [7] (табл. 2).

Таблица 2

*Числовые показатели лекарственного растительного сырья*

Образец	Влажность	Зола общая
Душицы обыкновенной трава №1	9,5%	9,4%
Душицы обыкновенной трава №2	5,6%	4,5%
Пустырника трава	6,8%	8,8%
Зверобоя трава №1	8,2%	6,0%
Зверобоя трава №2	4,6%	4,4%
Побеги черники обыкновенной	4,9%	2,8%
Плоды черники обыкновенной	4,6%	2,8%
Донника трава №1	5%	7%
Донника трава №2	4,8%	8,8%
Мать и мачехи обыкновенной листья	5,7%	3,7%
Березы листья	4,3%	6,3%
Багульника болотного побеги	5,3%	4,2%
Крапивы двудомной листья	5,5%	3,9%
Пижмы обыкновенной трава	3,7%	9,5%
Валерианы лекарственной корневища с корнями	2,2%	13,6%
Полыни горькой трава	8,3%	12,1%

Согласно проведенному спектрофотометрическому определению, сумма флавоноидов в пересчёте на рутин в образце полыни горькой травы составила 0,89% (по ФС не менее 0,3%) [7].

Содержание эфирного масла образца багульника болотного побегов составило 0,14% (по ФС не менее 0,1%) [7].

При определении содержания оксикоричных кислот в пересчете на хлорогеновую, выяснили, что в нашем образце их содержится в среднем 3,3%, что согласуется с работами других исследователей [8].

Согласно проведенному спектрофотометрическому определению, сумма флавоноидов в образце пустырника травы составила 0,9% (по ФС не менее 0,2%) [7].

Для изученных видов дикорастущих лекарственных растений получены свежие экспедиционные данные и определены основные ресурсоведческие показатели доступных зарослей. На основании проведенного анализа можно заключить, что Нытвенский район обладает хорошим потенциалом для заготовки доброкачественного сырья исследованных видов. Результаты работы могут быть полезны провизорам, фитотерапевтам, а также

возможным изготовителям качественного локального сырья, в частности в рамках концепции импортозамещения

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Турышев А.Ю., Согрина А.Н., Касьянов З.В. Геоинформационные технологии в ресурсоведении лекарственных растений Пермского края // Использование геоинформационных систем и данных дистанционного зондирования Земли при решении пространственных задач : сб. науч. тр. Пермь, 2011. С. 24-28.
2. Нытвенский район / Википедия. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/Нытвенский\\_район](https://ru.wikipedia.org/wiki/Нытвенский_район) (дата обращения 14.05.2022).
3. Иллюстрированный определитель растений Пермского края / Под ред. С.А. Овёснова. Пермь: Книжный мир, 2007. 743 с.
4. Коротков И.В. Комплексная оценка ресурсов эфирномасличных лекарственных растений подзоны южной тайги Пермского края : дисс. канд фармац. наук. Пермь, 2007. 174 с.
5. Методика определения запасов лекарственных растений. М., 1986. 52 с.
6. Курицын А.В., Белоногова В.Д., Власов А.С. Сырьевой потенциал дикорастущих лекарственных растений Пермского края // Медицинский альманах. 2011. №5. С. 292-294.
7. Государственная фармакопея Российской Федерации [Электронный ресурс]. XIV издание. Том IV. URL: <https://femb.ru/record/pharmacopeia14> (дата обращения 27.04.2022).
8. Бобина Е.А., Шишорина Л.А., Дьякова Н.А. Влияние антропогенного воздействия на накопление оксикоричных кислот в листьях крапивы двудомной, собранной в урбоценозах Воронежской области // Смоленский медицинский альманах. 2021. №1. С. 48-51.

### Об авторах

### About the authors

Кузьменко Евгений Николаевич  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [red.prodlife@gmail.com](mailto:red.prodlife@gmail.com)

Evgeniy Nikolayevich Kuzmenko  
student, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[red.prodlife@gmail.com](mailto:red.prodlife@gmail.com)

Касьянов Захар Вячеславович  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[zaharyuga@gmail.com](mailto:zaharyuga@gmail.com)

Zakhar Vyacheslavovich Kasyanov  
candidate of pharmaceutical sciences, associate  
professor 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[zaharyuga@gmail.com](mailto:zaharyuga@gmail.com)

Непогодина Екатерина Александровна  
кандидат фармацевтических наук, доцент,  
Пермская государственная  
фармацевтическая академия Минздрава РФ,  
614070, г. Пермь, ул. Полевая, 2,  
[nea\\_82@bk.ru](mailto:nea_82@bk.ru)

Nepogodina Ekaterina Aleksandrovna  
candidate of pharmaceutical sciences, associate  
professor, 614070, Perm state pharmaceutical  
academy, 2, Polevaya, Perm, Russia,  
[nea\\_82@bk.ru](mailto:nea_82@bk.ru)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
N-(2-ГИДРОКСИБЕНЗОИЛ)-N'-(*n*-ТОЗИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II) и Co(II)  
В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ**

*Лахтина Н.С., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Синтезированы комплексы N-(2-гидроксибензоил)-N'-(*n*-тозил)гидразина (ГБСГ) с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачной среде. Исследование комплексов осуществлено методами ИК-спектроскопии, элементного, химического и термического анализа. На основании полученных результатов предложены структурные формулы выделенных комплексов. Рассчитаны значения констант равновесий реакций комплексообразования.

**Ключевые слова:** ацилсульфонилгидразины; цветные металлы; комплексообразование; органические лиганды.

**STUDY OF THE STRUCTURE OF COMPLEX COMPOUNDS  
N-(2-HYDROXYBENZOYL)-N'-(*p*-TOSYL)HYDRAZINE WITH Cu(II) and Co(II) IONS  
IN AMMONIA MEDIUM**

*Natalia S. Lakhtina, Yuliya B. Elchishcheva, Peter T. Pavlov*

Perm State University, Perm, Russia

Complexes of N-(2-hydroxybenzoyl)-N'-(*p*-tosyl)hydrazine (GBSH) with Cu(II) and Co(II) ions were synthesized in an ammonia medium. The complexes were studied by the methods of IR spectroscopy, elemental, chemical and thermal analysis. Based on the results obtained, the structural formulas of the isolated complexes are proposed. The values of the equilibrium constants of complex formation reactions are calculated.

**Keywords:** acylsulfonylhydrazines; non-ferrous metals; complexation; organic ligands.

Ранее были исследованы кислотно-основные равновесия в растворах N-(2-гидроксибензоил)-N'-(*n*-тозил)гидразина (ГБСГ) и его комплексах с ионами Cu(II) и Co(II) в аммиачных средах – определены оптимальные условия комплексообразования, установлены молярные соотношения [M(II)]:[ГБСГ], определены условные константы устойчивости комплексов [1]. Для установления механизма реакции комплексообразования ГБСГ с ионами Cu(II) и Co(II) представляет интерес препаративное выделение комплексов с целью установления структуры [2].

Комплексы ГБСГ с ионами Cu(II) и Co(II) синтезированы из аммиачных растворов в интервале pH ~ 10,0 – 11,5 и молярном соотношении [M(II)]:[ГБСГ] = 1:2 [2]. Комплексное соединение реагента с ионами Cu(II) представляет собой кристаллический осадок ярко-зеленого цвета, с ионами Co(II) – кристаллический осадок розово-фиолетового цвета.

Зарегистрированы и проанализированы данные ИК-спектров ГБСГ и его комплексов с ионами Cu(II) и Co(II) (табл. 1) [3]. В спектрах реагента наблюдаются две полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связей NH; в спектрах комплекса – одна полоса. На основании данных ИК-спектра комплекса ГБСГ образует с ионами Cu(II) в аммиачной среде внутрикомплексное соединение с вытеснением протонов NHSO<sub>2</sub>-группы и гидроксильной группы. Полоса валентных колебаний связи C=O в комплексе смещена на 43 см<sup>-1</sup> в

низкочастотную область по сравнению с лигандом, что свидетельствует о координации ГБСГ к металлу через атом кислорода карбонильной группы. Спектральная полоса гидроксильной группы, присутствующая в ИК-спектре реагента, отсутствует в спектре комплекса, что свидетельствует об образовании ковалентной связи О-Сu.

В ИК-спектре комплекса ГБСГ с ионами Со(II) отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям N–H и C=O связей. Появление полос поглощения C=N и C–O связей свидетельствует о том, что в комплексообразовании с ионами Со(II) участвует енольная форма ГБСГ с образованием ковалентных связей О–Со. В спектре комплекса ГБСГ с ионами Со(II) присутствуют полосы, соответствующие колебаниям ОН-группы, что подтверждает наличие возможных координированных молекул воды. Гидроксильная группа фенольного радикала в реакции комплексообразования не участвует.

Таблица 1

Частоты валентных колебаний ( $см^{-1}$ ) в ИК-спектрах N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(n-тозил)гидразина и его комплексных соединений с ионами Cu(II) и Со(II) (суспензия в вазелиновом масле)

Соединение	$\nu$ (NH-CO)	$\nu$ (NH-SO <sub>2</sub> )	$\nu$ (C=O)	$\nu$ (C=N)	$\nu$ (C-O)	$\nu$ (SO <sub>2</sub> )	$\nu$ (OH)
ГБСГ	3377	3212	1640	-	1088	1341 1165	3114
[Cu(II)]:[ГБСГ]=1:1	3178	-	1597	-	1126	1333 1159	-
[Со(II)]:[ГБСГ]=1:1	-	-	-	1576-	1088	1330 1144	3163 3292

Выполнен и интерпретирован элементный анализ ГБСГ и его комплексов с ионами Cu(II) и Со(II) (табл. 2). Практические результаты исследования наиболее близки к теоретическим расчетам для комплексов состава – CuL и СоL(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>.

Таблица 2

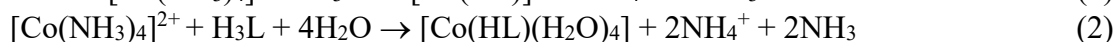
Элементный анализ комплексов [M(II)]:[ГБСГ]

Соединение	практ., %				теорет., %			
	C	H	N	S	C	H	N	S
CuL	45,47	3,79	7,58	8,66	45,70	3,26	7,62	8,71
СоL(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	32,06	5,00	7,86	7,20	38,63	4,60	6,44	7,36

Для определения содержания ионов Cu(II) и Со(II) в комплексных соединениях навески комплексов растворяли в концентрированной серной кислоте при нагревании и далее определяли комплексонометрическим титрованием [4]. В ходе исследования были получены следующие результаты: содержание Cu(II) в комплексе составило 17,15 %, Со(II) – 14,05 % при теоретическом содержании металлов в комплексе 17,29 % и 14,13 % соответственно. Поэтому был сделан вывод, что соотношение в комплексе [ГБСГ]:[Me(II)] составляет 1:1.

Для подтверждения координированных молекул воды в комплексе ГБСГ с ионами Со(II) проведен термический анализ. Убыль массы навески комплекса составляет 16,55 %. Теоретический расчет подтверждает координацию четырех молекул воды к иону Со(II) в комплексе.

В результате проведенных исследований можно предположить структурные формулы полученных комплексов (рисунок 1). Комплексообразование ГБСГ с ионами Cu(II) и Со(II) в аммиачной среде протекает по следующим уравнениям реакций (1, 2):



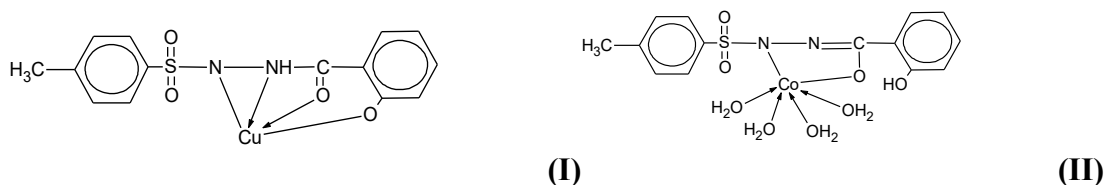


Рис. 1. Предполагаемые структурные формулы комплексов ГБСГ с ионами Cu(II) (I) и Co(II) (II)

Значения констант равновесий реакций комплексообразования аммиакатов Cu(II) и Co(II) с ГБСГ рассчитаны с учетом констант устойчивости комплексных соединений ГБСГ с ионами металлов, кислотно-основных равновесных форм органического реагента, возможных форм существования аммиакатов металлов [5, 6], участвующих во взаимодействии, по следующей формуле (3) [7]:

$$K_{\text{равн.}} = \frac{\beta[M(HL)] \cdot K_{a1,2}(H_3L)}{\beta([M(NH_3)_4]^{2+}) \cdot K_a^2(NH_4^+)} \quad (3)$$

где  $\beta([M(HL)])$  – условная константа устойчивости комплексных соединений ионов Cu(II) и Co(II) с ГБСГ;

$K_{a1,2}(H_3L) = K_{a1} \cdot K_{a2}$  – константа кислотной диссоциации реагента по I и II ступени;

$\beta([M(NH_3)_4]^{2+})$  – константа устойчивости аммиачных комплексов Cu(II) и Co(II);

$K_a(NH_4^+)$  – константа кислотной диссоциации ионов  $NH_4^+$ .

Значения констант равновесий реакций комплексообразования аммиакатов Cu(II) и Co(II) с ГБСГ составляет –  $1,57 \cdot 10^{15}$  и  $3,40 \cdot 10^7$  соответственно.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Библиографический список

1. Ельчищева Ю.Б., Горбунова К.С., Павлов П.Т. Разработка спектрофотометрической методики определения ионов Cu(II) с N-(2-гидроксibenzoил)-N'-(п-тозил)гидразином в аммиачных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2021. Т. 11, вып. 2. С. 103-113. DOI: <http://dx.doi.org/10.17072/2223-1838-2021-2-103-113>.
2. Чеканова Л.Г., Радужев А.В., Шабалина Л.С. Комплексообразование ионов тетраамин меди (II) с 1,2-диацилгидразинами // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. № 3. С. 477.
3. Э. Преч, Ф. Бюльман, К. Афвольтер Определение строения органических соединений. М.: Бином, 2006. 438 с.
4. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
6. Расчет равновесий в аналитической химии. URL: [http://chemequ.ru/online-progs/диаграммы\\_распределения/комплексы\\_металлов](http://chemequ.ru/online-progs/диаграммы_распределения/комплексы_металлов) (дата обращения: 20.05.2022).
7. Тананаев Н.А. Теоретические основы аналитической химии. Ч. I. Св.: УПИ, 1958. 170 с.

### Об авторах

Лахтина Наталья Сергеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [natalakhtina@gmail.com](mailto:natalakhtina@gmail.com)

### About the authors

Lakhtina Natalya Sergeevna  
student, Perm State National Research  
University, 614097, Perm, st. Bukireva, 15,  
[natalakhtina@gmail.com](mailto:natalakhtina@gmail.com)

Ельчищева Юлия Борисовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[analitik1973@mail.ru](mailto:analitik1973@mail.ru)

Yulia Borisovna Elchischeva  
PhD in Chemistry, Associate professor,  
614097, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, [analitik1973@mail.ru](mailto:analitik1973@mail.ru)

Павлов Петр Тимофеевич  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[pavlovpt@mail.ru](mailto:pavlovpt@mail.ru)

Pyotr Timofeevich Pavlov  
PhD in Chemistry, Associate professor,  
614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[pavlovpt@mail.ru](mailto:pavlovpt@mail.ru)

УДК 543

## ЭКСТРАКЦИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЕНИЯ (VII) И ХРОМА (VI) В СИСТЕМЕ БЕЗ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ

*Лесникова Д.А., Юминова А.А.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет,  
Пермь, Россия

В статье представлена экстракция микроколичеств перренат-ионов ( $\text{ReO}_4^-$ ) и дихромат-ионов ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) в расслаивающейся системе АП – ССК –  $\text{H}_2\text{O}$ . Рассмотрено влияние кислотности среды и введение неорганических солей-высаливателей на распределение перренатов и дихроматов между органической и водной фазами.

**Ключевые слова:** водная расслаивающаяся система, извлечение, антипирин, сульфосалициловая кислота, перренат-ионы, дихромат-ионы, неорганические высаливатели.

## EXTRACTION OF RHENIUM (VII) AND CHROME (VI) MICROAMOUNTS IN SYSTEM WITHOUT ORGANIC SOLVENT

*Darya A. Lesnikova, Aleksandra A. Yuminova.*

Perm State University, Perm, Russia

This article shows the extraction of trace amounts of perrenate ions ( $\text{ReO}_4^-$ ) and dichromat ions ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) in the aqueous delaminating system consisting of antipyrine (AP) and sulfosalicylic acid (SSA). The influence of the acidity of the medium and the introduction of inorganic salting-out agents on the distribution of perrenates and dichromates between the aqueous and organic phases has been studied.

**Key words:** water stratified system, extraction, antipyrine, sulfosalicylic acid, perrenate ions, dichromat ions, inorganic salting-out agents.



В ходе проведения работы по изучению степени извлечения рения (VII) и хрома (VI), была рассмотрена водная расслаивающаяся система на основе антипирина (АП) и сульфосалициловой кислоты (ССК). Важность системы без органического растворителя определяется временем расслаивания, а также возможностью растворения в воде органической фазы [1]. Следует подчеркнуть, что неорганические кислота и основание оказывают заметное влияние на расслаивание данной водной системы [2-3].

Экстракцию перренат- и дихромат-ионов в органическую фазу, образованную в результате расслаивания водной системы АП – ССК – H<sub>2</sub>O, осуществляли в делительных воронках на 50,0 мл с притертыми пробками. Общий объем системы был постоянным – 10,0 мл. При экстракции рения (VII) в воронку помещали раствор соли металла до достижения концентрации 180,0 мкг, 3,0 мл раствора АП (2,0 моль/л), 1,5 мл раствора ССК (2,0 моль/л) и необходимый объем дистиллированной воды. При экстракции хрома (VI) в воронку помещали раствор соли металла до достижения концентрации 100,0 мкг, а также 3,0 мл раствора АП (2,0 моль/л), 1,5 мл раствора ССК (2,0 моль/л) и необходимый объем дистиллированной воды. Делительные воронки встряхивали на шейкере LOIP LS-220 в течение 3 мин. и оставляли до полного расслоения и просветления фаз на 120 мин. В воронку добавляли неорганическую кислоту или щелочь для образования необходимого значения рН среды, а также вносили ряд неорганических высаливателей. Содержание перренат- и дихромат-ионов контролировали в водной и органической фазах.

Для определения содержания перренат-ионов после извлечения в водной системе, содержащей антипирин и сульфосалициловую кислоту, выбрана спектрофотометрическая методика с использованием тиоцианат-ионов, как наиболее чувствительная [4].

Тиоцианатный комплекс рения придает раствору оранжевый цвет при добавлении к перренат-иону в солянокислом растворе тиоцианата в роли лиганда. Для комплекса характерно светопоглощение равное 433 нм (рис. 1).

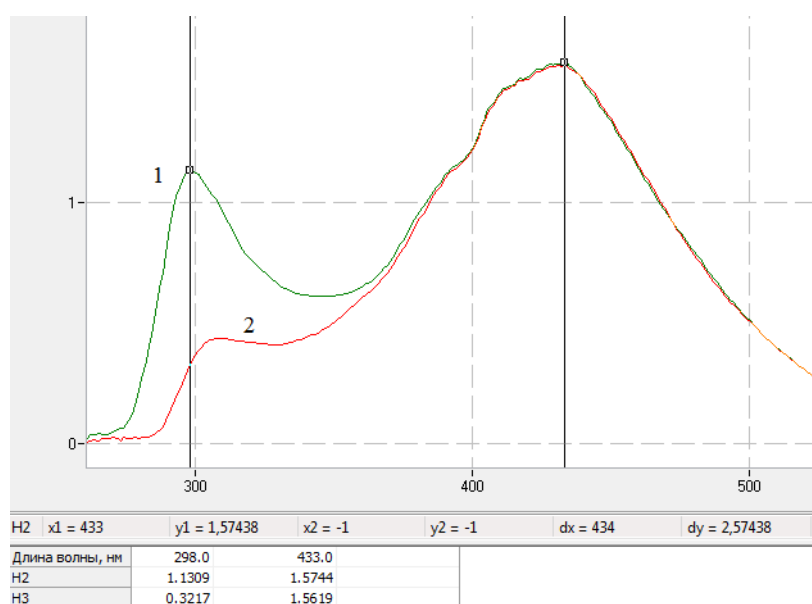


Рис. 1. Спектры поглощения тиоцианатного комплекса рения ( $C_{Re(VII)}=1 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $l=1$  см, СФ- 2000); 1 – КС/Н<sub>2</sub>О, 2 – КС/хол. опыт

Для определения содержания дихромат-ионов после извлечения в водной среде выбрана спектрофотометрическая методика с использованием дифенилкарбазида, как наиболее чувствительная [5].

Красно-фиолетовая окраска комплекса хрома с дифенилкарбазидом развивается в течение 10-20 минут после добавления реактива. Закон Бугера-Ламберта-Бера наблюдается в широком интервале концентраций 0,05-2,00 мкг/мл хрома (VI) [5]. Кислотность раствора для

определения хрома данным методом создается при помощи  $H_2SO_4$  с концентрацией в пределах 0,05-0,20 моль-экв/л. Комплекс определяют при светопоглощении 530-550 нм (рис.2).

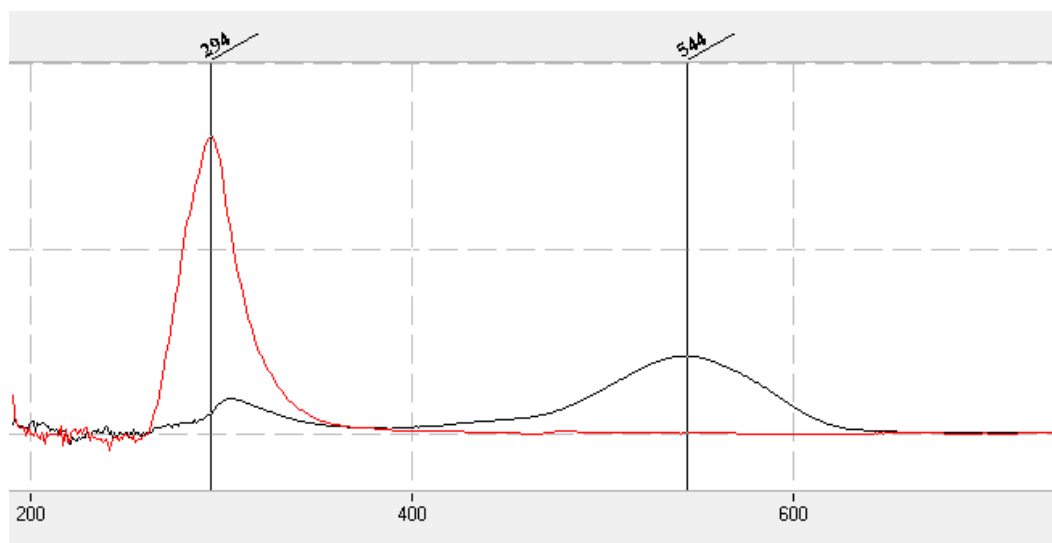


Рис. 2. Спектры поглощения дифенилкарбазидного комплекса хрома ( $C_{Cr(VI)}=3,85 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $l=1$  см, СФ- 2000); 1 – КС/ $H_2O$ , 2 – КС/хол. опыт

В выбранных условиях построены градуировочные графики в диапазоне концентраций перренат-ионов 5 – 200 мкг/25 мл и дихромат-ионов 5 – 100 мкг/25 мл (рис. 3).

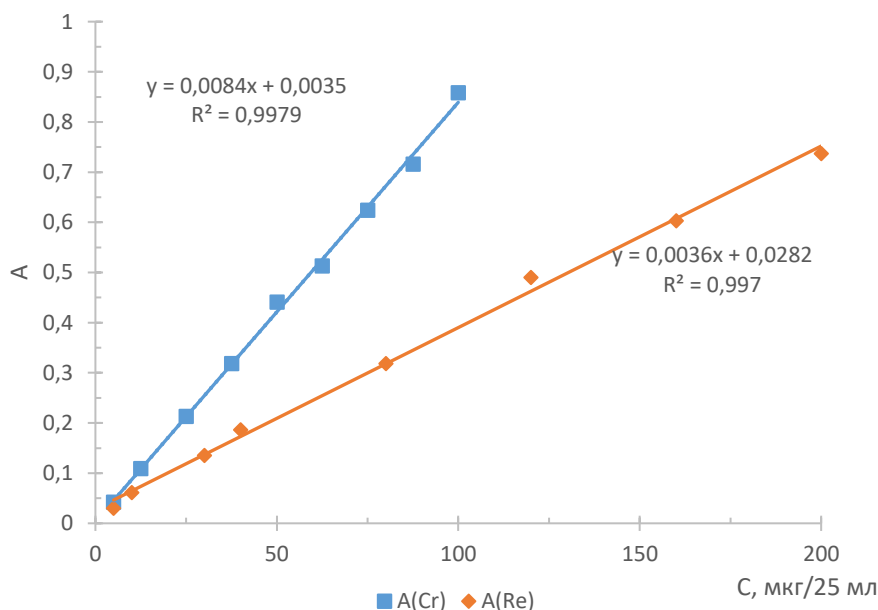


Рис. 3. Градуировочный график определения перренат-ионов в кислой среде ( $\lambda = 433$  нм,  $t = 40$  мин,  $l = 1$  см, ЮНИКО-1201) и дихромат-ионов в кислой среде ( $\lambda = 544$  нм,  $t = 15$  мин,  $l = 1$  см, ЮНИКО-1201)

В указанных диапазонах концентраций металлов отмечается линейность градуировочного графика.

На рис. 4 представлены зависимости степеней извлечения 180 мкг перренат- и 100 мкг дихромат-ионов от концентрации кислоты и щелочи в расслаивающейся системе.

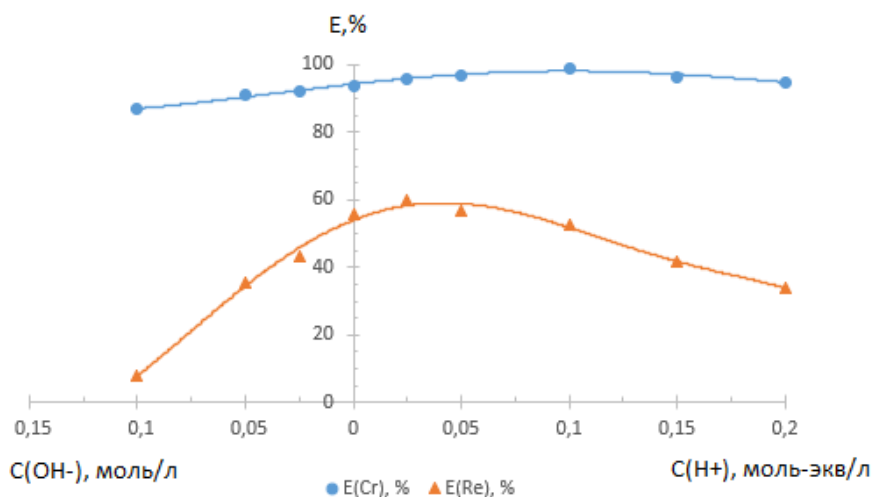


Рис. 4. Зависимость степени извлечения 180 мкг ионов рения (VII) и 100 мкг ионов хрома (VI) от добавки кислоты и щелочи в системе АП – ССК –  $H_2O$  ( $C_{АП} = 0,6$  моль/л;  $C_{ССК} = 0,3$  моль/л;  $V_{общ} = 10$  мл)

Следует отметить, что степень извлечения перренат-ионов без добавления неорганической кислоты и неорганической щелочи составляет 55,6 %, а степень извлечения дихроматов – 93,8 %.

Перренаты извлекаются не более, чем на 59,8 % и достигается такая степень извлечения при введении в исследуемую систему  $H^+$  до концентрации 0,025 моль/л. Введение гидроксид-ионов в исследуемую расслаивающуюся систему также оказывает влияние на экстракцию перренат-ионов: его извлечение не превышает 45,0 %.

Дихромат-ионы экстрагируются в органическую фазу на 98,9 % при введении  $H_2SO_4$  до концентрации 0,1 моль-экв/л. Введение гидроксид-ионов приводит к незначительному снижению  $E(Cr_2O_7^{2-})$  до 93,1 %.

Для того чтобы увеличить степень извлечения перренат- и дихромат-ионов исследовано влияние ряда неорганических высаливателей ( $Na_2SO_4$ ,  $NH_4Cl$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ) на процесс распределения  $ReO_4^-$  и  $Cr_2O_7^{2-}$  между водной и органической фазами. Влияние высаливателей представлено на рисунках 5 и 6.

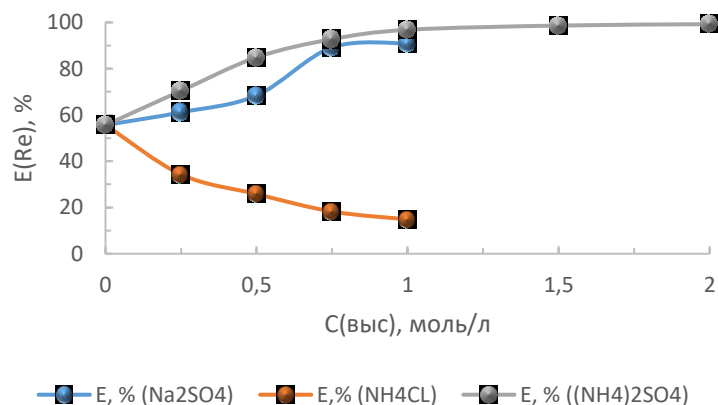


Рис. 5. Зависимость степени извлечения перрената от концентрации высаливателей ( $C_{АП} = 0,6$  моль/л;  $C_{ССК} = 0,3$  моль/л,  $C_{Re} = 180$  мкг,  $C(H^+) = 0,025$  моль/л).

Максимальную степень извлечения перренат-ионов обеспечивают 1,5 моль/л  $(NH_4)_2SO_4$  (98,6 %) и 2,0 моль/л  $(NH_4)_2SO_4$  (99,2 %). Неорганические соли, увеличивающие степень извлечения перренат-ионов, можно расположить в данной последовательности:  $(NH_4)_2SO_4 > Na_2SO_4 > NH_4Cl$ .

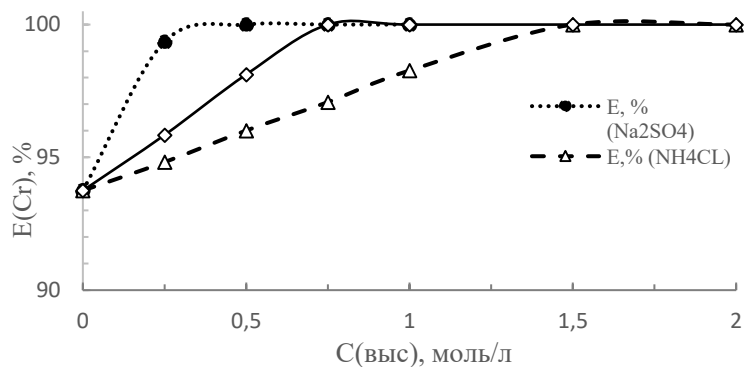


Рис. 6. Зависимость степени извлечения дихромата от концентрации высаливателей ( $C_{АП} = 0,6$  моль/л;  $C_{ССК} = 0,3$  моль/л,  $C_{Cr} = 100$  мкг,  $C(H^+) = 0,1$  моль-экв/л).

Исходя из рисунка можно отметить, что введение сульфата натрия и сульфата аммония до концентрации 0,50 моль/л и 0,75 моль/л соответственно приводит к количественному извлечению дихромат-ионов. Важно также, что ведение высаливателей в систему, содержащую антипирин и сульфосалициловую кислоту, приводит к увеличению объема органической фазы примерно вдвое ( $V_{Оф} = 2,0$  мл).

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86, № 8. С. 1174–1183.
2. Дегтев М. И., Юминова А.А., Максимов А. С. Способ концентрирования микроколичеств галлия, индия, железа (III), скандия и таллия (III) без применения органического растворителя // Вода: химия и экология. 2015. № 10(88). С. 75–81.
3. Дегтев М.И., Юминова А.А., Попова О.Н., Копылова М.Д. Расслаивающаяся система с антипирином и сульфосалициловой кислотой для экстракции ионов металлов // Вестник Пермского университета. Серия Химия. 2014. № 1(13). С. 28–39.
4. Бусев А.И., Фотометрическое определение рения роданидным методом – М.: Академия наук СССР, 1962. – 264 с.
5. Химические основы экстракционного метода разделения элементов./ АН СССР. Ин-т геохимии и аналит. химии им. В. И. Вернадского/ Отв. ред. чл.кор. АН СССР И. П. Алимарин - М.: Наука, 1966, с. 93-95.

### Об авторах

Лесникова Дарья Алексеевна  
бакалавр, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15,  
[darya.plotnikova.99@bk.ru](mailto:darya.plotnikova.99@bk.ru)

Юминова Александра Александровна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [aleks3004@list.ru](mailto:aleks3004@list.ru)

### About the authors

Darya Alekseevna Lesnikova  
bachelor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[darya.plotnikova.99@bk.ru](mailto:darya.plotnikova.99@bk.ru)

Aleksandra Aleksandrovna Yuminova  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, [aleks3004@list.ru](mailto:aleks3004@list.ru)

## ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАМИКРОПОРИСТЫХ СОРБЕНТОВ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Лузанова В.Д., Рожманова Н.Б., Нестеренко П.Н.*

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова, Москва, Россия

Изучены хроматографические свойства ультрамикropористого цеолита 13 X, в том числе молекулярно-ситовой эффект и зависимость удерживания низкомолекулярных соединений от их полярности с использованием метанола в качестве подвижной фазы. Рассмотрено влияние скорости подвижной фазы на эффективность разделения. В оптимальных условиях получены кривые Вант Гоффа и рассчитаны теплоты адсорбции воды из метанола. Показана возможность хроматографического определения воды в органических растворителях.

**Ключевые слова:** цеолит, фожазит, ВЭЖХ, адсорбция, эксклюзия по размеру

## APPLICATION OF ULTRAMICROPOROUS SORBENTS IN HIGH-PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY

*Viktoria D. Luzanova, Nina B. Rozhmanova, Pavel N. Nesterenko*

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia

Chromatographic properties of ultra-microporous zeolite 13 X are studied, including the molecular sieve effect and the dependence of the compounds retention as a function of their polarity with methanol as an eluent. The effect of flow rate on separation efficiency is evaluated. Under optimal conditions, Van't Hoff plots are obtained and the value of heats of adsorption of water from methanol is calculated. The possibility of the determination of water in organic solvents is demonstrated.

**Key words:** zeolite, faujazite, HPLC, adsorption, size exclusion.

К настоящему времени известно огромное количество сорбентов, используемых в качестве неподвижных фаз в ВЭЖХ. Однако разработка новых селективных и эффективных сорбентов остается основным направлением в развитии хроматографии. В последние годы повышенное внимание уделяется изучению адсорбционных свойств и возможности применения в жидкостной хроматографии ультрамикropористых сорбентов, таких как металлоорганические каркасы (МОК) [1], координационные органические полимеры [2], микropористые неорганические оксиды [3] или сорбенты с иммобилизованными макроциклами, например, краун-эфирами [4] и циклодекстринами [5].

Пористость сорбента имеет огромное значение в ВЭЖХ. Согласно классификации сорбентов по геометрической структуре и пористости, предложенной А.В. Киселевым [6], выделяют четыре типа адсорбентов: непористые (тип I); однородно-широкопористые, включающие макропористые (с диаметром пор  $D_{\text{pore}} > 20$  нм) и мезопористые ( $2 \text{ нм} < D_{\text{pore}} < 20$  нм) (тип II); однородно-микropористые ( $D_{\text{pore}} < 2$  нм) (тип III) и неоднороднопористые (тип IV). В последние годы в группе адсорбентов типа III стали выделять ультрамикropористые сорбенты ( $D_{\text{pore}} < 0,7$  нм).

Микropористые сорбенты, обладают рядом важных преимуществ, таких как высокая пористость, удельная поверхность (вплоть до  $17000 \text{ м}^2/\text{г}$  в случае МОК). В дополнение к этому

ультрамикропористые сорбенты, как правило, имеют набор одинаковых по геометрии (однородных) пор, диаметр которых примерно в два раза больше размера молекул для большинства низкомолекулярных соединений. Такая особенность сорбентов позволяет использовать молекулярно-ситовой эффект для повышения селективности разделения различных геометрических изомеров или выделения низкомолекулярных компонентов из сложной по составу смеси. Новым и перспективным вариантом использования ультрамикропористых сорбентов является кинетически селективная жидкостная хроматография [7], в которой селективность разделения зависит от линейной скорости подвижной фазы.

Большинство известных ультрамикропористых сорбентов, таких как МОК и координационные полимеры имеют серьезные недостатки, связанные с недостаточно высокой механической прочностью или изменением структуры сорбента в зависимости от состава подвижной фазы, и слабой гидролитической устойчивостью, особенно для МОК, что ограничивает их широкое использование в ВЭЖХ. Кристаллические алюмосиликаты или цеолиты, лишены таких недостатков. Применение цеолитов в качестве наполнителей колонок широко распространено в газо-адсорбционной хроматографии газов и легколетучих низкомолекулярных органических соединений. Существенно меньше известно о применении этого класса сорбентов в ВЭЖХ. Данная работа посвящена исследованию хроматографических свойств микропористого цеолита 13X в качестве неподвижной фазы для нормально-фазовой ВЭЖХ.

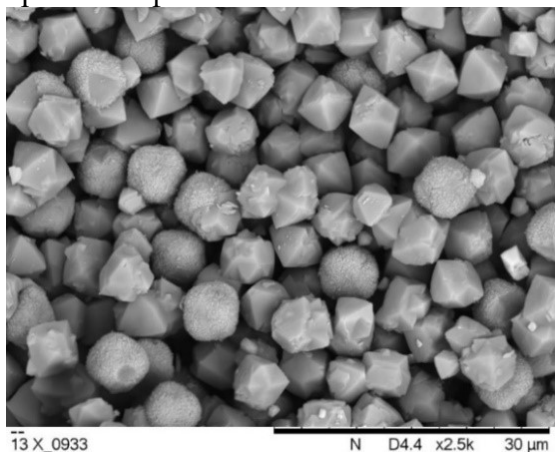


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия. Цеолит Ц-202-98

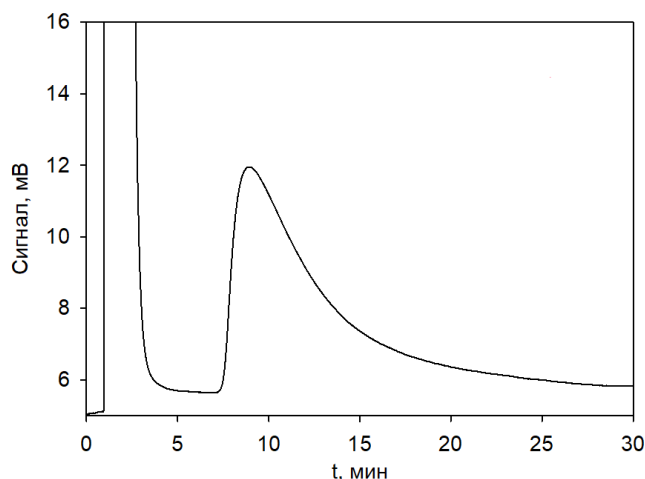


Рис. 2. Хроматограмма ДМФА. Колонка 100 x 4,6 мм, элюент метанол, 1 мл/мин, рефрактометр.  $V = 20$  мкл

В работе использовали колонки 100×4,6 мм и 50×4,6 мм из нержавеющей стали, заполненные суспензионным способом цеолитом 13X - фожазитом (образец Ц-202-98, ВНИИ НП, Москва) со средним размером частиц 5 мкм (рис. 1). Из изображений сорбента, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, видно присутствие в данном образце двух типов частиц с выраженной моно- и поликристаллической структурой. Анализ пористой структуры сорбента методом низкотемпературной адсорбции азота (ВЕТ) показал, что цеолит имеет микропористую структуру с преобладанием пор с диаметром 0,7 нм и небольшим количеством пор с размерами 1,3; 1,6 и 1,9 нм. Удельная поверхность сорбента, по данным ВЕТ составила 618 м<sup>2</sup>/г. Методом рентгеноструктурного анализа (РСА) подтверждено соответствие структуры образца Ц-202-98 структуре фожазита типа X (по международной классификации LSX). Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС) определен элементный состав цеолита и найдено, что данный образец находится в Na<sup>+</sup> форме и имеет мольное соотношение Si/Al = 1,228. Данное соотношение свидетельствует об относительно высокой полярности цеолита 13X вследствие относительно высокого содержания алюминия.

В условиях ВЭЖХ был изучен молекулярно-ситовой эффект при использовании в качестве сорбатов модельных соединений с различными кинетическими диаметрами. Получена зависимость удерживания набора модельных сорбатов с малыми кинетическими диаметрами ( $< 0,6$  нм) от их полярности ( $P'$ ) по Снайдеру [8] с использованием метанола в качестве элюента. Удерживание на колонке с цеолитом 13X наблюдали только для соединений с полярностью выше, чем у метанола ( $P' = 5,1$ ), при этом наиболее сильно удерживалась вода ( $P' = 10,1$ ). При подборе оптимальных условий для проведения экспериментов были построены кривые Ван-Деемтера. С использованием извлеченных данных были получены хроматограммы содержания воды в различных органических соединениях (рис. 2). Из зависимостей Ван Гоффа  $\ln k - (1/T)$  рассчитаны значения теплот адсорбции ( $\Delta H$ ) воды из метанола. Полученное, относительно невысокое, значение  $\Delta H = 4,8 \pm 0,3$  кДж/моль хорошо согласуется с литературными данными о незначительном различии теплот адсорбции воды и метанола из газовой фазы на различных цеолитах. Данный факт объясняет высокую элюирующую способность метанола по отношению к воде. Найдено, что повышение температуры хроматографической колонки с 25 до 65°C приводит к незначительному увеличению времени удерживания воды, а также к повышению эффективности разделения.

В оптимальных условиях построены градуировочные зависимости площади хроматографического пика воды от ее содержания в органических растворителях с использованием рефрактометрического детектора. Определено содержание микропримесей воды в ряде органических веществ, например, в диметилсульфоксиде найдено 0,64 масс. % воды, а в ацетонитриле 1,38 масс. % (оба реактива имели марки чистоты «ч» и были производства Реахим). Для подтверждения правильности полученных результатов содержание воды в ацетонитриле и метаноле дополнительно определяли методом титрования по Карлу Фишеру. Результаты по содержанию воды, полученные двумя разными методами, удовлетворительно совпадают.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00584а).  
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Arrua R.D., Peristy A., Nesterenko P.N., Das A., D'Alessandro D.M., Hilder E.F. UiO-66@SiO<sub>2</sub> core-shell microparticles as stationary phases for the separation of small organic molecules // *Analyst* – 2017. - Vol. 142. - iss. 3. - P. 517-524. [doi: 10.1039/C6AN02344D]
2. Wang Z., Zhang S., Chen Y., Zhang Z., Ma S. Covalent organic frameworks for separation applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2020. – Vol. 49. – iss. 3. - P. 708-735 [doi: 10.1039/C9CS00827F]
3. Лузанова, В. Д. Хроматографические свойства широкопористого цеолита 13X. / В. Д. Лузанова, Н. Б. Рожманова, С. Н. Ланин, П. Н. Нестеренко. - Текст: непосредственный // *Физико-химические методы в междисциплинарных экологических исследованиях. : материалы Всероссийского симпозиума и школы-конференции молодых ученых. Севастополь, 27 октября – 03 ноября 2021 г. / Москва : Изд-во Граница, 2021. - С. 256-257.*
4. Mohammadzadeh Kakhki R. M. Application of crown ethers as stationary phase in the chromatographic methods // *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.* – 2013. – Vol. 75. – iss. 1-2. – P. 11-22. [doi: 10.1007/s10847-012-0158-0]
5. Li N., Allen L. J., Harrison R. G., Lamb J. D. Transition metal cation separations with a resorcinarene-based amino acid stationary phase // *Analyst* – 2013. – Vol. 138. – iss. 5. – P. 1467-1474. [doi: 10.1039/c2an36562f]
6. Киселев, А. В. Газо-адсорбционная хроматография : монография / А.В. Киселев, Я. И., Яшин. - Москва : Изд-во Наука, 1967. - 256 с. - Текст : непосредственный.
7. Нестеренко П. Н. Кинетически селективная жидкостная хроматография. // *Лаборатория и производство* - 2022. - № 1-2. - С.92-100. [doi: 10.32757/2619-0923.2021.1-2.20.92.100]

8. Snyder L. R. Introduction to Modern Liquid Chromatography : монография / L. R. Snyder, J. J. Kirkland. - 2-е изд.; New York : John Wiley & Sons Inc., 1979. – 863 p. - ISBN 0-471-03822-9  
- Текст : непосредственный

### Об авторах

Лузанова Виктория Дмитриевна  
студент, Московский государственный  
университет имени М. В. Ломоносова,  
Химический факультет, 119991, г. Москва,  
ул. Ленинские горы, дом 1, строение 3,  
[viktorialuzanova.1998@gmail.com](mailto:viktorialuzanova.1998@gmail.com)

Рожманова Нина Борисовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Московский государственный университет  
имени М. В. Ломоносова, Химический  
факультет, 119991, г. Москва,  
ул. Ленинские горы, дом 1, строение 3,  
[nb.rozhmanova@mail.ru](mailto:nb.rozhmanova@mail.ru)

Нестеренко Павел Николаевич  
доктор химических наук, профессор,  
Московский государственный университет  
имени М. В. Ломоносова, Химический  
факультет, 119991, г. Москва,  
ул. Ленинские горы, дом 1, строение 3,  
[nes.pavel@gmail.com](mailto:nes.pavel@gmail.com)

### About the authors

Viktoria Dmitrievna Luzanova  
student, 119991, Lomonosov Moscow State  
University, Chemistry department, 1 building  
3, Leninskie gory, Moscow, Russia,  
[viktorialuzanova.1998@gmail.com](mailto:viktorialuzanova.1998@gmail.com)

Nina Borisovna Rozhmanova  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 119991, Lomonosov Moscow State  
University, Chemistry department, 1 building  
3, Leninskie gory, Moscow, Russia,  
[nb.rozhmanova@mail.ru](mailto:nb.rozhmanova@mail.ru)

Pavel Nikolaevich Nesterenko  
doctor of chemical sciences, professor  
associate professor, 119991, Lomonosov  
Moscow State University, Chemistry  
department, 1 building 3, Leninskie gory,  
Moscow, Russia,  
[nes.pavel@gmail.com](mailto:nes.pavel@gmail.com)



## ЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА (II) И ИНДИЯ (III) ИЗ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ АНТИПИРИН – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ХЛОРОВОДОРОДНАЯ (АЗОТНАЯ) КИСЛОТА – ВОДА

*Лобанова А.А., Дегтев М.И., Кнутов Д.С., Медведев А.П.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Приведены сведения об извлечении двухзарядного катиона ( $Zn^{2+}$ ) и трехзарядного индия (III) из водных расслаивающихся систем, содержащих антипирин (АП), салициловую кислоту (СК), хлороводородную или азотную кислоты. Были определены оптимальные концентрации АП и СК, их соотношения, обеспечивающие расслаивание водных систем с указанными реагентами.

**Ключевые слова:** экстракция, цинк, индий, антипирин.

## EXTRACTION OF ZINC (II) AND INDIUM (III) FROM STRATIFYING SYSTEMS ANTIPYRYNE – SALICYLIC ACID – HYDROCHLORIC (NITRIC) ACID – WATER

*Anna A. Lobanova, Michail I. Degtev, Dmitriy S. Knutov, Aleksander P. Medwedew*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Extraction of Zn (II) and Indium (III) in water stratifying systems containing antipyrin, salicylic acid, hydrochloric or nitrogen acid was described. The optimal concentrations of antipyrin and salicylic acid were determined, their ratios that ensure the relaxation of water systems with these reagents.

**Key words:** extraction, zinc, indium, antipyrine.

Установлено, что АП (0,60 моль/л) и СК (0,30 моль/л) в объёме водной фазы 10,0 мл при нагревании в градуированных пробирках до 85 °С и встряхивании последних 4–5 раз по 1 минуте в течение 15 мин образуют две фазы. Нижняя фаза объёмом 0,8–1,8 мл является органической фазой (ОФ), содержащей органическую соль – салицилат антипириния (фазообразователь), а верхняя фазы – водная (ВФ), которая содержит непрореагировавшие АП и СК. Ранее [1] было показано, что отношение АП : СК = 0,30 : 0,30 также обеспечивает расслаивание водной фазы с объёмом ОФ = 1,8 мл. В указанный объём количественно экстрагируется железо (III).

В данных условиях была исследована экстракция макроколичеств цинка (II) и индия (III). Поскольку АП – слабое основание, то по сравнению с диантипирилметаном (ДАМ) и его гомологами, экстрагирует в ОФ лучше комплексы внедрения или смешанные комплексы. В лучшем случае можно ожидать извлечение однозарядных комплексных анионов, например,  $[FeCl_4]^-$  [2]. Поэтому даже при высоких концентрациях АП (0,60 моль/л) и СК (0,30 моль/л) при  $C(HCl) > 0,50$  моль/л извлечение катионов Zn (II) уменьшается. Так, в интервале концентраций хлороводородной кислоты 0,010–0,50 моль/л степень извлечения не превышает 27,0 %, а дальнейшее повышение  $C(HCl)$  приводит к гомогенизации системы АП – СК – HCl – H<sub>2</sub>O.

В отличие от цинка (II) трёхзарядный катион индия количественно экстрагируется из нитратных растворов.

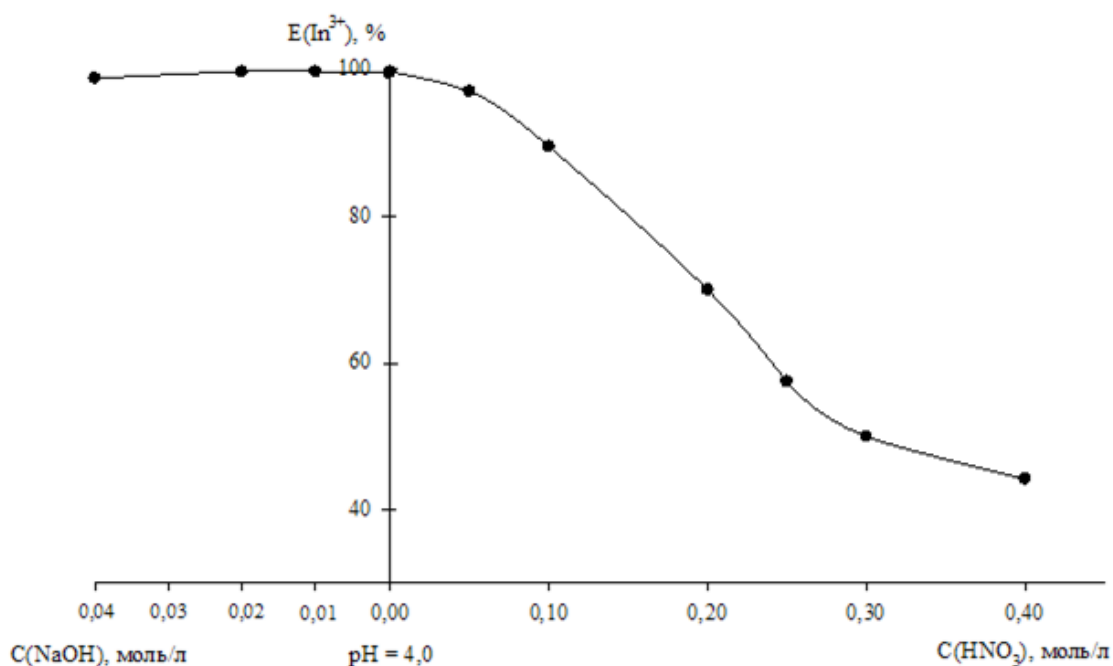


Рис. Влияние концентрации  $HNO_3$  и  $NaOH$  на степень извлечения индия (III) из расслаивающейся системы  $АП - СК - HNO_3 - H_2O$

Как следует из рисунка, степень извлечения  $In^{3+}$  при  $pH = 4,0$  составляет 99 %, при  $C(HCl) = 0,10$  моль/л его экстракция уменьшается до 90,0 %, а при  $C(HNO_3) = 0,30$  моль/л – до 50 %. Введение носителя  $NaNO_3$  в концентрации 2,0 моль/л обеспечивает количественное извлечение элемента в интервале  $C(HNO_3)$  от  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до 0,15 моль/л. Необходимо отметить, что приведенный интервал увеличивается при введении в системе раствор 0,10 моль/л  $NaOH$  до 4,50 мл. Таким образом, индий (III) количественно извлекается в более широком интервале  $pH$ . В оптимальных условиях экстракции индия (III) построена изотерма экстракции катиона и установлено, что в ОФ переходит 14,0 мл 0,10 моль/л индия. Насыщение ОФ ионом индия наблюдается при концентрации последнего в водной фазе, равной 0,90 моль/л. Химический анализ экстракта и кривая экстракции индия позволяют допустить извлечение смешанного комплекса  $[In(NO_3)_2 \cdot 2АП \cdot 1СК]$ , сольватированного одной молекулой салицилата антипирина.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90275).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Алексеева А.А., Бородулина Н.Д., Дегтев М.И. Об экстракции макроколичеств железа (III) в расслаивающихся системах антипирин – бензойная (салициловая) кислота – вода // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т.7, №1. С. 28.
2. Русакова А.В., Дегтев М.И. Экстракция железа (III), галлия (III) и таллия (III) в расслаивающейся системе диантипирилметан – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода // Современные наукоемкие технологии. 2012. №5, С. 59–63.

## Об авторах

Лобанова Анна Алексеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15

Дегтев Михаил Иванович  
профессор кафедры аналитической химии  
и экспертизы, Пермский государственный  
национальный исследовательский универ-  
ситет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

Кнотов Дмитрий Сергеевич  
ассистент кафедры аналитической химии  
и экспертизы, аспирант, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [knutovds@psu.ru](mailto:knutovds@psu.ru)

Медведев Александр Павлович  
старший преподаватель кафедры  
аналитической химии и экспертизы,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15  
[anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

## About the authors

Lobanova Anna Alekseevna  
student, 614097, Perm State University,  
Bukireva str., Perm, Russia

Degtev Michail Ivanovich  
Professor of department of analytical chemistry  
and expertise, 614097, Perm State University,  
Bukireva str., Perm, Russia,  
[anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

Knutov Dmitry Sergeevich  
Assistant of department of analytical chemistry  
and expertise, postgraduate student, 614097,  
Perm State University, Bukireva str., Perm,  
Russia, [knutovds@psu.ru](mailto:knutovds@psu.ru)

Medwedew Aleksandr Pavlovich  
Professor of department of analytical chemistry  
and expertise, 614097, Perm State University,  
Bukireva str., Perm, Russia, [anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИИ ЦИРКОНИЛ-ИОНОВ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ПРОПИЛДИАНТИПИРИЛМЕТАН – САЛИЦИЛОВАЯ КИСЛОТА – ВОДА

*Мельникова К.С., Дегтев М.И., Кнутов Д.С.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследована экстракция цирконил-ионов в расслаивающейся системе пропилдиантипирилметан – салициловая кислота – хлороводородная кислота – вода. Найдены оптимальные условия извлечения цирконил-ионов в расслаивающейся системе. Максимальная степень извлечения, равная 92,5 %, достигается при концентрации хлороводородной кислоты 4,0 моль/л, и при этом необходимо в расслаивающуюся систему вводить неорганический высаливатель хлорид лития в концентрации 4 моль/л.

**Ключевые слова:** пропилдиантипирилметан, цирконил-ионы, экстракция.

## INVESTIGATION OF EXTRACTION OF ZIRCONYL IONS IN STRATIFYING SYSTEM PROPYLDIANTIPYRYLMETHANE – SALICYLIC ACID – WATER

*Kristina S. Melnikova, Michail I. Degtev, Dmitriy S. Knutov*  
*Perm State University, Perm, Russia*

The extraction of zirconyl ions in a stratifying system propyldiantipyrylmethane – salicylic acid – hydrochloric acid – water is described. Optimal conditions for the extraction of zirconyl ions in a delaminating system are found. It was found that the maximum degree of extraction equal to 92.5% is achieved at a concentration of hydrochloric acid of 4 mol/l, and at the same time it is necessary to introduce an inorganic salting agent lithium chloride in a concentration of 4 mol/l into the stratifying system.

**Key words:** propyldiantipyrylmethane, zirconyl ions, extraction.

Экстракция катионов металлов в виде галогенидных ацидокомплексов – наиболее часто встречающийся и широко распространенный метод выделения металлов в аналитической химии.

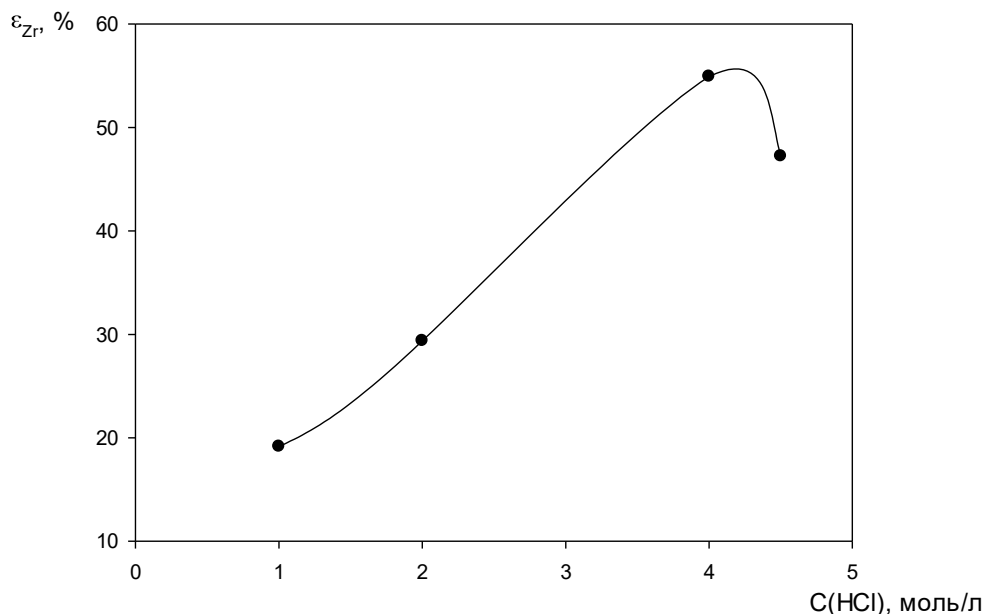
Процессы извлечения ацидокомплексов металлов представляет большой интерес, но в то же время достаточно сложен. Именно поэтому таким процессам посвящено огромное количество исследований, описанных в научной литературе. Изучение состава экстрагируемых комплексных соединений, их гидратация и сольватация, а также другие процессы, связанные с экстракцией, привлекают внимание химиков-исследователей [1].

Цирконий обычно находится в своих соединениях и экстрагируется в степени окисления (IV). Так как галогенидные комплексы этого элемента достаточно мало устойчивы, и склонны к гидролизу, его экстракция с достижением достаточно высоких степеней извлечения имеет место лишь при достаточно высоких концентрациях сильных минеральных кислот и галогенид-ионов. Однако, поскольку условия достаточно жесткие, избирательность извлечения невелика [1].

Исследование извлечения цирконил-ионов проводили в градуированных пробирках с притертыми пробками, помещая в них навески пропилдиантипирилметана (ПДАМ) и салициловой кислоты (СК), взятые на аналитических весах, хлороводородную кислоту и

оксохлорид циркония (IV) добавляли в виде растворов. Для изучения влияния неорганических солей в качестве высаливателей вводили также соответствующие количества хлоридов натрия, калия, аммония или лития. После этого доводили общий объем системы до 10,0 мл дистиллированной водой и нагревали пробирки на водяной бане до 60–80 °С в течение 20–40 мин, периодически встряхивая не менее 5 раз, до растворения всех компонентов. После нагревания пробирки охлаждали до комнатной температуры. Небольшая по объему (до 2,0 мл) нижняя фаза содержала экстрагируемый комплекс металла. Концентрацию цирконил-ионов в каждой из фаз расслаивающейся системы устанавливали комплексонометрически.

На рис.1 представлены результаты экстракции цирконил-ионов в органическую фазу в исследуемой системе, содержащей ПДАМ и СК.



*Рис. 1. Зависимость степени извлечения цирконил-ионов от концентрации хлороводородной кислоты в системе ПДАМ – СК – HCl – вода ( $C_{ПДАМ} = 0,20$  моль/л,  $C_{СК} = 0,10$  моль/л,  $C_{ZrO^{2+}} = 0,010$  моль/л,  $V_{общ} = 10,0$  мл)*

Как видно из рис.1, степень извлечения цирконил-ионов находится в пределах 19–55 %. Установлено, что при концентрации HCl 4,50 моль/л и выше фаза не образуется. При  $C_{ПДАМ} = 0,20$  моль/л и  $C_{СК} = 0,10$  моль/л максимальное извлечение цирконил-ионов наблюдается при концентрации хлороводородной кислоты 4,0 моль/л.

Поскольку увеличение концентрации хлороводородной кислоты давало нам не только увеличение pH, но и повышение концентрации хлорид ионов, а также рост степени извлечения, можно предположить, что степень извлечения повышалась за счет увеличения концентрации хлорид ионов, поэтому в качестве неорганических высаливателей было решено применить несколько хлоридов металлов, конкретно хлоридов калия, натрия, аммония и лития (KCl, NaCl, NH<sub>4</sub>Cl, LiCl). Результаты исследования представлены на рис.2.

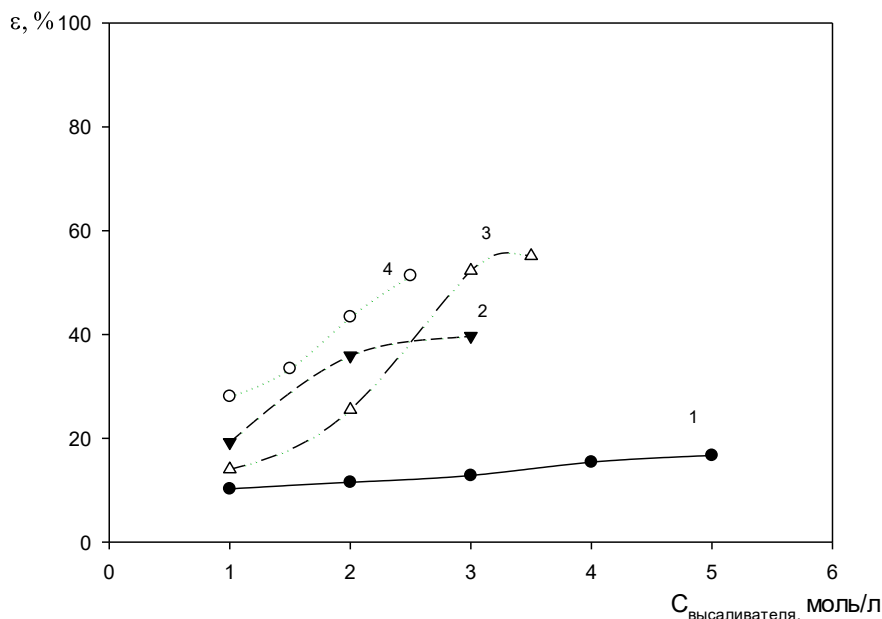


Рис. 2. Зависимость степени извлечения цирконил-ионов от концентрации высаливателя (1 – KCl, 2 – LiCl, 3 – NH<sub>4</sub>Cl, 4 – NaCl) в системе ПДАМ – СК – HCl – вода ( $C_{\text{ПДАМ}} = 0,20$  моль/л,  $C_{\text{СК}} = 0,10$  моль/л,  $C_{\text{ZrO}^{2+}} = 0,010$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 1,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл)

Так как наивысшая степень извлечения цирконил-ионов была достигнута при концентрации хлороводородной кислоты 4,0 моль/л, то следует рассмотреть влияние высаливателей с данной концентрацией кислоты. При концентрации кислоты 1,0 моль/л наибольшее увеличение степени извлечения наблюдалось с хлоридом аммония и хлоридом лития, поэтому было принято решение рассмотреть их с концентрацией хлороводородной кислоты 4 моль/л. Полученные результаты представлены на рис.3.

ε, %

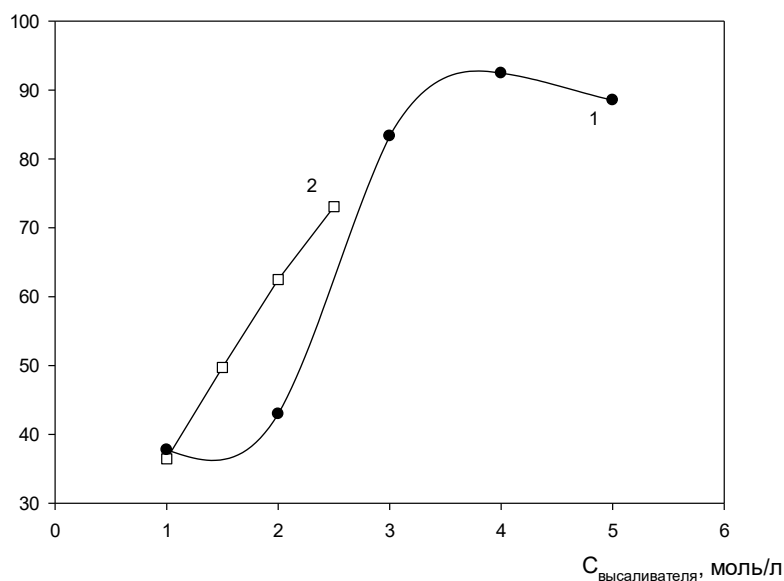


Рис. 3. Зависимость степени извлечения цирконил-ионов от концентрации высаливателя (1 – LiCl, 2 – NH<sub>4</sub>Cl) в системе ПДАМ – СК – HCl – вода ( $C_{\text{ПДАМ}} = 0,20$  моль/л,  $C_{\text{СК}} = 0,10$  моль/л,  $C_{\text{ZrO}^{2+}} = 0,010$  моль/л,  $C_{\text{HCl}} = 4,0$  моль/л,  $V_{\text{общ}} = 10,0$  мл)

Как видно из рис. 2, максимальную степень извлечения цирконил-ионов при концентрации  $\text{HCl} = 1,0$  моль/л обеспечивает 3,5 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (55,13%). Необходимо отметить также, что введение высаливателей в исследуемую расслаивающуюся систему, содержащую ПДАМ и СК, увеличивает объем органической фазы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90275).*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Экстракция галогенидных комплексов металлов / Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. – М.: Наука, 1973. – с. 286-289.
2. Комплексные соединения циркония и гафния с диантипирилметанами и их использование в аналитической химии: автореферат кандидатской диссертации / Петров Б.И., Перм. ун-т, 1968. – 33 с.
3. Дегтев М.И., Попова О.Н., Юминова А.А. Расслаивающиеся системы без органического растворителя – эффективный и безопасный тип экстракции ионов металлов // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86, № 8. С. 1174–1183.

### Об авторах

Мельникова Кристина Сергеевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [kris.melnickova2000@yandex.ru](mailto:kris.melnickova2000@yandex.ru)

Дегтев Михаил Иванович  
Профессор кафедры аналитической химии  
и экспертизы, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614990, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

Кнотов Дмитрий Сергеевич  
Ассистент кафедры аналитической химии  
и экспертизы, аспирант, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет, 614990,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [knutovds@psu.ru](mailto:knutovds@psu.ru)

### About the authors

Melnikova Kristina Sergeevna  
student, 614097, Perm State University,  
Bukireva str., Perm, Russia,  
[kris.melnickova2000@yandex.ru](mailto:kris.melnickova2000@yandex.ru)

Degtev Michail Ivanovich  
Professor of department  
of analytical chemistry and expertise,  
614097, Perm State University, Bukireva str.,  
Perm, Russia, [anchem@psu.ru](mailto:anchem@psu.ru)

Knutov Dmitry Sergeevich  
Assistant of department of analytical chemistry  
and expertise, postgraduate student,  
614097, Perm State University, Bukireva str.,  
Perm, Russia, [knutovds@psu.ru](mailto:knutovds@psu.ru)

## ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ 2-(4-МЕТИЛ-5-СУЛЬФАНИЛ-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)-1-(4-ФЕНИЛ-1Н-1,2,3-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ) ЭТАН-1-ОНОМ В СРЕДЕ 5М СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

*Плотникова М.Д., Шитоева А.Д.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Коррозия металлических изделий и конструкций наносит большой финансовый и экологический вред нашей планете. Становление наиболее металлоёмких отраслей промышленности, таких как тепловая и атомная энергетика, транспортная [1], химическая, эксплуатации металлических изделий в промышленности [2] и в городском хозяйстве, способствуют росту потерь металла от коррозии. Целью данной работы является исследование ингибирующих свойств 2-(4-метил-5-сульфанил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(4-фенил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил)этан-1-она коррозии и наводороживания стали 08 кп в кислой среде, при помощи гравиметрических и механических испытаний [3].

**Ключевые слова:** ингибиторы коррозии, наводороживание, триазолы, гетероциклические соединения

## 2-(4-METHYL-5-SULFANYL-4H-1,2,4-TRIAZOL-3-YL)-1-(4-PHENYL-1H-1,2,3-TRIAZOL-1-YL) ETHANE-1-ONE AS THE CORROSION INHIBITOR OF LOW-CARBON STEEL IN 5 M HYDROCHLORIC ACID

*Maria D. Plotnikova, Anastasia D. Shitoeva*

Perm State National Research University, Perm, Russia

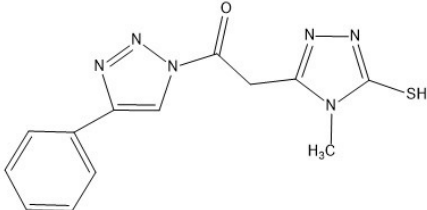
Metal products and structures corrosion causes great financial and environmental damage to our planet. The developing of metal-intensive industries, such as thermal and nuclear power, transport [1], chemical industry [2] and the urban economy, consists with the growth of metal losses from corrosion. The purpose of this work is the researching of 2-(4-methyl-5-sulfanyl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)-1-(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)ethane-1-one as the corrosion and hydrogenation inhibitor of low-carbon steel in acidic environment by gravimetric and mechanical tests [3].

**Keywords:** corrosion inhibitors, hydrogenation, triazoles, heterocyclic compounds

### Методика эксперимента

Материалом для исследования служили образцы, изготовленные из малоуглеродистой стали С1018 состава, % (мас.): Fe–98.5; С–0.08; Mn–0.25; Si–0.03; P–0.04; S–0.4; Cr–0.1; Ni–0.30; Cu–0.30, Эксперимент выполнялся в 5М растворе HCl, приготовленном на основе дистиллированной воды и HCl марки «х.ч.». В качестве ингибитора коррозии и наводороживания использовалось азотсодержащее гетероциклическое соединение, производное триазола (таблица 1).



Химическое соединение, исследуемое в работе в качестве ингибитора	
Формула	Название соединения
	2-(4-Метил-5-сульфанил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(4-фенил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил)этан-1-он

Для гравиметрических испытаний использовали пластинки прямоугольной формы из стали 08кп размером 25x20x2 мм. Рабочая площадь поверхности составляла 1180 мм<sup>2</sup>.

Скорость коррозии стали при гравиметрических исследованиях ( $K$ ) рассчитывали согласно формуле [4]:

$$K = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau},$$

Защитный эффект ингибитора ( $Z$ ) и коэффициент торможения ( $\gamma$ ) определяли по формулам [4]:

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100\%,$$

$$\gamma = \frac{K_0}{K},$$

где,  $m_0$  – масса исходного образца, г;  
 $m$  – масса образца после коррозионных испытания и удаления продуктов коррозии, г;  
 $S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;  
 $\tau$  – время испытания, ч;  
 $K_0$  и  $K$  – скорости коррозии стали соответственно в чистом растворе и с добавкой ингибитора, г/м<sup>2</sup>·час;

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Определение защитного действия проводилось по следующему алгоритму [3]:

1) Подготовка образцов – стальных пластин размером 2\*20\*25 мм. Они подвергались шлифовке, обезжириванию этиловым спиртом, взвешиванию.

2) Подготовка рабочих растворов. Были приготовлены растворы хлороводородной кислоты с концентрацией ингибитора от 50 до 200 мг/л.

3) Коррозия образцов. Образцы на 24 ч. помещались в банки с растворами кислоты, банки закрывались крышками.

4) Определение защитного действия. После коррозии образцы вынимались из раствора, протирались фильтровальной бумагой, подвергались сушке. Продукты коррозии удалялись мягким ластиком. Образцы обезжиривались этиловым спиртом и взвешивались снова.

Согласно гравиметрическим испытаниям (таблица 2) при введении в коррозионную среду химического соединения 2-(4-метил-5-сульфанил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(4-фенил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) этан-1-он в диапазоне концентраций 50 до 200 мг/л скорость наблюдается уменьшается скорости коррозии с 13,02 г/м<sup>2</sup>·час в чистой кислоте до 4,18 до 2,34 г/м<sup>2</sup>·час соответственно, степень торможения при этом увеличивается с 3,1 до 5,57 и ингибирующий эффект усиливается с 67% до 82%. Таким образом, наилучшим защитным действием в 5 М растворе HCl 2-(4-метил-5-сульфанил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(4-фенил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил)этан-1-он обладает при концентрации 200 мг/л (табл. 2).

Результаты гравиметрических испытаний исследуемого соединения в качестве ингибиторов коррозии

С <sub>инг.</sub> , мг/л	К, г/см <sup>2</sup> ·ч	γ	Z, %
0	13,02	-	-
50	4,18	3,11	67
100	2,84	4,58	78
200	2,34	5,57	82

К недостатку данного соединения как ингибитора коррозии следует отнести долгое время растворения (около трёх суток), возрастающее с концентрацией, поэтому максимальная концентрация, взятая нами, равна 200 мг/л.

Способность 2-(4-метил-5-сульфанил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(4-фенил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил)этан-1-она замедлять проникновение водорода в сталь исследовали при катодном наводороживании стали в потенциостатическом режиме в течение 2 часов с последующими механическими испытаниями на разрыв для установления характера излома. Эксперимент проводили в 5 М растворе HCl при стандартных условиях.

Динамическое растяжение проволоочных образцов, изготовленных из стали 08 кп диаметром 0,25 мм и длиной 7 см, осуществляли на установке МР 005.

Структуру изломов образцов после испытаний на разрыв исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S 3400N. Результаты микроскопического анализа изломов представлены на рис. 1.

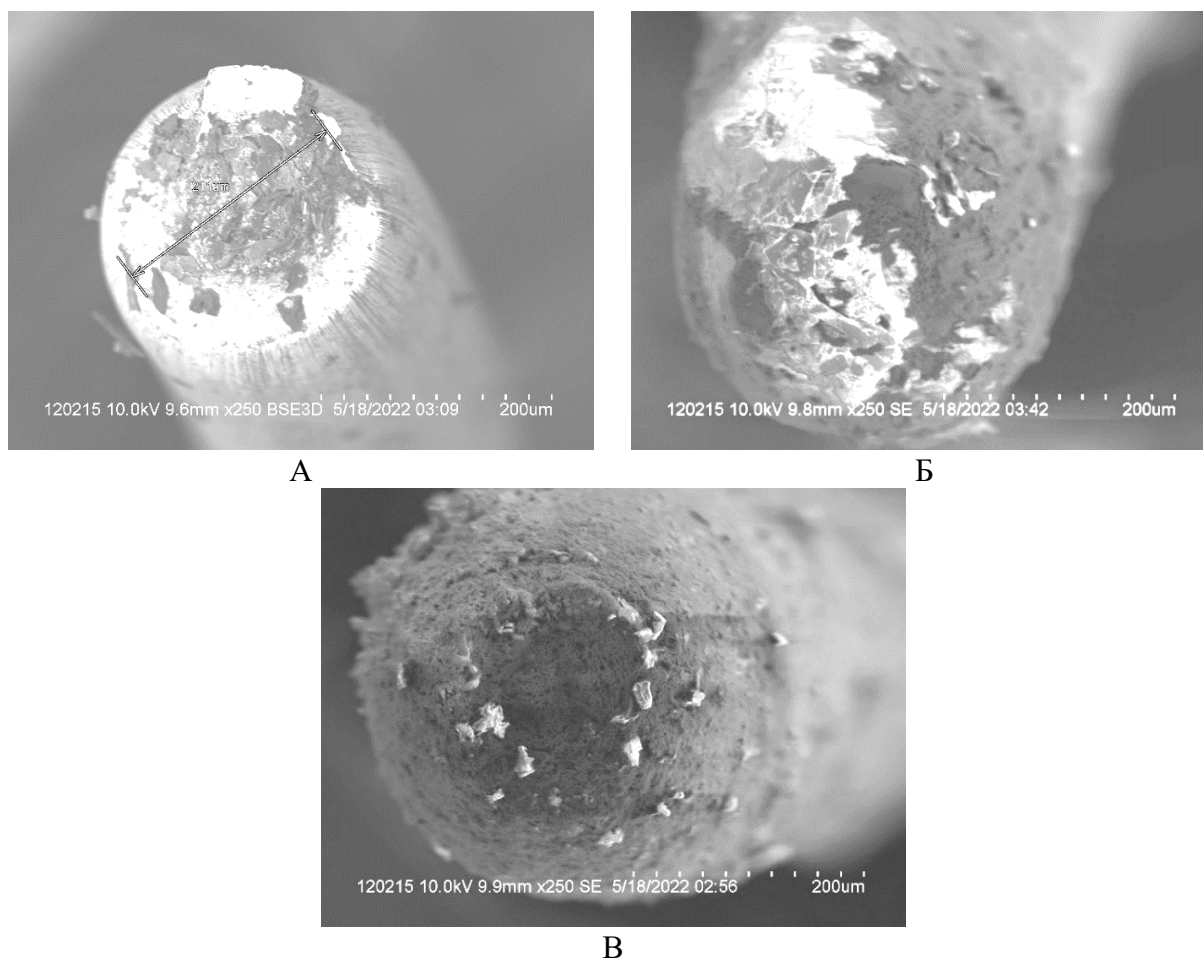


Рис.1. Структура изломов стали при растяжении на воздухе (А) структура излома без наводороживания, после катодной поляризации в 5 М растворе HCl без (Б) и с добавкой ингибитора 2-(4-метил-5-сульфанил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(4-фенил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) этан-1-она (В)

Согласно рисунку 1 А, изломы образцов стали 08 кп до катодной поляризации имеют вязкий характер разрушения, о чем говорит наличие сформированной при разрушении шейки. При наводороживании в 5 М растворе HCl происходит существенное изменение характера излома. В этом случае происходит значительное охрупчивание материала вследствие проникновения водорода вглубь материала, на смену вязкому разрушению приходит хрупкий излом. При введении в среду для наводороживания 100 мг/л ингибитора 2-(4-метил-5-сульфанил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(4-фенил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) этан-1 –она также можно наблюдать вязкий излом с отчетливо сформированной шейкой, однако ее диаметр несколько больше, чем до наводороживания.

Таким образом, исследуемый 2-(4-метил-5-сульфанил-4Н-1,2,4-триазол-3-ил)-1-(4-фенил-1Н-1,2,3-триазол-1-ил) этан-1 –он проявляет ингибирующие свойства по отношению к малоуглеродистой стали 08 кп, а также адсорбируясь на ее поверхности препятствует проникновению водорода в материал.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Mumtaz A Quraishi., Dheeraj S Chauhan., Viswanathan S. Saji, Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors Principles and Applications, 456 P.
2. Ракоч, А. Г. Коррозия и защита металлов : газовая коррозия металлов. Курс лекций / А. Г. Ракоч, Ю. А. Пустов, А. А. Гладкова. — Москва : Издательский Дом МИСиС, 2013. — 56 С.
3. Семенова И. В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И. В. Семеновой — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. — 183 С.
4. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. -Л.: Химия, 1986. — 346 С.
5. Уильям Д. Каллистер, мл. Дэвид Дж. Ретвич, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры), 2011. — 298 С.

### Об авторах

Плотникова Мария Дмитриевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614068,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[Plotnikova-md@mail.ru](mailto:Plotnikova-md@mail.ru)

Шитоева Анастасия Дмитриевна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614068, г. Пермь, ул.  
Букирева, 15, [shitoeva0910@gmail.com](mailto:shitoeva0910@gmail.com)

### About the authors

Plotnikova Maria Dmitrievna  
Candidate of Chemical Sciences, Associate  
Professor, Perm State University, 15  
Bukireva str., Perm, 614068,  
[Plotnikova-md@mail.ru](mailto:Plotnikova-md@mail.ru)

Shitoeva Anastasia Dmitrievna  
student, Perm State University, 15 Bukireva  
str., Perm, 614068, [shitoeva0910@gmail.com](mailto:shitoeva0910@gmail.com)

## ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СИНТЕТИЧЕСКИХ СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ЛЕЗВИЙ НОЖНИЦ СТЕКЛОФОРМУЮЩИХ МАШИН

*Пономарев Д.А., Красновских М.П., Щербань М.Г.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Сравниваются физико-химические характеристики смазочно-охлаждающих жидкостей на синтетической основе Gelltex-425 и Acmos 46-45: поверхностное натяжение водных эмульсий, работа адгезии к поверхности металла и антикоррозионный эффект.

**Ключевые слова:** смазочно-охлаждающая жидкость, поверхностное натяжение, работа адгезии, ингибитор коррозии.

## STUDY OF THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF SYNTHETIC CUTTING FLUIDS FOR SCISSOR BLADES OF GLASS-FORMING MACHINES

*Daniil A. Ponomarev, Marina P. Krasnovskikh, Marina G. Shcherban*

Perm State University, Perm, Russia

The physical and chemical characteristics of synthetic-based cutting fluids Gelltex-425 and Acmos 46-45 are compared: surface tension of aqueous cutting fluid emulsions, adhesion work and anti-corrosion protection effect.

**Key words:** cutting fluid, surface tension, adhesion work, corrosion inhibitor.

Ножницы капельного питателя стеклоформирующих машин отрезают капли расплавленной стекломассы, из которой впоследствии формируются стеклотарные изделия. В процессе работы требуется постоянное охлаждение и смазывание лезвий ножниц. Для этого используются специальные смазочно-охлаждающие жидкости. СОЖ смешивается с водой, образуя эмульсию, и эмульсия разбрызгивается на ножницы. СОЖ для ножниц могут содержать минеральное масло, растительные масла или же только синтетические смазывающие компоненты. Преимущество синтетических смазок перед маслосодержащими в том, что они более экологичны и биоразлагаемы [1], обладают лучшей моющей способностью, а также менее чувствительны к жесткой воде [2, 3]. Данное исследование посвящено сравнению физико-химических характеристик смазок для лезвий ножниц Gelltex-425 (Россия) и Acmos 46-45 (Германия). Эти смазки не содержат масел и являются полностью синтетическими. Обычно смазки для лезвий ножниц используются в рабочем разбавлении 1:1200 – 1:800 (в некоторых случаях возможно большее или меньшее разбавление).

В работе исследованы поверхностное натяжение водных эмульсий смазок, их адгезия к поверхности металла и антикоррозионный эффект.

Поверхностное натяжение и угол смачивания определялись с помощью прибора для измерения краевого угла смачивания Kruss DSA25E.

Изотерма поверхностного натяжения смазок строилась для водных эмульсий смазки в диапазоне разбавлений "смазка:вода" от 1:3000 до 1:200. Поверхностное натяжение определялось по методу висящей капли. По изотерме поверхностного натяжения можно сделать предположения о различной форме мицелл, образующих эмульсию, при разных концентрациях. Кроме того, более низкое значение поверхностного натяжения эмульсии

может говорить о ее более эффективных моющих и смачивающих свойствах [4] и лучшей смазывающей способности [5]. На рисунке 1 представлены изотермы поверхностного натяжения (в полулогарифмических координатах) для смазок G-425 и Асмос 46-45.

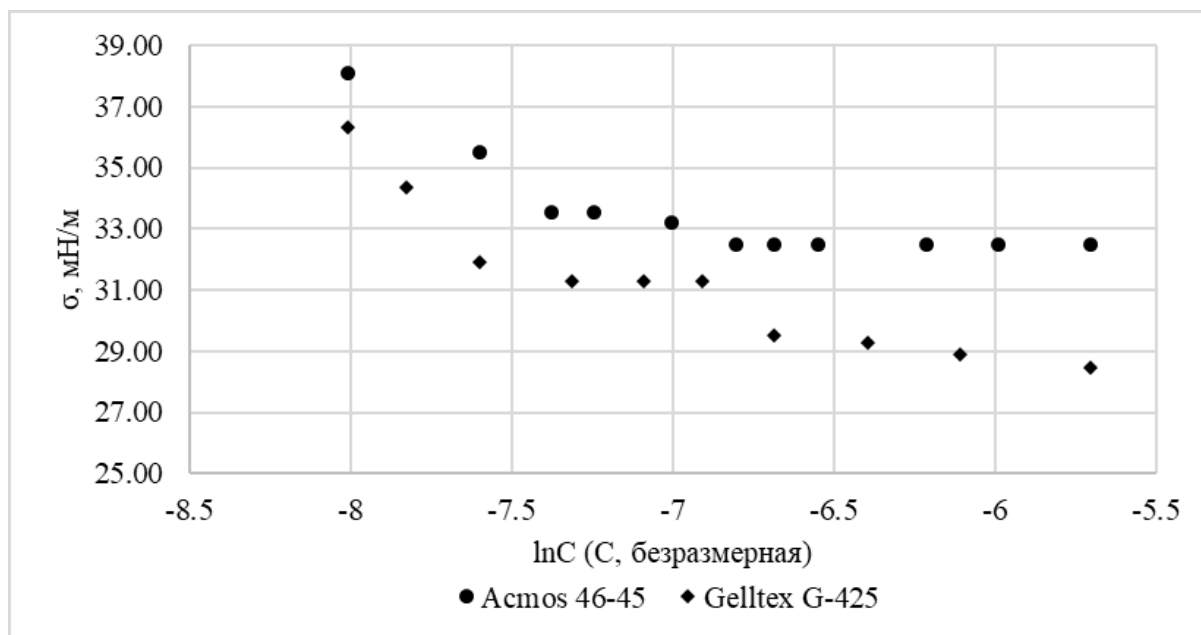


Рис. 1 Изотермы поверхностного натяжения

На изотермах поверхностного натяжения обеих смазок наблюдаются горизонтальные участки, соответствующие постоянному поверхностному натяжению и мицеллам определенной формы.

Таблица 1

Границы горизонтальных участков на изотерме поверхностного натяжения

Смазка	Границы горизонтальных участков, разбавление	σ, мН/м (1:1000)
Асмос 46-45	1/1600 – 1/1400; 1/900 – 1/300	33.19
Gelltex-425	1/1500 – 1/1000	31.29

Предполагается, что смазка будет эффективно работать в данных диапазонах разбавлений, поскольку при небольшом изменении рабочей концентрации смазки поверхностное натяжение раствора существенно не изменится [6]. Для смазки Асмос 46-45 установлено, что наибольшая эффективность достигается при разбавлении 1:900 [7]. Значения поверхностного натяжения при разбавлении 1:1000 примерно одинаковы для обеих смазок, что может говорить об одинаковой моющей и смазывающей способности смазок при данном разбавлении.

Далее был определен краевой угол смачивания металлических пластин водной эмульсией смазки. Работа адгезии вычислялась по уравнению Юнга, исходя из значений поверхностного натяжения и краевого угла смачивания:

$$W_A = \sigma \cos\theta, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение, мН/м,  $\theta$  – краевой угол смачивания, рад.

На рисунке 2 приведены графики зависимости работы адгезии от разбавления. Вид изотерм работы адгезии схож, значения работы адгезии для разных разбавлений близки друг к другу.

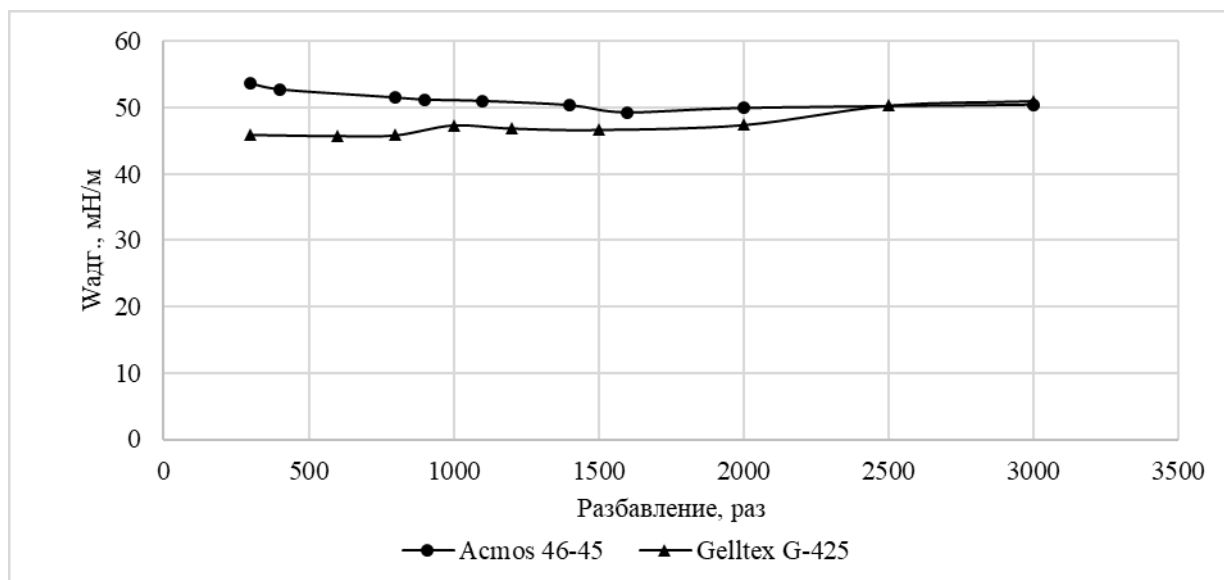


Рис. 2. Изотермы работы адгезии

Антикоррозионный эффект смазок определялся гравиметрическим способом, согласно ГОСТ 9.506-87 [8] и ГОСТ 9.502-82 [9]. В опыте использованы металлические образцы, изготовленные из быстрорежущей стали марки Р6М5. Образцы выдерживались при температуре 70°C в течение 24 часов. В качестве коррозионной среды была выбрана дистиллированная вода и хозяйственно-питьевая вода (холостой опыт) и эмульсия смазки в объемном разбавлении 1:1000, приготовленная на дистиллированной или хозяйственно-питьевой воде. Массовые показатели коррозии рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \times t}, \quad (2)$$

где  $K$  – скорость коррозии  $г/м^2 \cdot ч$ ,  $\Delta m$  - разность масс образцов до и после испытания,  $г$ ;  $S$  – площадь поверхности образцов,  $м^2$ ,  $t$  – время выдержки образцов в коррозионной среде,  $ч$ .

Защитный эффект смазки определялся по уравнению:

$$Z = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \times 100\%, \quad (3)$$

где  $K_1$  – скорость коррозии в дистиллированной или хозяйственно-питьевой воде без смазки,  $г/м^2 \cdot ч$ ;  $K_2$  – скорость коррозии в эмульсии смазки,  $г/м^2 \cdot ч$ . Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

*Антикоррозионный эффект смазок*

Смазка	$K$ , $г/(м^2 \cdot ч) \cdot 10^4$ , дист. вода	$Z$ (дист. вода),%	$K$ , $г/(м^2 \cdot ч) \cdot 10^4$ , хоз.-пит. вода	$Z$ (хоз.-пит. вода),%
нет	13.01	-	11.52	-
Acmos 46-45	0.50	96.14	6.23	45.92
Gelltex-425	2.82	78.29	11.84	-2.76

Смазка Acmos 46-45 показывает более высокий антикоррозионный эффект, особенно в жесткой воде, который может быть обусловлен наличием в составе смазки комплексообразователей, связывающих ионы жесткости [10]. На рисунке 3 представлен внешний вид образцов после коррозии в хозяйственно-питьевой воде в присутствии смазок G-425 и Acmos 46-45.



*Рис. 3 Внешний вид стальных образцов после коррозии в хозяйственно-питьевой воде в присутствии смазки G-425 (слева) и Астос 46-45 (справа)*

При этом, в случае коррозии образцов со смазкой, продукты коррозии легко удаляются тряпкой (рис. 4, в центре и справа). В случае коррозии без смазки (холостой опыт), продукты коррозии имеют вид плотного темного налета, который невозможно убрать ни тряпкой, ни ластиком (рис.4, слева).



*Рис. 4 Внешний вид образцов после удаления продуктов коррозии, слева направо: холостой опыт, G-425, Астос 46-45; опыт в хозяйственно-питьевой воде*

Таким образом, смазки Gelltex-425 и Астос 46-45 обладают схожими поверхностно-активными характеристиками и работой адгезии к поверхности. При этом, смазка Астос 46-45 имеет более высокий антикоррозионный эффект. Для повышения антикоррозионного эффекта смазки G-425 необходим поиск эффективных ингибиторов коррозии, которые способны смешиваться с липофильными веществами (компонентами смазки) и при этом обеспечивать высокий защитный эффект в водной среде.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*



## Библиографический список

1. [Электронный ресурс] URL: <https://pts-oil.ru/clauses/mineralnye-ili-sinteticheskie-sozh/> (дата обращения: 21.05.2022)
2. [Электронный ресурс] URL: <https://nppsintez.com/product/produkty-dlya-steklotarnoy-promyshlennosti/smazka-dlya-lezviy-nozhnic-stekloformiruyushchih-mashin-gelltex-425/> (дата обращения: 21.05.2022)
3. [Электронный ресурс] URL: <https://oil-titan.ru/produktsiya/smazochnye-materialy-dlya-stekolnoy-promyshlennosti-vitrolis/> (дата обращения: 21.05.2022)
4. Белов Д. В., Беляев С. Н. Механизм моющего действия в химии поверхностных явлений //Орбиталь. – 2019. – №. 1 (4). – С. 5-29.
5. Калмыков В. В. и др. Исследование зависимости смазываемости конструкционных материалов от величины поверхностного натяжения масел //Современные наукоемкие технологии. – 2017. – №. 6. – С. 47-51.
6. Kolokolnikova A. S. et al. Influence of a water-miscible surfactant-based cutting fluid on the corrosion of r6m5 steel in a neutral medium //Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2022. – Т. 65. – №. 4.
7. [Электронный ресурс] URL: <https://henax.pl/acmos-46-45/> (дата обращения: 21.05.2022)
8. ГОСТ 9.506-87 – 1988. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности М.: Издательство стандартов, 1993. 16 с.
9. ГОСТ 9.502-82 – 1984 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ингибиторы коррозии металлов для водных систем М.: Издательство стандартов, 1993. 17 с.
10. Зоря Е. И., Лощенкова О. В., Киташов Ю. Н. К вопросу переработки отработанных современных смазочно-охлаждающих жидкостей //Промышленный сервис. – 2015. – / № 1. – С. 30-35.

### Об авторах

Пономарев Даниил Андреевич  
аспирант, Пермский государственный  
национальный исследовательский универ-  
ситет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[ponomarev1006@gmail.com](mailto:ponomarev1006@gmail.com)

Красновских Марина Павловна  
кандидат технических наук, старший  
преподаватель, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [krasnovskih@yandex.ru](mailto:krasnovskih@yandex.ru)

Щербань Марина Григорьевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097, г.  
Пермь, ул. Букирева, 15, [ma-sher74@mail.ru](mailto:ma-sher74@mail.ru)

### About the authors

Ponomarev Daniil Andreevich  
graduate student, 614097, Perm State  
University, 15, Bukireva, Perm, Russia,  
[ponomarev1006@gmail.com](mailto:ponomarev1006@gmail.com)

Marina Pavlovna Krasnovskikh  
candidate of technical sciences, senior lecturer,  
61409, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, [krasnovskih@yandex.ru](mailto:krasnovskih@yandex.ru)

Marina Grigorievna Shcherban  
candidate of chemical sciences, assistant  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, [ma-sher74@mail.ru](mailto:ma-sher74@mail.ru)



## ВЛИЯНИЕ ТИОМОЧЕВИНЫ НА СВОЙСТВА Au-ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ СУЛЬФИТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

*Попова А.М.<sup>1</sup>, Петухов И.В.<sup>1</sup>, Ходырева Ю.Ю.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>ПАО «Пермская научно-производственная приборостроительная компания», Пермь, Россия

<sup>2</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Описано влияние введенной добавки тиомочевина на структуру и свойства золотых покрытий, осажденных на медную подложку из бесцианидного сульфитного электролита золочения.

**Ключевые слова:** Au-покрытия, бесцианидные электролиты золочения, тиомочевина.

## THIOUREA INFLUENCE ON GOLD COATINGS PLATED FROM SULFITE SOLUTION

*Anna M. Popova<sup>1</sup>, Igor V. Petukhov<sup>1</sup>, Julia Yu. Khodyreva<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Perm Scientific-Industrial Instrument-Making Company, Perm, Russia

<sup>2</sup>Perm State University, Perm, Russia

The influence of thiourea add in non-cyanide sulfite plating gold bath on features of coatings and its structure was studied.

**Key words:** Au-coatings, sulfite gold bath, thiourea.

Сульфитные электролиты золочения используются для осаждения достаточно толстых слоев золота через маску фоторезиста в микроэлектронике и интегральной оптике, для изготовления устройств, работающих в СВЧ-диапазоне. Толщина осаждаемых слоев может превышать 20 мкм. Покрытия осаждаются на подложки, обладающие низкой шероховатостью поверхности. Адгезия покрытий к подложке является одной из важнейших характеристик. Снижение адгезии и даже отслоение покрытий от подложки может быть связано с высокими внутренними напряжениями в покрытиях. При этом внутренние напряжения могут достигать весьма высоких значений. Покрытия могут отслаиваться вместе с нижележащими технологическими слоями и даже захватывать в процессе отслаивания фрагменты подложки (например, ниобата лития, используемого при изготовлении интегрально-оптических СВЧ-модуляторов). В то же время обычные механические методы определения внутренних напряжений (метод гибкого катода и его аналоги) не позволяют адекватно оценить величину внутренних напряжений, поскольку определение внутренних напряжений происходит в отсутствии перемешивания электролита (а сульфитный электролит золочения в процессе работы должен интенсивно перемешиваться). Также не удается осадить покрытия необходимой толщины, поскольку в отсутствие перемешивания может происходить «разложение» электролита (выделение дисперсного осадка частиц золота в объеме электролита). Использование механических методов определения внутренних напряжений дает заниженные результаты [1] и не позволяет объяснить причины отслоения покрытий от подложки.

Использование метода рентгеноструктурного анализа показало, что причиной отслоения Au-покрытий от подложки могут быть высокие внутренние напряжения растяжения. Возможной причиной возникновения напряжений растяжения в гальванических покрытиях являются вакансии [2, 3]. Для снижения внутренних напряжений необходимо уменьшить концентрацию вакансий. Это в ряде случаев достигается введением в электролит

соединений серы. Атомы серы, включаясь в покрытие, занимают вакантные узлы, что приводит к снижению напряжений растяжения.

В данной работе исследовано влияние тиомочевины на структуру и свойства Au-покрытий, осаждаемых из сульфитного электролита.

Сульфитный электролит содержал, г/л:  $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$  (в пересчете на металл) – 8,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  – 30, стабилизатор – 3. Температура электролита –  $50^\circ\text{C}$ ,  $i_k = 2,5 \text{ mA/cm}^2$ , продолжительность осаждения 100-120 мин, скорость вращения магнитной мешалки во всех опытах была постоянной, покрываемая площадь поверхности составляла 5-6  $\text{cm}^2$ . Тиомочевину вводили в концентрации 10, 50 и 200 мг/л. При этом толщина покрытий была не менее 15 мкм. Такая толщина покрытий позволяла получать рентгеновские дифрактограммы покрытий, на которых линии меди (подложки, на которую проводилось осаждение золота) отсутствовали.

Исследования проводились с использованием рентгеновского дифрактометра Bruker Advanced ESO на кобальтовом излучении. Для определения внутренних напряжений использовали линии с максимальными углами отражения – (311) и (222).

Внутренние напряжения (напряжения 1-го рода) рассчитывали по формуле[4]:

$$\sigma_x + \sigma_y = - \frac{E}{\mu} \cdot \frac{\Delta d}{d} \quad (1)$$

где

$E$  – модуль Юнга, Па (для Au равен  $77 \cdot 10^9$  Па[5]),

$\mu$  – коэффициент Пуассона (для золота равен 0,42),

$d$  – межплоскостное расстояние исследуемого образца,

$\Delta d$  – разница между межплоскостными расстояниями образца и эталона.

Также по уширению рентгеновских линий проводилась оценка размера блоков ( $D_{\text{HKL}}$  – областей когерентного рассеяния) по уравнению Селякова-Шерера:

$$D_{\text{HKL}} = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cdot \cos \vartheta_{\text{HKL}}} \quad (2)$$

где

$\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,

$\beta$  – физическое уширение линии,

$\vartheta_{\text{HKL}}$  – угловое положение максимума.

Параллельно с измерением внутренних напряжений проводилось измерение твердости, поскольку величина твердости определенным образом связана с внутренними напряжениями. Микротвердость покрытий измерялась по методу Виккерса с помощью полуавтоматического твердомера DM-8 (Affri). Измерения проводились при нагрузке 3 г. Представленные в работе результаты – средние значения 10-16-ти измерений, доверительный интервал рассчитан при доверительной вероятности равной 0,95.

Исследование влияния тиомочевины проводилось следующим образом: приготовленный электролит был разделен на две порции. В первой порции последовательно было осаждено 3 образца без добавок тиомочевины (контрольные образцы). Во второй порции электролита первый образец осаждался при концентрации тиомочевины 10 мг/л, при осаждении второго образца из этой порции концентрация увеличивалась до 50 мг/л, третьего до 200 мг/л. Характеристики полученных таким образом покрытий затем сравнивались.

Результаты определения микротвердости покрытий представлены в табл. 1, из которых следует, что твердость покрытий, полученных с добавкой тиомочевины заметно выше твердости контрольных образцов (без добавки тиомочевины). Кроме того, в обоих случаях по мере работы электролита твердость покрытий увеличивалась, но разница в твердости покрытий, полученных без добавки и с добавкой, составляла почти 20 кгс/мм<sup>2</sup>. Повышение концентрации тиомочевины приводило к снижению блеска покрытий, при концентрации 200 мг/л осаждались матовые покрытия.

Таблица 1

*Микротвердость покрытий, полученных из сульфитного электролита золочения без добавки и с добавкой тиомочевины*

№ образца	Концентрация тиомочевины, мг/л	HV, кгс/мм <sup>2</sup>
1	-	50,5±4,9
1*	10	68,1±5,2
2	-	53,8±5,8
2*	50	70,5±4,9
3	-	59,7±7,2
3*	200	78,5±8,2

\* – образцы, полученные из электролита с добавкой тиомочевины.

Далее методом рентгеноструктурного анализа были определены внутренние напряжения в покрытиях (табл. 2).

Таблица 2

*Зависимость внутренних напряжений от концентрации тиомочевины*

Концентрация тиомочевины, мг/л	Внутренние напряжения, МПа	
	(311)	(222)
0	427	358
10	375	338
50	492	461
200	663	533

Из таблицы 2 следует, что внутренние напряжения в покрытиях достаточно высоки и превышают предел прочности золота. Введение небольшого количества тиомочевины (10 мг/л) приводит к некоторому снижению внутренних напряжений. Дальнейшее повышение концентрации тиомочевины приводит к заметному повышению внутренних напряжений. Весьма высокие значения внутренних напряжений при концентрации тиомочевины 200 мг/л могут быть обусловлены включением заметных количеств серы в покрытие и изменения периода решетки золота в результате образования сплава или твердого раствора серы в золоте. Однако использование тиомочевины даже в количестве 10 мг/л заметно влияет на структуру покрытий. Это следует из сопоставления дифрактограмм покрытий (рис. 1а и 1б). Уширение линий на дифрактограмме покрытия указывает на более мелкокристаллическую и дефектную структуру покрытий, полученных с добавкой тиомочевины.

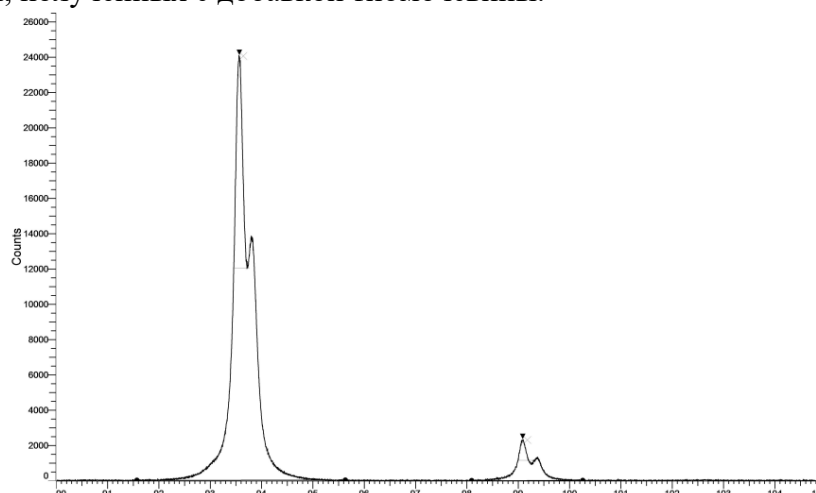


Рис. 1а. Дифрактограмма Au-покрытия, полученного без добавки тиомочевины

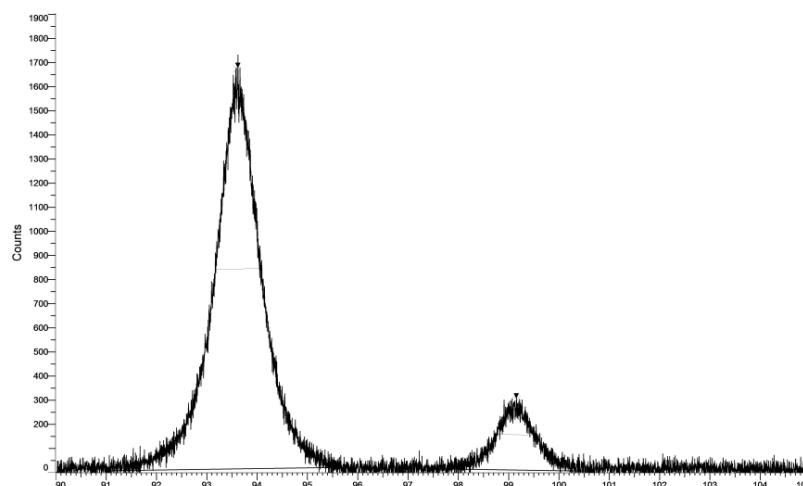


Рис. 16. Дифрактограмма Au-покрытия, полученного добавкой тиомочевины, концентрация тиомочевины 10 мг/л

Добавка тиомочевины сложным образом влияет на размер блоков. В области концентраций тиомочевины от 10 до 50 мг/л имеет место существенное уменьшение размера блоков (табл.3) с ростом концентрации тиомочевины, а затем при увеличении концентрации до 200 мг/л размер блоков несколько увеличивается.

Таблица 3

Зависимость размера блоков от концентрации тиомочевины

Концентрация тиомочевины, мг/л	Д <sub>НКЛ</sub> , нм
0	44,3
10	14,8
50	13,4
200	18,5

На мелкокристаллическую структуру покрытий указывают и результаты электронно-микроскопического исследования структуры покрытий.

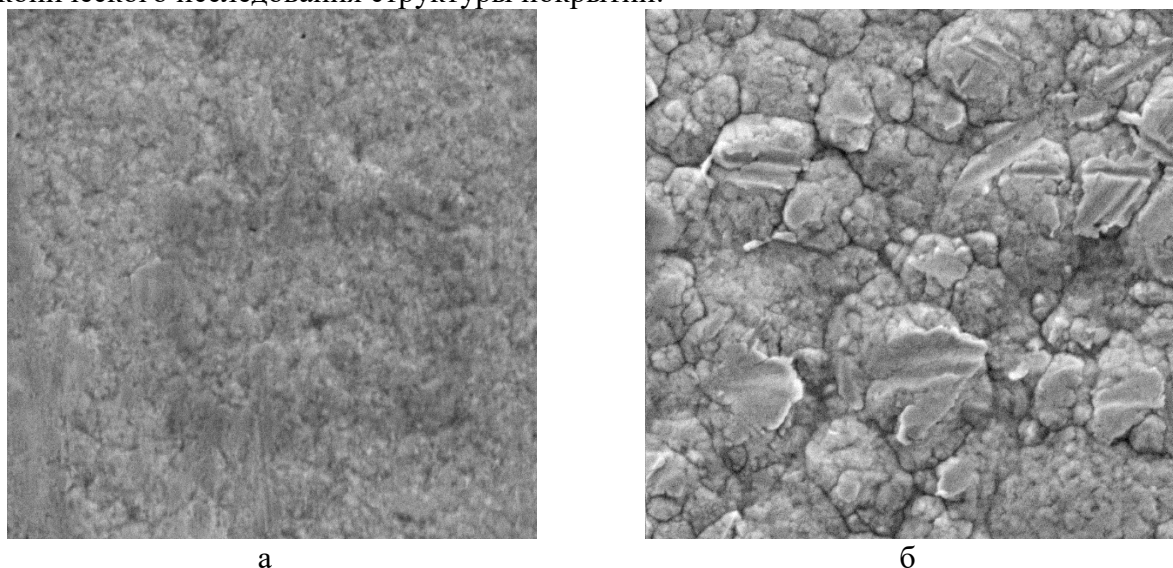


Рис.2. Микрофотографии поверхности покрытий, полученных из сульфитного электролита золочения без добавки (а) и с добавкой тиомочевины (б). Концентрация тиомочевины – 200 мг/л, увеличение – х50 000.

Сравнение микрофотографий без учета данных рентгеноструктурного анализа могло бы привести к заключению об увеличении размеров зерен покрытий, полученных

в присутствии тиомочевины. Однако, результаты определения размеров блоков, указывают, что наблюдаемые на поверхности покрытия агломераты не являются кристаллитами и имеют сложную структуру. Образование таких агломератов увеличивает шероховатость поверхности покрытия и снижает его блеск.

Тиомочевина является слабым восстановителем, и поэтому ее введение в заметных количествах (более 10 мг/л) снижает стабильность электролита. Это выражается в образовании дисперсных частиц золота при хранении электролита с добавками тиомочевины в течении 2-3 месяцев, тогда как электролит без добавок был пригоден для дальнейшего использования.

Таким образом, введение тиомочевины в небольших количествах (менее 10 мг/л) в сульфитный электролит золочения приводит небольшому снижению внутренних напряжений, но повышает твердость покрытий вследствие существенного уменьшения размера зерен покрытия. Использование более высоких концентраций тиомочевины нецелесообразно, поскольку ухудшает качество покрытий и снижает стабильность электролита.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. В.И. Кичигин, И.В. Петухов, Д.И. Шевцов, М.А. Пермякова. Электроосаждение и свойства покрытий из сульфитного электролита золочения // Ж. прикл. химии. - 2015, Т.88, № 12, с.1703-1710
2. Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997. 384 С.
3. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия, 1989, 136 с.
4. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 234 с.
5. Механические и технологические свойства металлов. Справ. Изд. Бобылев А.М. М.: Металлургия, 1987. 208 с.

### Об авторах

Попова Анна Михайловна  
инженер-технолог, ПАО «Пермская научно-  
производственная приборостроительная  
компания», 614007, г. Пермь, ул. 25-го  
Октября, 106, [AMPopova@pnppk.ru](mailto:AMPopova@pnppk.ru)

Ходырева Юлия Юрьевна  
студентка, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [hodyreva\\_y@mail.ru](mailto:hodyreva_y@mail.ru)

Петухов Игорь Валентинович  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[Petukhov-309@yandex.ru](mailto:Petukhov-309@yandex.ru)

### About the authors

Popova Anna Michailovna  
process engineer, 614007, Perm Scientific-  
Industrial Instrument-Making Company, 106,  
25<sup>th</sup> October, Perm, Russia,  
[AMPopova@pnppk.ru](mailto:AMPopova@pnppk.ru)

Julia Yuryevna Khodyreva  
student, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, [hodyreva\\_y@mail.ru](mailto:hodyreva_y@mail.ru)

Igor Valentinovich Petukhov  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[Petukhov-309@yandex.ru](mailto:Petukhov-309@yandex.ru)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГОЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

*Сайфуллина Е.С., Шавкунов С.П.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследовано электрохимическое поведение цилиндрического и высокодисперсного угольных электродов в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ключевой характеристикой данных электродов является ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС). Данные исследования представляют интерес для современной энергетики, производства ионисторов.

**Ключевые слова:** угольный электрод, серная кислота, электрическая ёмкость, ионистор.

## ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF A CARBON ELECTRODE IN A SOLUTION OF 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

*Elena S. Saifullina, Sergey P. Shavkunov*

Perm State University, Perm, Russia

The electrochemical behavior of cylindrical and highly dispersed carbon electrodes in a 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was studied. The key characteristic of these electrodes is the capacitance of the electric double layer (EDL). This research is interesting for modern energy, the production of ionistors.

**Key words:** carbon electrode, sulfuric acid, electric capacitance, ionistor.

Известно, что ключевой характеристикой электродов на основе углерода, применяемые для производства конденсаторов является ёмкость двойного электрического слоя (ДЭС).

Изучено электрохимическое поведение угольного электрода в растворе 1М серной кислоты с применением методов циклической вольтамперометрии (ЦВА) и импедансной спектроскопии. Оценку параметров ДЭС проводили методом импедансной спектроскопии по эквивалентной электрической схеме (ЭЭС), представленной на рис. 1.

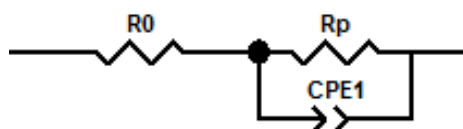


Рис.1. ЭЭС для оценки параметров углеродных электродов:  $R_0$  – сопротивление раствора,  $R_p$  – сопротивление переноса заряда,  $CPE1$  – элемент постоянной фазы.

Импеданс представленной схемы ( $Z$ ) записывается в виде уравнения (1):

$$Z = R_0 + \left( \frac{1}{R_p} + \frac{1}{Z_{CPE}} \right)^{-1}, \quad (1)$$

$CPE$  зависит от частоты переменного тока компоненты электродного импеданса, которые отражают наличие стадий массопереноса и переноса заряда. Импеданс  $CPE$  равен:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A \cdot j\omega^p}, \quad (2)$$

где  $j$  – мнимая единица, соответствующая значению  $\sqrt{-1}$ ;  
 $\omega$  – круговая частота, равная  $2\pi f$ , где  $f$  – частота [ $s^{-1}$ ].

В зависимости от показателя  $p$  параметр  $A$  может соответствовать электрической ёмкости ( $p=1$ ), индуктивности ( $p = -1$ ), коэффициенту импеданса Варбурга ( $p=1/2$ ) и сопротивлению ( $p=0$ ) [1-2].

На первом этапе были исследованы электрохимические характеристики цилиндрического С-электрода. Отработанная методика и полученные данные позволили исследовать угольные электроды с высокоразвитой поверхностью, которая была получена из мелкодисперсного порошка цилиндрического угольного электрода, применяемого для спектрального анализа.

Как показал анализ ЦВА – кривых, область идеальной поляризуемости на С-электроде образца составляет 0,64В (рисунок 2), циклы повторяются, что говорит о обратимости процессов, протекающих на поверхности электрода при поляризации, как катодной, так и анодной областях [3-4].

Удельная ёмкость ДЭС, рассчитанная на основе импедансных данных, составила 0,00285 Ф/см<sup>2</sup> видимой поверхности, что соответствует истинной площади поверхности 0,01425 м<sup>2</sup>.

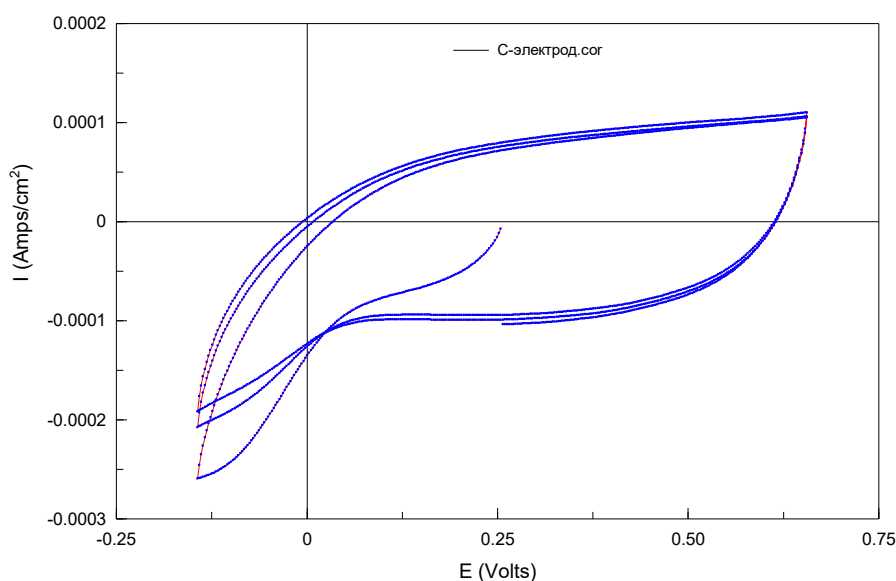


Рис.2. Циклические вольтамперные кривые С-электрода в 1М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Методику получения данных на цилиндрического электроде применяли для оценки свойств высокодисперсного электрода. Область идеальной поляризуемости высокодисперсного электрода составила 0,73В (рисунок 3), удельная электрическая ёмкость составила 1,397 Ф/см<sup>2</sup>, площадь составила 6,985 м<sup>2</sup> соответственно.

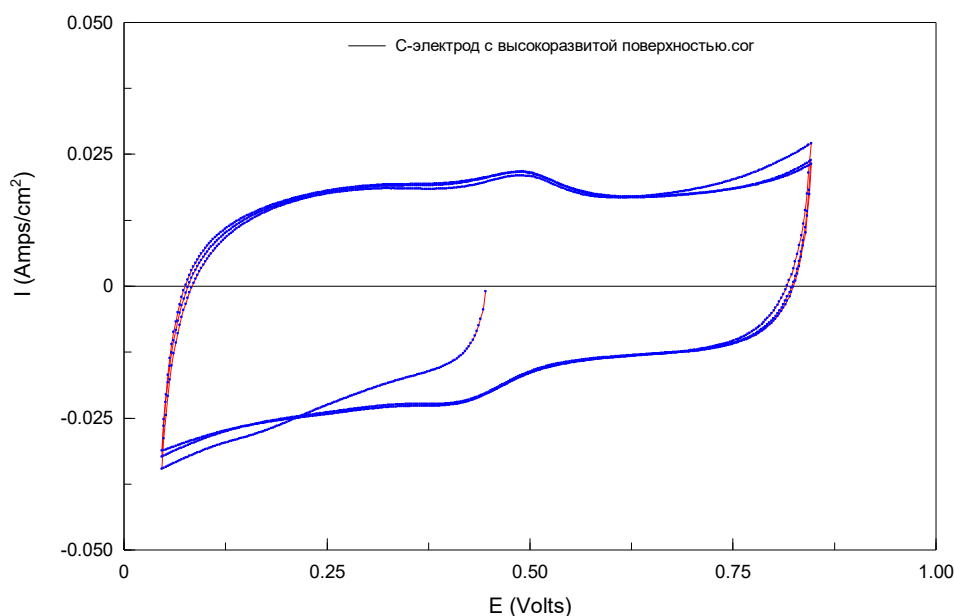


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые модифицированного образца с высокоразвитой поверхностью в 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Анализ данных импедансной спектроскопии показал, что за счёт применения порошковой массы для увеличения истинной поверхности электрода, можно достигнуть увеличения истинной удельной ёмкости, и получить увеличение площади в 490 раз.

В данных исследованиях систему С-электрода в растворах серной кислоты рассматривали как модельную систему для изучения высокодисперсных электродов.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

#### Библиографический список

1. Кичигин В.И. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Учеб. Пособие; Перм. гос. ун-т.- Пермь 2009. - С. 239.
2. Писарева Т.А. Физические основы накопления энергии и электродные материалы электрохимических конденсаторов//Вестник Удмуртского университета. Химия и физика. - 2014.-№3.-С.30-41.
3. Рычагов А.Ю., Вольфович Ю.М. Особенности взаимодействия активированных угольных электродов с растворами серной кислоты. // Электрохимия.-2007.-Т.43.-№11.-С.1343–1349.
4. Nastak RS, Sivaraman P, Potphode DD et al (2012) All solid supercapacitor based on activated carbon and poly [2,5-benzimidazole] for high temperature application. ElectrochimActa 59:296–303

#### Об авторах

Сайфуллина Елена Сергеевна  
магистр, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь,  
ул. Букирева, 15,  
[elena\\_saifullina\\_s@mail.ru](mailto:elena_saifullina_s@mail.ru)

Шавкунов Сергей Павлович  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [shavkunov@psu.ru](mailto:shavkunov@psu.ru)

#### About the authors

Elena Sergeevna Saifullina  
master, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[elena\\_saifullina\\_s@mail.ru](mailto:elena_saifullina_s@mail.ru)

Shavkunov Sergei Pavlovich  
Candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia, [shavkunov@psu.ru](mailto:shavkunov@psu.ru)



## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРЫ НА ПРОЦЕССЫ ИОННОЙ ДИФФУЗИИ ТИТАНА В КРИСТАЛЛ НИОБАТА ЛИТИЯ

*Семенихина И.С.<sup>1,2</sup>, Минкин А.М.<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

<sup>2</sup>Пермская научно-производственная приборостроительная компания, Пермь, Россия

В данной статье рассматривается проблема out-диффузии лития в процессе термодиффузии титана для создания канальных титан-диффузных волноводов. Исследовано влияние компонентов атмосферы на процесс ионной диффузии титана в кристалл ниобата лития. Дано сравнение коэффициентов диффузии для X-, Y- и Z-срезов ниобата лития в зависимости от состава атмосферы.

**Ключевые слова:** ионная диффузия, out-диффузия, титан, ниобат лития.

## INFLUENCE OF ATMOSPHERIC COMPOSITION ON THE PROCESSES OF TITANIUM ION DIFFUSION INTO A LITHIUM NIOBATE CRYSTAL

*Irina S. Semenikhina<sup>1,2</sup>, Alexander M. Minkin<sup>1,2</sup>*

<sup>1</sup>Perm State University, Perm, Russia;

<sup>2</sup>Perm Scientific Industrial Instrument-Making Company, Perm, Russia

This article deals with the problem of lithium out-diffusion in the process of thermal titanium diffusion to create channel titanium-diffused waveguides. The influence of atmospheric components on the process of ion diffusion of titanium into a lithium niobate crystal is studied. The diffusion coefficients for X-, Y- and Z-cuts of lithium niobate are compared depending on the atmospheric composition.

**Key words:** ion diffusion, out-diffusion, titanium, lithium niobate.

Ниобат лития (НЛ)  $\text{LiNbO}_3$  представляет собой искусственный сегнетоэлектрический материал, который широко используется для создания волноводных структур. НЛ обладает упругооптическими, электрооптическими, пироэлектрическими, пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами. Его используют для создания датчиков, анализаторов спектра, фильтров, преобразователей поляризации, оптических переключателей, модуляторов и многих других устройств [1, 2].

Канальные волноводы на кристалле ниобата лития могут быть сформированы методом ионной диффузии атомов металла, таких как Mg, Ni, Zn, Fe, Co, Cr, V и Ti, что приводит к изменению показателя преломления [3, 4]. Среди них выделяют  $\text{Ti:LiNbO}_3$  волноводы, т.к. они сохраняют свои свойства в широком диапазоне температур и обладают низкими оптическими потерями. При этом титан-диффузные волноводы поддерживают распространение обеих ортогональных поляризационных TE и TM мод [5].

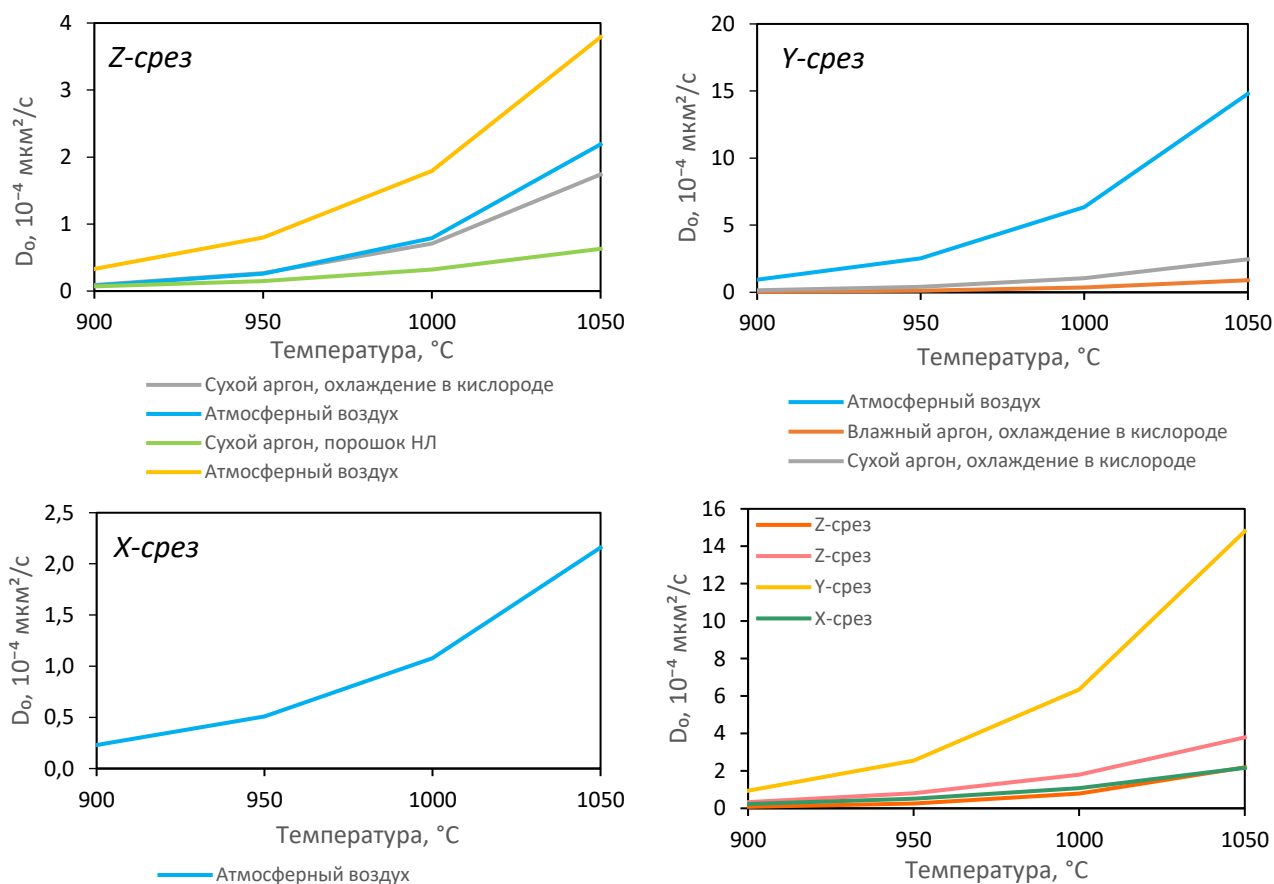
Известно, что термическое окисление металлического титана в парах воды протекает быстрее, чем в кислороде, несмотря на этот факт, основной образующийся продукт один и тот же – рутил  $\text{TiO}_2$ . Рост оксида титана происходит за счет быстрой диффузии замещающих гидроксид-ионов, образующихся на границе раздела газ– $\text{TiO}_2$  [6]. С повышением температуры

происходит диффузия ионов  $Ti^{4+}$  в НЛ и замещение ионов  $Nb^{5+}$ , которые, в свою очередь, диффундируют в оксид титана [7]. Ионы ниобия в атмосфере влажного кислорода гидролизуются с образованием ниобиевой кислоты  $Nb_2O_5 \cdot H_2O$ , которая препятствует диффузии  $Ti$  в кристалл ниобата лития.

Кроме того, в условиях ионной диффузии наблюдается изменение фазового состава приповерхностного слоя НЛ с образованием  $Li_2O$  в результате out-диффузии лития [8]. Для подавления данного нежелательного процесса во время термодиффузии  $Ti$ , в среду вводят воду, инертный газ или кислород [9].

Целью данной работы является оценка влияния различных компонентов газовой среды на процессы диффузии титана в ниобат лития.

Нами был выполнен анализ экспериментальных данных [10-15] и систематизация информации по воздействию состава атмосферы на коэффициенты диффузии для X-, Y- и Z-срезов кристалла НЛ. На основании литературных данных были построены температурные зависимости коэффициентов диффузии для процессов, проходящих в различных средах, представленные на рисунке 1.



*Рис. 1. Графики зависимости коэффициентов диффузии от температуры отжига для X-, Y- и Z-срезов кристалла НЛ; сравнение коэффициентов диффузии для различных срезов в среде атмосферного воздуха*

Таким образом, было выявлено, что в окисляющей атмосфере процесс диффузии титана осуществляется быстрее и при более низкой температуре, чем в атмосфере инертного газа. Кроме того, во влажной инертной атмосфере процесс диффузии титана в кристалл ниобата лития происходит более медленно, по сравнению с другими составами газовой среды.

Также стоит отметить, высокую скорость диффузии Ti для Y-среза НЛ, в отличие от X- и Z-срезов.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. Sivan V., Bui L., Venkatachalam D., Bhargava S., Priest T., Holland A., Mitchell A. Etching lithium niobate during Ti diffusion process // The International Society for Optical Engineering. – 2007. – 8 p. – DOI 10.1117/12.759612.
2. Prudenzano F., Petruzzelli A. D. O. V., Sario M. D. Comparison between the performance of Ti:LiNbO<sub>3</sub> and H:LiNbO<sub>3</sub> rotated optical axis waveguides // Progress in Electromagnetics Research. – 1997. – Vol. 16. – P. 227–267.
3. Schmidt R. V., Kaminow I. P. Metal-diffused optical waveguides in LiNbO<sub>3</sub> // Applied Physics Letters. – 1974. – Vol. 25. – P. 458–460. – DOI 10.1063/1.1655547.
4. Noda J., Iwasaki H. Impurity diffusion into LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> // in Proceedings of the Second Meeting on Ferroelectric Materials and Their Applications. – 1979. – P. 149–154.
5. Jackel J. L., Ramaswamy V., Lyman S. P. Elimination of out-diffused surface guiding in titanium-diffused LiNbO<sub>3</sub> // Applied Physics Letters. – 1981. – Vol. 38, № 7. – P. 509–511. – DOI 10.1063/1.92433.
6. Wouters Y., Galerie A., Petit J.-P. Thermal oxidation of titanium by water vapour // Solid State Ionics. – 1997. – Vol. 104. – P. 89–96. – DOI 10.1016/s0167-2738(97)00400-1.
7. Караваев, П. М. Выделение поляризации в титан-диффузных волноводах на подложках ниобата лития / П. М. Караваев, И. В. Ильичев, П. М. Агрузов, А. В. Тронеv, А. В. Шамрай. – Текст : электронный // Письма в ЖТФ. – 2016. – Т. 42, № 10. – С. 33–39. – URL: <https://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/43184> (дата обращения: 13.05.2022).
8. Zolotoyabko E., Avrahami Y., Sauer W., Metzger T. H., Peisl J. High-temperature phase transformation in Ti-diffused waveguide layers of LiNbO<sub>3</sub> // Applied Physics Letters. – 1998. – Vol. 73, № 10. – P. 1352–1354. – DOI 10.1063/1.122160.
9. Бурицкий, К. С. Свойства Ti:LiNbO<sub>3</sub>-волноводов с подавленной обратной диффузией Li<sub>2</sub>O / К. С. Бурицкий, В. А. Черных. – УДК 621.372.8.029.7. – Текст : электронный // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 13, № 10. – С. 2151–2154. – URL: <http://www.mathnet.ru/links/adfb48aafaa72d3b57f3341abb376449/qe8282.pdf> (дата обращения: 13.05.2022).
10. Голубенко, Г. А. Исследование Ti-диффузных волноводов в кристаллах LiNbO<sub>3</sub> Z-среза / Г. А. Голубенко, Н. М. Лындин, В. А. Сычугов, Г. П. Шипуло. – УДК 621.372.826:621.315.61. – Текст : электронный // Квантовая электроника. – 1980. – Т. 7, № 3. – С. 577–582. – URL: <http://www.mathnet.ru/links/c67ea63e372e3b2f58a90bd1854f16f4/qe9983.pdf> (дата обращения: 16.05.2022).
11. Burns W. K., Klein P. H., West E. J., Plew L. E. Ti diffusion in Ti:LiNbO<sub>3</sub> planar and channel optical waveguides // J. Appl. Phys. – 1979. – Vol. 50, № 10. – P. 6175–6182. – DOI 10.1063/1.325801.
12. Caccavale F., Sada C., Segato F., Cavuoti F. Secondaryionmass spectrometry and nearfield studies of Ti:LiNbO<sub>3</sub> optical waveguides // Applied Surface Science. – 1999. – Vol. 150. – P. 195–201.
13. Dahan R., Croitoru N., Ruschin S. Studies on the relation between the diffusion process and optical properties in Ti-diffused planar optical waveguides // Applied Optics. – 1991. – Vol. 30, № 30. – P. 4396–4401. – DOI 10.1364/AO.30.004.396.
14. Franco M. A. R., Vasconcellos L. C. de, Machado J. M. Coupling efficiency between optical fiber and Ti:LiNbO<sub>3</sub> channel waveguides // Telecommunications. – 2004. – Vol. 7, № 1. – P. 54–59. – ISSN 1516-2338.

15. Noda J., Fukuma M. Optical properties of titanium-diffused LiNbO<sub>3</sub> strip waveguides and their coupling-to-a-fiber characteristics // Applied Optics. – 1980. – Vol. 19, № 4. – P. 591–597. – DOI 10.1364/AO.19.000591.

### Об авторах

Семенихина Ирина Сергеевна  
студент бакалавриата, Пермский  
государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[irene\\_hoff@mail.ru](mailto:irene_hoff@mail.ru)

Минкин Александр Михайлович  
начальник отдела, специалист в области  
материаловедения, ПАО «Пермская научно-  
производственная приборостроительная  
компания», 614990, г. Пермь,  
ул. 25 Октября, 106,  
[minkin.90@gmail.com](mailto:minkin.90@gmail.com)

### About the authors

Irina Sergeevna Semenikhina  
undergraduate student, 614097, Perm State  
University, 15, Bukirev Street, Perm, Russia,  
[irene\\_hoff@mail.ru](mailto:irene_hoff@mail.ru)

Alexander Mikhailovich Minkin  
head of department, material science specialist,  
614990, JSC Perm scientific industrial  
instrument-making company, 106,  
October 25 Street, Perm, Russia,  
[minkin.90@gmail.com](mailto:minkin.90@gmail.com)

## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ N-БЕНЗОИЛ-N'-(2-НАФТИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Cu(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ

*Созинова О.М., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Исследованы равновесия при комплексообразовании N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (БНСГ) с ионами Cu(II) в аммиачной среде в варианте «экстракция-реэкстракция». Определены оптимальные условия комплексообразования – время экстракционного равновесия, оптимальный интервал pH комплексообразования, количество реагента, необходимое для количественного извлечения ионов Cu(II). Методами насыщения, сдвига равновесий и кондуктометрического титрования установлены молярные соотношения в комплексе [Cu(II)]:[БНСГ].

**Ключевые слова:** ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; цветные металлы.

## COMPLEX FORMATION OF N-BENZOYL-N'-(2-NAPHTHYSULFONIL)HYDRAZINE WITH Cu(II) IONS IN AMMONIA MEDIUM

*Olesya M. Sozinova, Yuliya B. Elchishcheva, Peter T. Pavlov*

Perm State University, Perm, Russia

The equilibria in the complexation of N-benzoyl-N'-(2-naphthylsulfonyl)hydrazine (BNSH) with Cu(II) ions in an ammonia medium in the "extraction-reextraction" variant were studied. The optimal conditions for complex formation were determined: the extraction equilibrium time, the optimal pH range for complex formation, and the amount of reagent required for the quantitative extraction of Cu(II) ions. The molar ratios in the [Cu(II)]:[BNSG] complex were established by the methods of saturation, equilibrium shift, and conductometric titration.

**Keywords:** acylsulfonylhydrazines; complexation; non-ferrous metals.

В настоящее время изучены процессы комплексообразования Cu(II), Co(II), Ni(II) в аммиачных растворах с ацилсульфонилгидразинами (АСГ) нафтильного ряда, общей формулой  $RC(O)NHNHSO_2C_{10}H_7$ , где R = C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>; C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>CH(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>); C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OH). Изученные реагенты зарекомендовали себя как перспективные собиратели в процессах ионной флотации цветных металлов [1, 2] и эффективные осадители при очистке сточных вод [3].

Для изучения корреляционных зависимостей в нафтильном ряду N-(ацил)-N'-(2-нафтилсульфонил) гидразинов, а также для определения возможности применения реагента в процессах концентрирования ионов цветных металлов авторами изучены комплексообразующие свойства N-бензоил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина (БНСГ).

В результате реакции комплексообразования БНСГ с ионами Cu(II) в аммиачной среде образуется осадок темно-зеленого цвета. Природу образующегося комплексного соединения ионов Cu(II) с БНСГ доказывали экстракцией комплекса в органическую фазу (хлороформ). Оптимальное время экстракционного равновесия составило 5 минут. В результате экстракции органическая фаза была окрашена в насыщенный зеленый цвет, что подтверждает органическую природу образующегося комплекса. Для определения содержания ионов Cu(II) в комплексе проводили реэкстракцию органической фазы 1 моль/л раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Концентрацию ионов  $\text{Cu(II)}$  в водной и органической фазах определяли комплексометрическим титрованием [4]. Степень извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  БНСГ (99,9 %) подтверждает образование комплексного соединения.

Исследование комплексообразования БНСГ с ионами  $\text{Cu(II)}$  в аммиачной среде проводили в варианте «экстракция- реэкстракция», так как в отличие от метода осаждения, который использовали ранее, в этом случае исключается влияние малорастворимых гидроксидов  $\text{Cu(II)}$ , которые могут соосаждаться совместно с комплексом.

Зависимость комплексообразования БНСГ с ионами  $\text{Cu(II)}$  от  $\text{pH}_{\text{равн}}$  раствора представлена на рисунке 1. Оптимальный интервал  $\text{pH}$  комплексообразования составляет – 7,6 - 11,2.

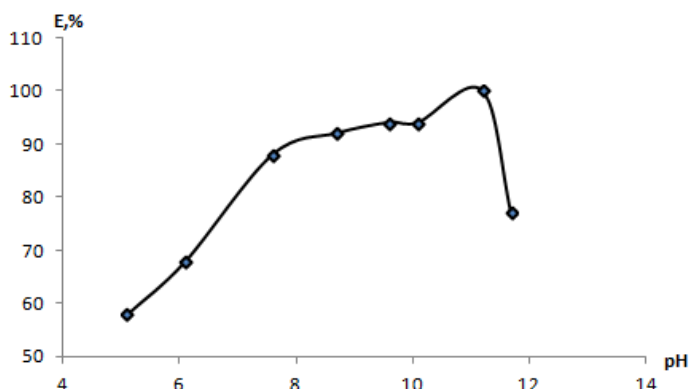


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (E, %) ионов  $\text{Cu(II)}$  БНСГ от  $\text{pH}_{\text{равн}}$  раствора;

$$C_{\text{БНСГ}}^{\text{исх}} = C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л; аммиачная среда}$$

Зависимость степени извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  от концентрации БНСГ изучена методом насыщения (рисунок 2) и обработана методом сдвига равновесий (рисунок 3).

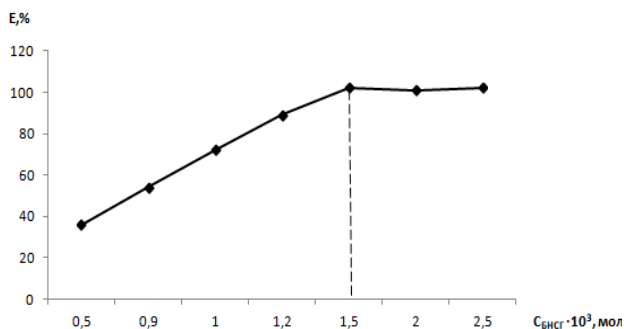


Рис. 2 Зависимость степени извлечения

$\text{Cu(II)}$  (E, %) от концентрации БНСГ;

$$C_{\text{БНСГ}}^{\text{исх}} = C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

аммиачная среда;  $\text{pH}=11,2$

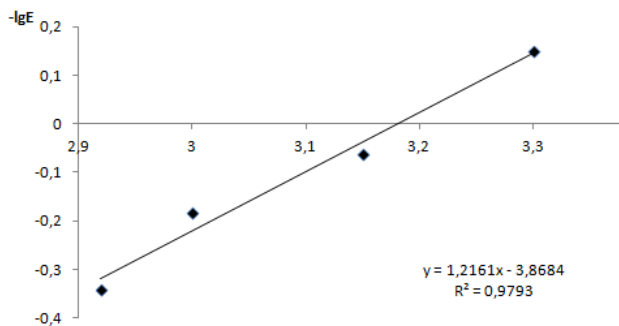


Рис. 3 Метод сдвига равновесий

$$C_{\text{БНСГ}}^{\text{исх}} = C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л;}$$

аммиачная среда;  $\text{pH}=11,2$

Из рисунка 3 следует, что значение тангенса угла наклона прямой составляет 1,2161. Это свидетельствует о том, что в процессе осаждения в аммиачных растворах образуется комплекс состава  $[\text{Cu(II)}]:[\text{БНСГ}] = 1:1$ .

Для подтверждения молярных соотношений в комплексе выполнили кондуктометрическое титрование ионов  $\text{Cu(II)}$  раствором БНСГ в аммиачной среде (рисунок 4) при соотношении  $[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1$ . В результате титрования выявляется комплекс с соотношением  $[\text{Cu(II)}]:[\text{БНСГ}] = 1:1$ .

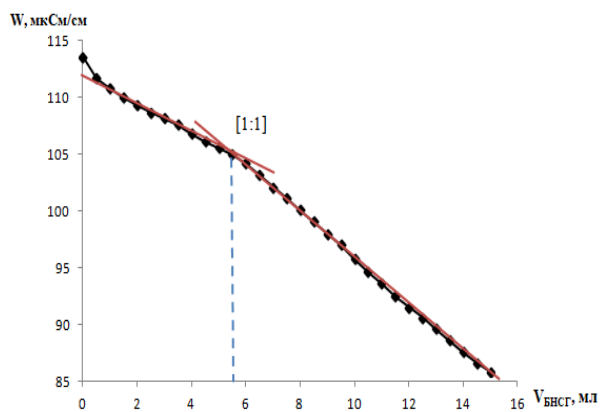


Рис. 4. Кондуктометрическое титрование раствора  $\text{CuSO}_4$  БНСГ;

$$C_{\text{БНСГ}}^{\text{исх}} = C_{\text{Cu(II)}}^{\text{исх}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; V_{\text{Cu(II)}} = 5,0 \text{ мл}; V_0 = 75 \text{ мл};$$

$$[\text{EtOH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1; \text{ аммиачная среда}; \text{pH}=9,1$$

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### Библиографический список

1. Ельчищева Ю.Б., Шалагинова П.А., Павлов П.Т., Максимов А.С. Физико-химические и поверхностно-активные свойства N-тридеcanoил-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразина // Журнал Вода: химия и экология №7-9. 2019 г. С. 116-122.
2. Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С., Павлов П.Т., Васильев В.С., Шалагинова П.А. N-тридеcanoил-N'-сульфонилгидразины - потенциальные собиратели для ионной флотации цветных металлов // Вестник Пермского университета. Серия "Химия" г. Пермь, 2018 г. Т. 8, Вып. 2. С. 145-160.
3. Ельчищева Ю.Б., Максимов А.С., Андрова А.В., Дробинина В.Р. N-(2-гидроксibenзоил)-N'-(2-нафтилсульфонил)гидразин - как реагент для осаждения ионов цветных металлов из аммиачных растворов // Вестник Пермского университета. Серия "Химия" г. Пермь, 2018 г. Т. 8, Вып. 2. С. 131-144.
4. Шварценбах Т., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.

### Об авторах

Созинова Олеся Михайловна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [olesasozinova61@gmail.com](mailto:olesasozinova61@gmail.com)

Ельчищева Юлия Борисовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[analitik1973@mail.ru](mailto:analitik1973@mail.ru)

Павлов Петр Тимофеевич  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[pavlovpt@mail.ru](mailto:pavlovpt@mail.ru)

### About the authors

Sozinova Olesya Mikhailovna  
student, Perm State National Research  
University, 614097,  
Perm, st. Bukireva, 15,  
[olesasozinova61@gmail.com](mailto:olesasozinova61@gmail.com)

Yulia Borisovna Elchischeva  
PhD in Chemistry, Associate professor,  
614097, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia,  
[analitik1973@mail.ru](mailto:analitik1973@mail.ru)

Pyotr Timofeevich Pavlov  
PhD in Chemistry, Associate professor,  
614097, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, [pavlovpt@mail.ru](mailto:pavlovpt@mail.ru)

## ДВУХСТАДИЙНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НАНОСТРУКТУРАМИ БЕМИТА

*Трухинов Д.К., Лебедева Е.А., Астафьева С.А.*

Институт технической химии УрО РАН (филиал Пермского федерального  
исследовательского центра УрО РАН), Пермь, Россия

Рассмотрен способ повышения адгезионного взаимодействия между углеродным волокном и полимерной матрицей путем модифицирования поверхности волокна наноструктурами бемита. Химический состав нанесенного покрытия был подтвержден методом рентгенофазового анализа. Показано, что модификация углеродного волокна бемитом значительно улучшает прочностные характеристики композита на основе АБС пластика.

**Ключевые слова:** углеродное волокно, бемит, АБС пластик.

## TWO-STAGE MODIFICATION OF CARBON FIBER BY BOEHMITE NANOSTRUCTURES

*Denis K. Trukhinov, Elena A. Lebedeva, Svetlana A. Astaf'eva*

Institute of Technical Chemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (a branch  
of the Perm Federal Researcher Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences),  
Perm, Russia

A method for increasing the adhesive interaction between a carbon fiber and a polymer matrix by modifying the fiber surface with boehmite nanostructures is considered. The chemical composition of the applied coating was confirmed by X-ray phase analysis. It is shown that the modification of carbon fiber with boehmite significantly improves the strength characteristics of the composite based on ABS plastic.

**Key words:** carbon fiber, boehmite, ABS plastic

В настоящее время композиционные материалы, армированные углеродным волокном, занимают одно из ключевых мест во многих отраслях промышленности благодаря высоким прочностным и термостабильным характеристикам [1]. Вследствие распределения нагрузки на углеродные волокна, можно получать пластики с высоким соотношением прочности к весу, жесткостью и долговечностью [2]. Данные качества особенно важны для аэрокосмической, автомобильной, медицинской и других отраслей [3].

Одной из основных проблем при использовании углеродных наполнителей является слабая адгезия между углеродным волокном (УВ) и матрицей, поскольку приводит к ухудшению механических характеристик и уменьшению износостойкости [4]. Для увеличения межфазного взаимодействия с полимерной матрицей поверхность УВ подвергается обработке и модификации.

Цель работы заключалась в разработке эффективного метода модификации углеродного волокна, позволяющего увеличить межфазное взаимодействие УВ и полимерной матрицы. Двухстадийная модификация УВ заключалась в последовательном применении методов золь-гель и гидротермальной обработки. Покрытие, полученное пропиткой золя, создаст больше реакционных центров, выполняя функцию затравочного слоя [5] и повышая



смачиваемость между волокном и образующимся бемитом [6], а образующиеся гидротермальным способом частицы обеспечат рельефность поверхности.

Морфология поверхности была исследована с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG (FEI, США). На поверхности УВ образуется тонкое покрытие, состоящее из наноструктур оксигидроксида алюминия в виде пластин (рис. 1). Рост частиц происходит беспорядочно на поверхности зародышевого слоя, охватывая большую площадь филамента, придавая ему рельефность. Также можно отметить, что пластинки переплетаются между собой, образуя пористые структуры. Волокна при модификации обособлены друг от друга, не скрепляясь между собой образованным покрытием.

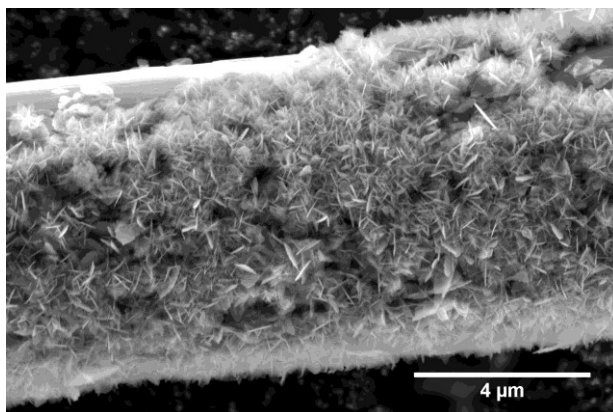


Рис.1. Углеродное волокно, модифицированное наночастицами бемита

Химический состав нанесенного покрытия был подтвержден методом рентгенофазового анализа на приборе XRD-7000 (Shimadzu, Япония). На полученной рентгенограмме дифракционные пики совпадают с пиками бемита согласно стандарту JCPDS 21–1307.

Для подтверждения усиления межфазного взаимодействия между углеродным волокном и полимерной матрицей, были получены образцы, наполненные модифицированным и исходным УВ, а также частицами бемита. В качестве полимерной матрицы был использован коммерческий АБС-пластик. Физико-механические характеристики модельных образцов определяли на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 при скорости растяжения 10 мм/мин и температуре 25°C, образцы представляют собой тонкие пластины размером ~6,5 на 1 см и толщиной  $0,25 \pm 0,01$  мм. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

*Прочностные характеристики наполненных АБС пластиков*

Образец	Максимальная прочность при разрыве, МПа
АБС	12,43
АБС/1%УВ	12,17
АБС/5%бемит	15,69
АБС/1%УВ+5%бемит	18,66
АБС/1%мод.УВ	19,01

Двухстадийная модификация УВ привела к увеличению прочности в 1,5 раза образца АБС/1%мод.УВ по сравнению с образцом АБС/1%УВ, наполненным исходным УВ. Повышение прочности обусловлено не только увеличением шероховатости поверхности УВ, но и его лучшей смачиваемостью полимером за счет процесса физической адсорбции и наличия полярных групп. Таким образом, показана перспективность применения представленного метода двухстадийной модификации УВ для увеличения механической прочности полимерных композитов, армированных УВ.

*«Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/702».*

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

### Библиографический список

1. H. Liu, Y. Zhao, N. Li, X. Zhao, X. Han, S. Li, W. Lu, K. Wang, S. Du. Enhanced interfacial strength of carbon fiber/PEEK composites using a facile approach via PEI&ZIF-67 synergistic modification // J. Mater. Res. Technol. 2019. Vol. 8, iss. 6. P. 6289-6300. [https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.022]
2. S. U. Ofoegbu, M.G.S. Ferreira, M. L. Zheludkevich. Galvanically Stimulated Degradation of Carbon-Fiber Reinforced Polymer Composites: A Critical Review // Mater. 2019. Vol. 12, iss 4. P. 651. [ https://doi.org/10.3390/ma12040651]
3. F. Rezaei, R. Yunus, N.A. Ibrahim. Effect of fiber length on thermomechanical properties of short carbon fiber reinforced polypropylene composites // Mater. & Des. 2009. Vol. 30, iss. 2. P. 260-263. [https://doi.org/10.1016/j.matdes.2008.05.005]
4. M. Maurya, J. Sadarang, I. Panigrahi, D. Dash. Detection of delamination in carbon fibre reinforced composite using vibration analysis and artificial neural network // Mater. Today Proc. 2022. Vol.49, iss. 2. P. 517-522. [ https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.378]
5. Z. Wang, Y. Tian, H. Fan, J. Gong, S. Yang, J. Ma, J. Xu. Facile seed-assisted hydrothermal fabrication of  $\gamma$ -AlOOH nanoflake films with superhydrophobicity // J. Chem. 2014. Vol. 38, iss. 3. P. 1321. [doi:10.1039/c3nj01323e]
6. Y. Tang, Y. Deng, K. Zhang, L. Liu, Y. Wu, W. Hu. Improvement of interface between Al and short carbon fibers by  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by sol-gel technology // Ceram. Int. 2008. Vol. 34, iss. 7. P. 1787-1790. [https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.05.008]

### Об авторах

Трухинов Денис Константинович  
аспирант, младший научный сотрудник,  
Институт технической химии УрО РАН  
(филиал Пермского федерального исследо-  
вательского центра УрО РАН), 614013,  
г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3,  
[trukhinov.d@itcras.ru](mailto:trukhinov.d@itcras.ru)

Лебедева Елена Анатольевна  
кандидат технических наук, старший  
научный сотрудник, Институт технической  
химии УрО РАН (филиал Пермского  
федерального исследовательского центра  
УрО РАН),  
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева,  
д. 3, [itch.elena@mail.ru](mailto:itch.elena@mail.ru)

Астафьева Светлана Асылхановна  
кандидат технических наук, зав.  
лаборатории, Институт технической химии  
УрО РАН (филиал Пермского федерального  
исследовательского центра УрО РАН),  
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева,  
д. 3, [svetlana-astafeva@yandex.ru](mailto:svetlana-astafeva@yandex.ru)

### About the authors

Denis Konstantinovich Trukhinov  
graduate student, junior researcher., 614013,  
Institute of Technical Chemistry, Ural Branch,  
Russian Academy of Sciences, 3, Akademika  
Koroleva, Perm, Russia, [trukhinov.d@itcras.ru](mailto:trukhinov.d@itcras.ru)

Elena Anatol'evna Lebedeva  
candidate of technical sciences, senior  
researcher, 614013, Institute of Technical  
Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of  
Sciences, 3, Akademika Koroleva, Perm,  
Russia, [elena@mail.ru](mailto:elena@mail.ru)

Svetlana Asylhanovna Astaf'eva  
candidate of technical sciences, head of  
laboratory, 614013, Institute of Technical  
Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of  
Sciences, 3, Akademika Koroleva, Perm,  
Russia, [svetlana-astafeva@yandex.ru](mailto:svetlana-astafeva@yandex.ru)

## ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ N-(БЕНЗОИЛ)-N'-(ФЕНИЛСУЛЬФОНИЛ)ГИДРАЗИНА С ИОНАМИ Co(II) В АММИАЧНОЙ СРЕДЕ

*Уланова С.И., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия;

Исследована реакция комплексообразования N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) с ионами Co(II) в аммиачной среде спектрофотометрическим методом. Определены оптимальные условия комплексообразования реагента с ионами Co(II): максимальная длина волны поглощения комплекса, время развития окраски, интервал pH комплексообразования. Установлены молярные соотношения [Co(II)]:[БФСГ] методами насыщения, сдвига равновесий и кондуктометрического титрования. Методом разбавления Бабко определена условная константа устойчивости комплексного соединения.

**Ключевые слова:** ацилсульфонилгидразины; комплексообразование; цветные металлы; органические лиганды.

## STUDY OF THE REACTION OF COMPLEX FORMATION N-(BENZOYL)-N'-(PHENYLSULFONIL)HYDRAZINE WITH Co(II) IONS IN AMMONIA MEDIUM

*Sofia I. Ulanova, Yuliya B. Elchishcheva, Peter T. Pavlov*

Perm State University, Perm, Russia

The reaction of the complex formation of N-(benzoyl)-N'-(phenylsulfonyl)hydrazine (BPSH) with Co(II) ions in an ammonia medium was studied by spectrophotometric method. The optimal conditions for the complexation of the reagent with Co(II) ions were determined: the maximum absorption wavelength of the complex, the color development time, and the pH range of the complexation. The molar ratios [Co(II)]:[BFSH] were determined by saturation, equilibrium shift, and conductometric titration methods. The conditional stability constant of the complex compound was determined by the Babko dilution method.

**Keywords:** acylsulfonylhydrazines; complexation; non-ferrous metals; organic ligands.

Поиск новых органических реагентов является актуальной задачей в процессах концентрирования ионов цветных металлов. С этой точки зрения заслуживают внимания ацилсульфонилгидразины (АСГ), содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов [1]. При исследовании физико-химических и комплексообразующих свойств N-ацил-N'-(тозил)-гидразинов установлено, что свойства изучаемых соединений удовлетворяют требованиям, предъявляемым к потенциальным собирателям для флотации цветных металлов [2,3].

Для дополнения ряда N-ацил-N'-(п-тозил)гидразинов и для установления корреляционных зависимостей данная работа посвящена исследованию реакции комплексообразования N-(бензоил)-N'-(фенилсульфонил)гидразина (БФСГ) с ионами Co(II) в аммиачной среде.

В результате реакции БФСГ с ионами Co(II) в аммиачной среде образуется водорастворимый комплекс насыщенного темно-зеленого (оливкового) цвета. Поэтому исследование комплексообразования проводили спектрофотометрическим методом [4]. Для определения оптимальной длины волны зарегистрированы и идентифицированы спектры

поглощения комплексного соединения, аммиакатов кобальта и реагента (рисунок 1, 2). Природа спектров достаточно различна, что свидетельствует об образовании нового комплексного соединения. На спектре поглощения комплекса наблюдаются два максимума при длинах волн 570 нм и 330 нм. Для дальнейшего исследования была выбрана длина волны 570 нм с целью уменьшения влияния реагента и аммиакатов  $\text{Co(II)}$ , а также повышения воспроизводимости результатов эксперимента.

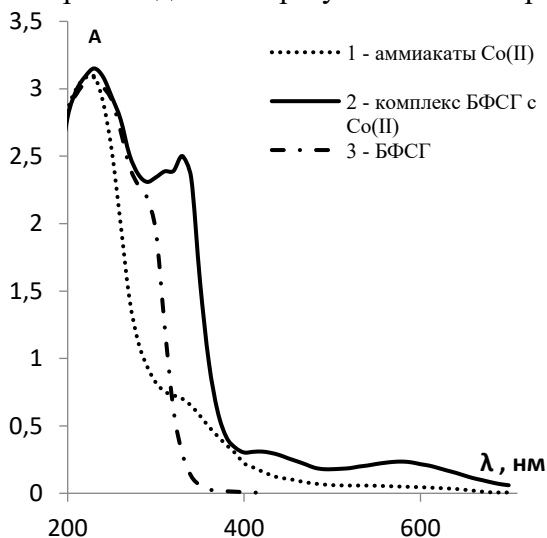


Рис. 1. Спектры поглощения комплексного соединения БФСГ с ионами  $\text{Co(II)}$  в аммиачной среде, реагента и аммиакатов  $\text{Co(II)}$ :  $C_{\text{Co(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_{\text{БФСГ}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $\text{pH} = 11,6$ ;  $l = 1,0$  см.

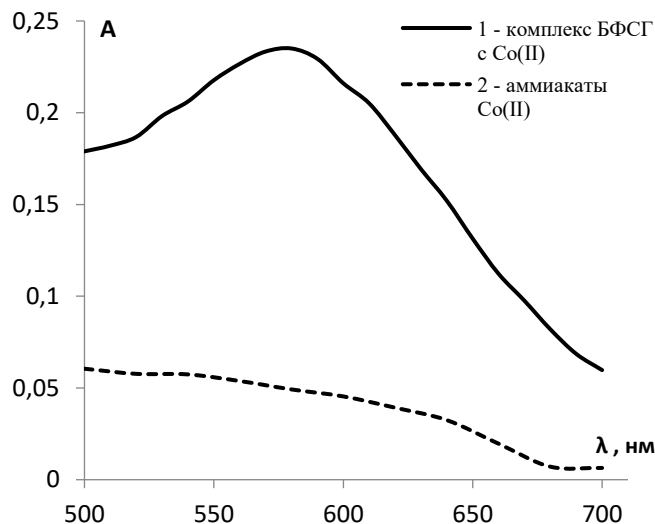


Рис. 2. Спектры поглощения комплексного соединения БФСГ с ионами  $\text{Co(II)}$  в аммиачной среде и аммиакатов  $\text{Co(II)}$ :  $C_{\text{Co(II)}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $C_{\text{БФСГ}} = 5,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л;  $\text{pH} = 11,6$ ;  $l = 1,0$  см.

Зависимость комплексообразования от  $\text{pH}$  раствора представлена на графике (рисунок 3). Интервал  $\text{pH}$  извлечения ионов  $\text{Co(II)}$  БФСГ составляет 11,50 – 11,65. В более кислых средах протекает конкурирующая реакция образования гидроксидов кобальта, а в более щелочных образуются аммиакаты, вследствие влияния ионов  $\text{NH}_4^+$ .

Окраска комплекса развивается в течении 10 – 15 минут, и в течении трех часов оптическая плотность изменяется незначительно (рисунок 4).

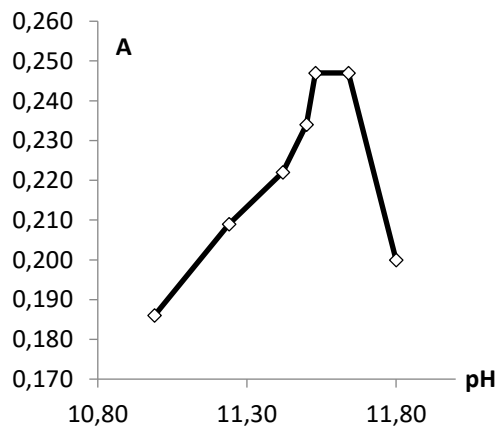


Рис. 3. Зависимость комплексообразования БФСГ с ионами  $\text{Co(II)}$  от  $\text{pH}$  раствора;  $\lambda = 570$  нм;  $l = 1,0$  см.

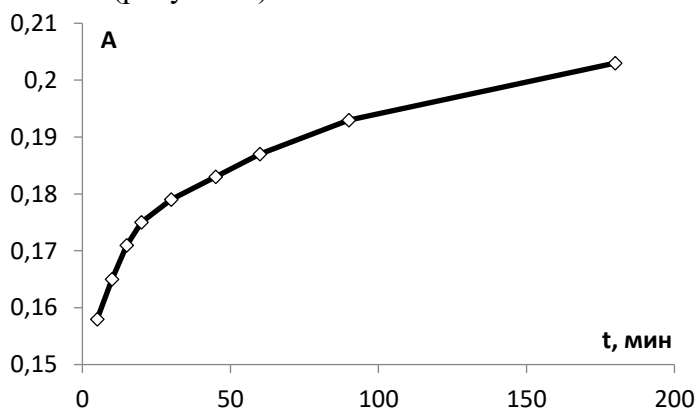


Рис. 4. Зависимость комплексообразования БФСГ с ионами  $\text{Co(II)}$  от времени;  $\lambda = 570$  нм;  $l = 1,0$  см.

Методом насыщения изучены молярные соотношения [БФСГ]:[Co(II)] (рисунок 5). Проведена обработка кривой насыщения методом сдвига равновесий (рисунок 6, 7). Также изучение равновесий [БФСГ]:[Co(II)] проводилось методом кондуктометрического титрования, при соотношении [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH]:[H<sub>2</sub>O] = 1:2 (рисунок 8). По результатам исследований можно сделать вывод, что в растворе образуются комплексы с соотношениями [Co(II)]:[БФСГ] = 1:1, 1:2 и 1:3.

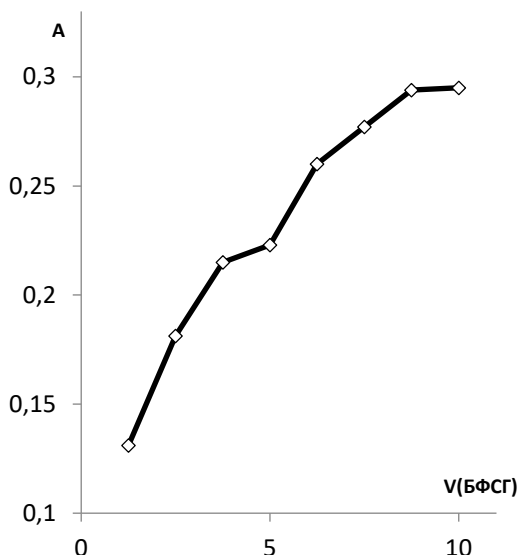


Рис. 5. Кривая насыщения Co(II) БФСГ при  $pH = 11,6$ ;  $\lambda = 570 \text{ нм}$ ;  $l = 1,0 \text{ см}$ .

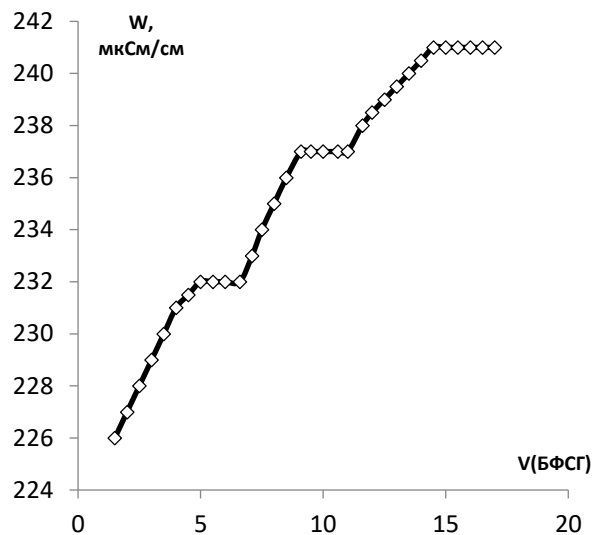


Рис. 8. Зависимость электропроводности от количества БФСГ;  $C_{\text{исх}}(\text{Co(II)}) = C_{\text{исх}}(\text{БФСГ}) = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ ;  $V_{\text{Co(II)}} = 5,0 \text{ мл}$ ;  $V_o = 60 \text{ мл}$  ( $\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:2$ ).

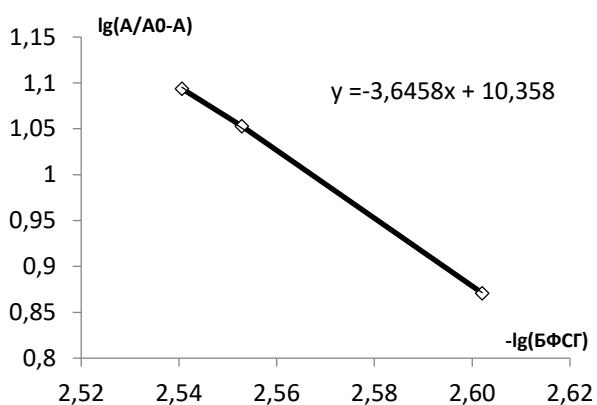


Рис. 6. Определение молярных соотношений [Co(II)]:[БФСГ] методом сдвига равновесий.

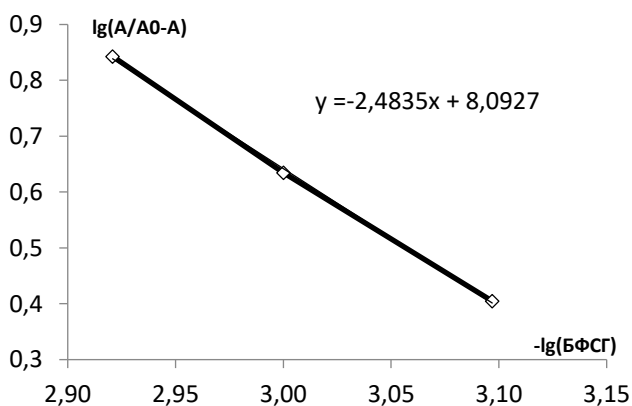


Рис. 7. Определение молярных соотношений [Co(II)]:[БФСГ] методом сдвига равновесий.

По кривой насыщения рассчитан истинный молярный коэффициент светопоглощения, который составил  $\epsilon = 318$  [5].

Методом разбавления Бабко установлена условная константа устойчивости комплекса Co(II) с БФСГ –  $\beta_{\text{MRn}} = 5,41 \cdot 10^{21}$ . Константа устойчивости аммиаката Co(II) составляет  $\beta_{[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 1,17 \cdot 10^5$  [6], что подтверждает приоритетность протекания реакции комплексообразования Co(II) с БФСГ.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

## Библиографический список

1. Коган В. А., Зеленцов В. В., Гэрбэлэу Н. В., Луков В. В. Современные представления о строении координационных соединений переходных металлов с органическими производными гидразина // Журнал неорганической химии. 1986. Т. 31, № 11. С. 2831–2843.
2. Чеканова Л.Г., Воронкова О.А., Радушев А.В., Павлов П.Т., Байгачева Е.В. Комплексообразование N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинов с ионами цветных металлов в аммиачных средах // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58, № 1. С. 112–116.
3. Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А., Байгачева Е.В., Алехина Ю.В. Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(п-толуолсульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 12. С. 754–759.
4. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. Москва: Высшая школа, 1976. 280 с.
5. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1986. 432 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. Москва: Химия, 1979. 480 с.

### Об авторах

Уланова Софья Ивановна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева,  
15, [sofiaulanova1999@gmail.com](mailto:sofiaulanova1999@gmail.com)

Ельчищева Юлия Борисовна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15,  
[analitik1973@mail.ru](mailto:analitik1973@mail.ru)

Павлов Петр Тимофеевич  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева, 15, [pavlovpt@mail.ru](mailto:pavlovpt@mail.ru)

### About the authors

Sofia Ivanovna Ulanova  
student, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[sofiaulanova1999@gmail.com](mailto:sofiaulanova1999@gmail.com)

Yulia Borisovna Elchischeva  
PhD in Chemistry, Associate professor,  
614097, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, [analitik1973@mail.ru](mailto:analitik1973@mail.ru)

Pyotr Timofeevich Pavlov  
PhD in Chemistry, Associate professor,  
614097, Perm State University, 15, Bukireva,  
Perm, Russia, [pavlovpt@mail.ru](mailto:pavlovpt@mail.ru)

## ЭКСТРАКЦИЯ ИОНОВ ГАЛЛИЯ В РАССЛАИВАЮЩЕЙСЯ СИСТЕМЕ ДИХЛОРБЕНЗОЙНАЯ КИСЛОТА – АНТИПИРИН – ВОДА В ПРИСУТСТВИИ РАЗЛИЧНЫХ ВЫСАЛИВАТЕЛЕЙ

*Чеховская А.В., Аликина Е.Н.*

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

Изучено извлечение ионов галлия в системе дихлорбензойная кислота – антипирин – вода в присутствии неорганических соединений (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaOH) и высаливателей (KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>). Изучено влияние концентраций антипирина и дихлорбензойной кислоты на извлечение ионов галлия. Определены условия максимальной экстракции галлия. Показана эффективность экстракции галлия в системе с дихлорбензойной кислотой в присутствии гидроксида натрия.

**Ключевые слова:** расслаивающаяся система, антипирин, дихлорбензойная кислота, высаливатель, галлий.

## THE GALLIUM IONS EXTRACTION IN THE STRATIFIED SYSTEM DICHLOROBENZOIC ACID – ANTIPYRINE – WATER IN THE PRESENCE OF VARIOUS SALTING-OUT AGENTS

*Arina V. Chekhovskaya, Ekaterina N. Alikina*

Perm State University, Perm, Russia

The gallium ions extraction in the system dichlorobenzoic acid – antipyrine – water in the presence of inorganic compounds (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, NaOH) and salting-out agents (KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>) was studied. The effect of the antipyrine and dichlorobenzoic acid concentrations on the gallium ions extraction were studied. Conditions of gallium maximum extraction were found. The effectiveness of gallium extraction in the system with dichlorobenzoic acid in the presence of sodium hydroxide was shown.

**Key words:** stratified system, antipyrine, dichlorobenzoic acid, salting-out agent, gallium.

Экстракция как метод выделения и концентрирования очень часто используется в лабораторной практике. Для повышения безопасности экстракционных процессов сейчас предлагается использовать экстракционные системы, в которых роль второй жидкой фазы, в которую и происходит извлечение, играет сольват сложного состава, образованный в результате кислотно-основного взаимодействия органических реагентов [3].

Применение таких систем имеет множество преимуществ. Во-первых, исключается или заметно сокращается использование органических растворителей. Во-вторых, экстракцию в расслаивающихся системах без органического растворителя можно проводить при повышенных температурах. В-третьих, небольшой объем органической фазы позволяет проводить значительное концентрирование. Кроме этого, большое разнообразие расслаивающихся систем позволяет расширять ассортимент извлекаемых соединений.

Антипирин (АП) – это слабое органическое основание ( $pK_b = 12,5$ ,  $s = 57,3$  г/100 г воды при 20°C [4]), являющееся органическим комплексообразователем. С этой точки зрения антипирин можно использовать как компонент расслаивающихся систем; в его водных

растворах можно получить расслаивание при введении различных неорганических высаливателей ( $K_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ) или органических кислот [5 – 8].

В работе представлены результаты по экстракции ионов галлия в расслаивающейся системе дихлорбензойная кислота (дХБК) – антипирин – вода в присутствии неорганических соединений: щелочей, кислот и различных высаливателей.

Дихлорбензойная кислота – это кислота средней силы ( $pK_a = 3,5$  [9]), поэтому дХБК будет расслаивать водные растворы антипирина. Также, дХБК обладает малой растворимостью ( $s = 0,0061$  г/100 г воды [9]).

Экстракцию ионов галлия изучали в градуированных пробирках с притертыми пробками, помещали в них соответствующие навески антипирина, дихлорбензойной кислоты, создавали необходимую кислотность введением соответствующих количеств растворов  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $NaOH$ , вводили необходимое количество раствора соли галлия, навеску неорганического высаливателя (объем системы 10 мл). Пробирки выдерживали на водяной бане в течение 15 – 20 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры до полного разделения фаз. При этом нижняя фаза застывала и содержала экстрагируемый комплекс металла. Определение ионов галлия проводили комплексонометрически [10] в обеих фазах. Органическая фаза светло-желтого цвета, малоподвижна, находится на дне пробирки и объем ее меняется при изменении концентрации исходных компонентов, высаливателей, а также кислотности среды. Фаза хорошо растворяется в этиловом и изопропиловом спиртах, а также в воде при длительном нагревании. При добавлении в систему различных высаливателей объем органической фазы увеличивается.

Исследование распределения ионов  $Ga^{3+}$  (0,01 моль/л) в расслаивающейся системе дихлорбензойная кислота – антипирин – вода в присутствии  $HCl$  или  $H_2SO_4$  показало, что извлечение  $Ga^{3+}$  составляет около 10 % в широком интервале концентрации кислот.

При замене серной кислоты на азотную экстракция галлия повышается до 25 – 30 %. Введение неорганического высаливателя  $KNO_3$  (0,5 или 1,0 моль/л) повышает степень извлечения  $Ga$  до 64 и 55 % соответственно, что говорит об эффективности введения неорганического высаливателя. Замена азотной кислоты на гидроксид натрия также позволяет повысить экстракцию галлия (рис. 1).

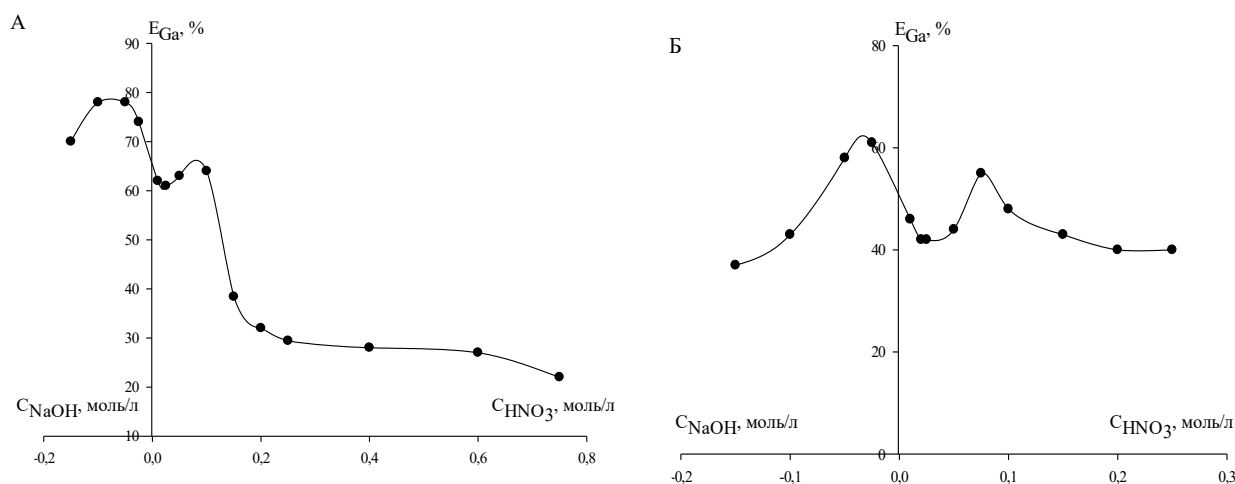


Рис. 1. Распределение ионов  $Ga$  в системе дХБК – АП – вода в зависимости от кислотности водной среды;  $C_{Ga} = 0,01$  моль/л;  $C_{АП} = C_{дХБК} = 0,25$  моль/л;  $V_o = 10$  мл; **A** –  $C_{KNO_3} = 0,5$  моль/л; **B** –  $C_{KNO_3} = 1,0$  моль/л

Повышение концентрации дХБК более 0,25 моль/л оказывается неэффективным. Повышение концентрации антипирина, напротив, положительным образом сказывается на эффективности извлечения ионов галлия (рис. 2). При увеличении  $C_{АП}$  до 0,5 моль/л степень извлечения ионов галлия увеличилась с 65 до 90 %.



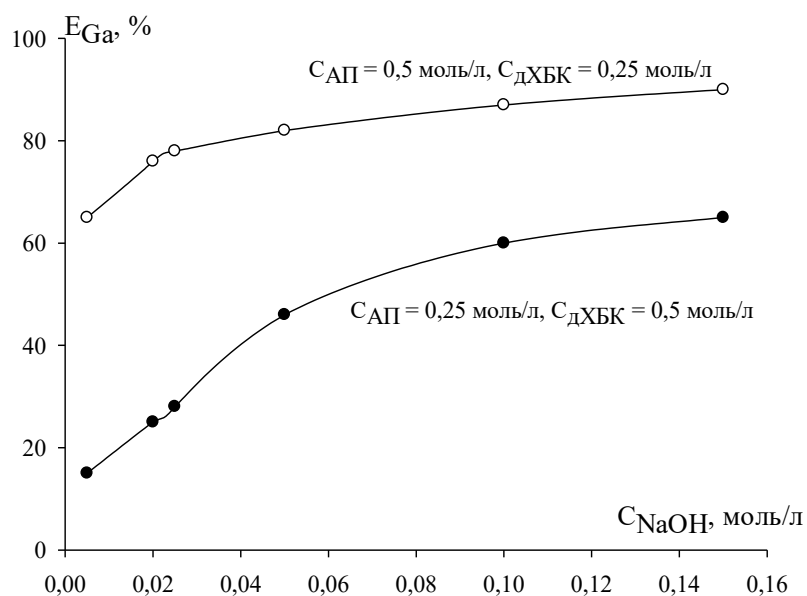


Рис. 2. Распределение ионов Ga в системе дХБК – АП – вода в зависимости от концентрации NaOH;  $C_{\text{Ga}} = 0,01$  моль/л;  $V_o = 10$  мл;  $C_{\text{KNO}_3} = 0,5$  моль/л

При замене неорганического высаливателя  $\text{KNO}_3$  на  $\text{NaNO}_3$  при тех же условиях степень извлечения ионов Ga увеличилась с 65 до 90 %.

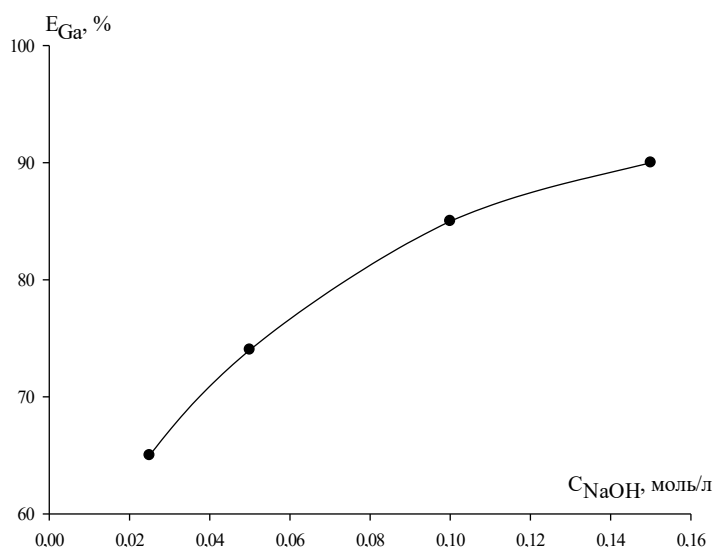


Рис. 3. Распределение ионов Ga в системе дХБК – АП – вода в зависимости от концентрации NaOH;  $C_{\text{Ga}} = 0,01$  моль/л;  $C_{\text{АП}} = 0,5$  моль/л;  $C_{\text{дХБК}} = 0,25$  моль/л;  $V_o = 10$  мл;  $C_{\text{NaNO}_3} = 0,5$  моль/л

Представленные результаты по экстракции галлия доказывают, что введение неорганических, хорошо растворимых в воде, высаливателей приводит к увеличению степени извлечения. Высаливатель повышает активность экстрагируемого соединения в водной фазе, он действует более эффективно, когда сильнее гидратирован и больше понижает активность воды.

Таким образом, в системе дХБК – АП – NaOH – вода максимальная экстракция ионов галлия составляет 90 % при  $C_{\text{АП}} = 0,5$  моль/л,  $C_{\text{дХБК}} = 0,25$  моль/л и 0,5 моль/л  $\text{NaNO}_3$ .

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Библиографический список

1. Лобанов Ф.И. Экстракция неорганических соединений расплавами органических веществ: в сборнике «Итоги науки и техники. Сер. Неорганическая химия». Т.7. М., 1980. 84 с.
2. Елохов А.М., Кудряшова О.С., Леснов А.Е. Анионные поверхностно-активные вещества в экстракции // Вестник Пермского университета. Серия «Химия», 2015. Вып.1 (17). С.30 – 43.
3. Петров Б.И., Леснов А.Е., Денисова С.А. Фазовые и экстракционные равновесия в водных расслаивающихся системах с протолитическим взаимодействием // Журнал аналитической химии, 2015. Т.70. №6. С.563 – 576.
4. Коган В.Б. Справочник по растворимости. Т.1, кн.1. М-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. 515 с.
5. Крупаткин И.Л. Возникновение расслаивания в тройных системах с гомогенными двойными // Журн. общей химии. 1956. Т. 26. N 2. С. 370.
6. Денисова С.А. Жидкофазные и экстракционные равновесия в системах вода – антипирин или его производное – нафталин-2-сульфокислота: дис... канд. хим. наук – Пермь: Пермский ун-т, 2000. 145 с.
7. Дегтев М.И., Юминова А.А., Аликина Е.Н. Расслаивающаяся система антипирин – сульфосалициловая кислота – вода для извлечения и определения макроколичеств ионов индия (III) // Вода: химия и экология. 2014. N 1. С. 86 – 91.
8. Петров Б.И., Рогожников С.И. Аналитическое использование экстракции элементов в расслаивающейся системе вода – антипирин – монохлоруксусная кислота // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. N 2. С. 247 – 251.
9. 3,4-Dichlorobenzoic acid. URL: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3\\_4-Dichlorobenzoic-acid#section=Computed-Properties](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3_4-Dichlorobenzoic-acid#section=Computed-Properties) (дата обращения: 07.05.2022).
10. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование: [пер. с нем. Ю.И. Вайнштейн]. – М.: Химия, 1970. 360с.
11. Высливание. URL: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/842.html> (дата обращения 07.05.2022).

### Об авторах

Чеховская Арина Вадимовна  
студент, Пермский государственный  
национальный исследовательский  
университет, 614097, г. Пермь, ул. Букирева  
15, [arisha7898@yandex.ru](mailto:arisha7898@yandex.ru)

Аликина Екатерина Николаевна  
кандидат химических наук, доцент,  
Пермский государственный национальный  
исследовательский университет, 614097,  
г. Пермь, ул. Букирева 15,  
[alikina-en@yandex.ru](mailto:alikina-en@yandex.ru)

### About the authors

Arina Vadimovna Chekhovskaya  
student, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[arisha7898@yandex.ru](mailto:arisha7898@yandex.ru)

Ekaterina Nikolaevna Alikina  
candidate of chemical sciences, associate  
professor, 614097, Perm State University, 15,  
Bukireva, Perm, Russia,  
[alikina-en@yandex.ru](mailto:alikina-en@yandex.ru)

*Научное издание*

# **СОВРЕМЕННЫЕ АСПЕКТЫ ХИМИИ**

Материалы IX молодежной школы-конференции

Издается в авторской редакции  
Компьютерная верстка: *Н. А. Ожегов, Д. И. Антонов*

---

Объем данных 6,49 Мб  
Подписано к использованию 22.08.2022

---

Размещено в открытом доступе  
на сайте [www.psu.ru](http://www.psu.ru)  
в разделе НАУКА / Электронные публикации  
и в электронной мультимедийной библиотеке ELiS

Издательский центр  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета  
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15