

ISSN 2224-5286

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

Х А Б А Р Л А Р Ы

ИЗВЕСТИЯ

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

NEWS

OF THE ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

**ХИМИЯ ЖӘНЕ ТЕХНОЛОГИЯ
СЕРИЯСЫ**



**СЕРИЯ
ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ**



**SERIES
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY**

3 (417)

МАМЫР – МАУСЫМ 2016 ж.

МАЙ – ИЮНЬ 2016 г.

MAY – JUNE 2016

1947 ЖЫЛДЫҢ ҚАҢТАР АЙЫНАН ШЫҒА БАСТАҒАН
ИЗДАЕТСЯ С ЯНВАРЯ 1947 ГОДА
PUBLISHED SINCE JANUARY 1947

ЖЫЛЫНА 6 РЕТ ШЫҒАДЫ
ВЫХОДИТ 6 РАЗ В ГОД
PUBLISHED 6 TIMES A YEAR

АЛМАТЫ, ҚР ҰҒА
АЛМАТЫ, НАН РК
ALMATY, NAS RK

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

М. Ж. Жұрынов

Р е д а к ц и я а л қ а с ы:

хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Әдекенов С.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ғазалиев А.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Ерғожин Е.Е.** (бас редактордың орынбасары); хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Пірәлиев К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баешов А.Б.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Бүркітбаев М.М.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Жүсіпбеков У.Ж.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Итжанова Х.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Молдахметов М.З.**, техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; мед. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Рахымов К.Д.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Сатаев М.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Тәшімов Л.Т.**; хим. ғ. докторы, проф. **Мансұров З.А.**; техн. ғ. докторы, проф. **Наурызбаев М.К.**

Р е д а к ц и я к е ң е с і:

Беларусь Республикасының ҰҒА академигі **Агабеков В.Е.** (Беларусь); Украинаның ҰҒА академигі **Волков С.В.** (Украина); Қырғыз Республикасының ҰҒА академигі **Жоробекова Ш.Ж.** (Қырғызстан); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Манташян А.А.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Туртэ К.** (Молдова); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Фарзалиев В.** (Әзірбайжан); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Халиков Д.Х.** (Тәжікстан); хим. ғ. докторы, проф. **Нараев В.Н.** (Ресей Федерациясы); философия ғ. докторы, профессор **Полина Прокопович** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

Главный редактор

академик НАН РК

М. Ж. Журинов

Редакционная коллегия:

доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **С.М. Адекенов**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **Е.Е. Ергожин** (заместитель главного редактора); доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **К.Д. Пралиев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Б. Бешов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.М. Буркитбаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **У.Ж. Джусипбеков**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.И. Итжанова**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.З. Мулдахметов**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор мед. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **К.Д. Рахимов**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.И. Сатаев**; доктор хим. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Л.Т. Ташимов**; доктор хим. наук, проф. **З.А. Мансуров**; доктор техн. наук, проф. **М.К. Наурызбаев**

Редакционный совет:

академик НАН Республики Беларусь **В.Е. Агабеков** (Беларусь); академик НАН Украины **С.В. Волков** (Украина); академик НАН Кыргызской Республики **Ш.Ж. Жоробекова** (Кыргызстан); академик НАН Республики Армения **А.А. Манташян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **К. Туртэ** (Молдова); академик НАН Азербайджанской Республики **В. Фарзалиев** (Азербайджан); академик НАН Республики Таджикистан **Д.Х. Халиков** (Таджикистан); доктор хим. наук, проф. **В.Н. Нараев** (Россия); доктор философии, профессор **Полина Прокопович** (Великобритания); доктор хим. наук, профессор **Марек Сикорски** (Польша)

«Известия НАН РК. Серия химии и технологии». ISSN 2224-5286

Собственник: Республиканское общественное объединение «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №10893-Ж, выданное 30.04.2010 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 300 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес редакции: 050100, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,
каб. 310, тел. 291-62-80, факс 291-57-22, e-mail:orgcat@nursat.kz

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

M. Zh. Zhurinov,
academician of NAS RK

Editorial board:

S.M. Adekenov, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Ye.Ye. Yergozhin**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK (deputy editor); **K.D. Praliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **A.B. Bayeshov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.M. Burkhitbayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **U.Zh. Zhusipbekov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Kh.I. Itzhanova**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Z. Muldakhmetov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **K.D. Rakhimov**, dr. med. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.I. Satayev**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **L.T. Tashimov**, dr. chem. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.A. Mansurov**, dr. chem. sc., prof.; **M.K. Nauryzbayev**, dr. eng. sc., prof.

Editorial staff:

V.Ye. Agabekov, NAS Belarus academician (Belarus); **S.V. Volkov**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **Sh.Zh. Zhorobekov**, NAS Kyrgyzstan academician (Kyrgyzstan); **A.A. Mantashyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **K. Turte**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Farzaliyev**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **D.Kh. Khalikov**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **V.N. Narayev**, dr. chem. sc., prof. (Russia); **Pauline Prokopovich**, dr. phylos., prof. (UK); **Marek Sikorski**, dr. chem. sc., prof. (Poland)

News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology.
ISSN 2224-5286

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 10893-Ж, issued 30.04.2010

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 300 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,
<http://nauka-nanrk.kz/chemistry-technology.kz>

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Editorial address: Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry named after D. V. Sokolsky
142, Kunayev str., of. 310, Almaty, 050100, tel. 291-62-80, fax 291-57-22,
e-mail: orgcat@nursat.kz

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 416 (2016), 11 – 19

**TRANSITION OF COPPER (II) OXIDE - COPPER (II) SULFIDE
IN GALVANOSTATIC CONDITIONS****¹ M.M.Dospaev, ² I.V.Figurinene, ³ D.M.Dospaev,
³ B.B.Syzdykova, ⁴ K.S.Kakenov, ⁴ G.A. Esenbaeva**

¹Chemical and Metallurgical Institute named after Zh.Abishev; ² Karaganda State Medical University;
³Karaganda State Technical University; ⁴Karaganda Economic University
electrochimik@yandex.kz

Key words: electrolysis, copper (II) sulfide powder, copper (II) oxide powder, sodium sulfite.

Abstract. The regularities of the formation of copper (II) sulfide in the cathodic reduction of cupric oxide in sulfuric acid in the presence sulfidizer - sodium sulfite were established. Using the method of Gauss-Seidel-Malyshev experiment planning there were studied the effect of factors such as current density, concentration of sulfuric acid and sodium sulfite, the electrolyte temperature and duration of the electrolysis current efficiency for copper (II) sulfide. The anode is lead plate, cathode – titanium plate. After electrolysis the residual content of copper oxide in the product of electrolysis is removed by washing with a solution of sulfuric acid. According to the results of electron microscopic studies, the particle size of the copper (II) sulfide powder constitutes 1-3mkm. The mathematical model studied by kinetic parameters of the process, defined private depending on the studied factors and generalizing the equation derived in view of important functions, which are calculated on the basis of a nomogram for determining other conditions of conducting electrolysis.

УДК 541.13:546.19

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕХОДА ОКСИД МЕДИ (II) -
СУЛЬФИД МЕДИ (II) В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ****¹М.М.Доспаев, ²И.В.Фигуринене, ³Д.М.Доспаев,
³Б.Б.Сыздыкова, ⁴К.С.Какенов, ⁴Г.А.Есенбаева**

¹ Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева;
²Карагандинский государственный медицинский университет;
³Карагандинский государственный технический университет;
⁴ Карагандинский экономический университет

Ключевые слова: электролиз, медь, порошок сульфида меди (II), порошок оксида меди (II), сульфит натрия.

Аннотация. Установлены закономерности формирования сульфида меди (II) при катодном восстановлении оксида двухвалентной меди в сернокислой среде в присутствии сульфидизатора – сульфита натрия. С использованием метода планирования эксперимента Зейделя-Гаусса-Мальшева было изучено влияние таких факторов, как плотность тока, концентрация серной кислоты и сульфита натрия, температура электролита и продолжительность электролиза на выход по току сульфида меди (II). Анодом служил свинец, катодом - титан. После электролиза остаточное содержание оксида меди в продукте электролиза удаляли путем промывания раствором серной кислоты. Согласно результатам электронномикроскопических исследований, размеры частиц порошка сульфида меди(II) составляют 1-3мкм. Получена математическая модель, изучены кинетические параметры процесса, определены частные зависимости от изучаемых факторов и выведено обобщающее уравнение с учетом значимых функций, на основании которых рассчитана номограмма для определения других условий ведения электролиза.

Введение.

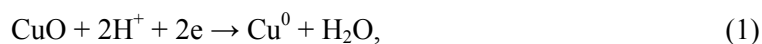
Сульфиды меди используются как основной компонент при изготовлении различных противозносных металлоплакирующих смазочных присадок [1-6]. В работе [7] исследован механизм теплового сульфидирования оксидов меди серой, отжиг проводили при температурах 150-1050⁰С. Авторы [8] получили наноструктурированные пленки Cu_xS из ZnO фотоэлектрохимически в растворе Na₂S_x. В работе [9] получали токопроводящие покрытия из сульфидов меди на поверхности диэлектриков путем погружения последних в раствор аммиачных комплексов меди и сульфидов. В работах [10-13] синтезировали CuS в различных средах. Целью нашей работы являлось изучение перехода оксида меди (II) в сульфид меди(II) в условиях электролиза.

Методика экспериментов.

Гальваностатические исследования проводили в стеклянном электролизере с разделением анодного и катодного пространств кислотоупорной тканью при интенсивном перемешивании. Анодом служил свинец, катодом - титан. Порошковый оксид меди в количестве 2,5 г загружали в катодное пространство электролизера, заливали раствор электролита объемом 300 мл, содержащий серную кислоту концентрацией 100 г/л и сульфит натрия 6,61 г/л в качестве сульфидизатора. После электролиза осадок сульфида двухвалентной меди фильтровали, промывали дистиллированной водой, высушивали. Остаточное содержание оксида меди в продукте электролиза легко отделяется путем промывания раствором серной кислоты (1:3). Полученный чистый сульфид двухвалентной меди подтвержден результатами химического и рентгенофазового анализов.

Обсуждение результатов.

В ходе электролиза, проведенного нами при вышеуказанных условиях, частицы оксида меди при катодной поляризации в момент соударения с катодом восстанавливаются до металлической меди по твердофазному механизму [14-17]:



кроме того, на катоде параллельно происходит образование элементарной серы из сульфита натрия, по реакции:

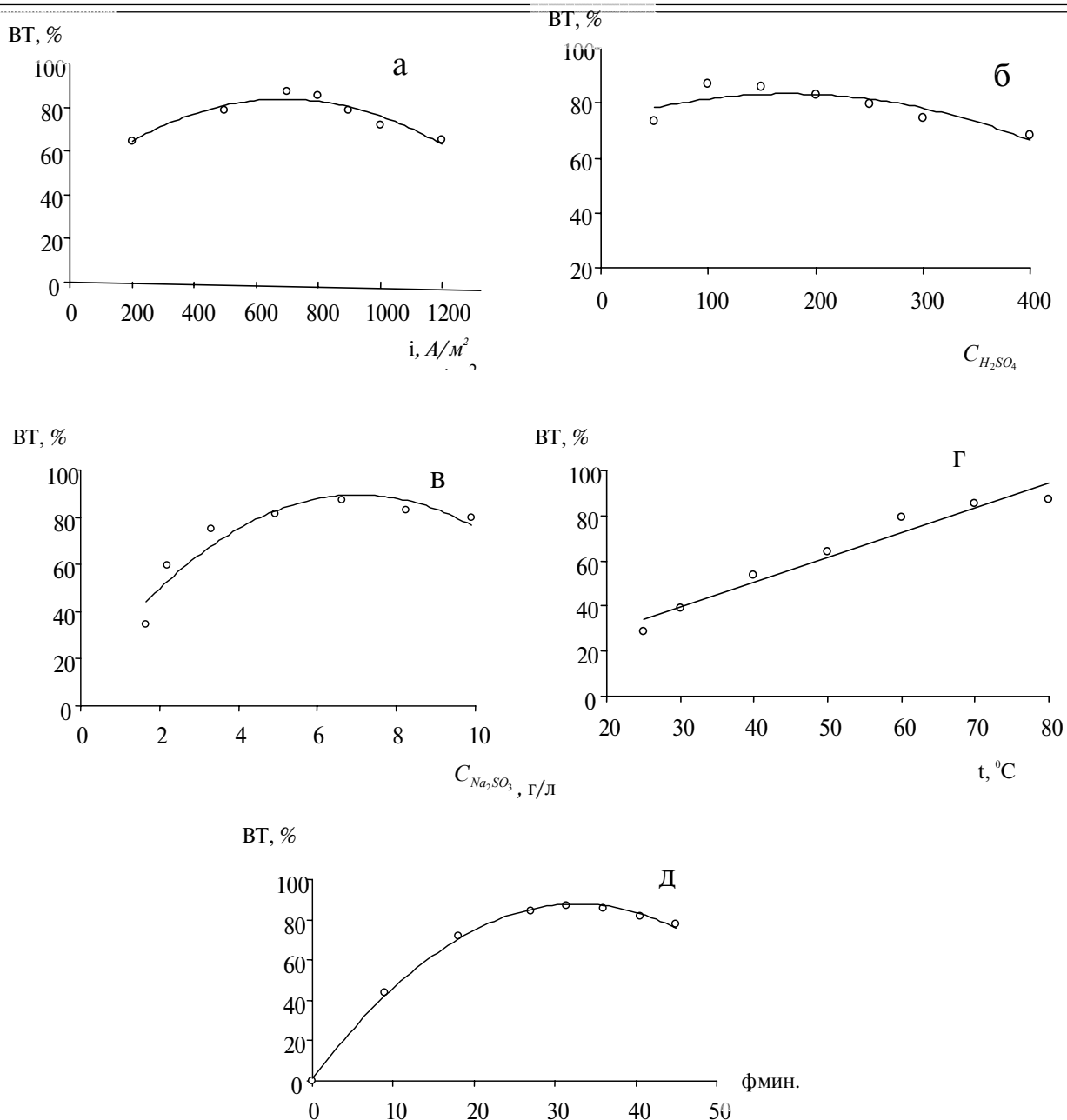


Свежеобразованные активные частицы меди и серы моментально взаимодействуют в прикатодном слое с образованием сульфида двухвалентной меди [18, 19]:



Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние катодной плотности тока, концентрации серной кислоты и сульфита натрия, температуры, продолжительности электролиза на выход по току сульфида меди(II). Были построены графики частных зависимостей, которые приведены на рисунке 1. Из рисунка 1, а видно, что при увеличении плотности тока выход по току сульфида меди(II) повышается и при 700-800 А/м² достигает максимального значения. Увеличение плотности тока выше оптимальных параметров приводит к снижению выхода по току сульфида меди(II). Это объясняется тем, что с повышением плотности тока растет скорость побочных процессов – выделения водорода и образования сероводорода.

Концентрация электролита – серной кислоты оказывает существенное влияние на выход по току получаемого продукта (рисунок 1, б). При оптимальной концентрации электролита выход по току достигает 87,1%.



Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям из таблицы 1;
 а – влияние плотности тока; б – влияние концентрации серной кислоты; в – влияние концентрации сульфита натрия; г – влияние температуры электролита; д – влияние продолжительности электролиза;

Рисунок 1 – Зависимости выхода по току сульфида меди(II) от заданных факторов

При концентрациях ниже оптимального значения выход по току составляет всего лишь 73,44%, а выше оптимального равен 68,48%, поскольку с увеличением кислотности выше 100 г/л наблюдается частичное химическое растворение оксида меди (II) [20, 21]. При этом резко снижается доля твердофазного восстановления оксида меди(II), то есть прямого разряда частиц до элементного состояния по реакции (1). Таким образом, оптимальная концентрация серной кислоты 100 г/л, именно при этой концентрации раствор имеет достаточно высокую электропроводность и обеспечиваются все условия для формирования сульфида двухвалентной меди согласно реакции (3).

При исследовании влияния концентрации сульфидизатора на выход по току CuS установлена оптимальная концентрация сульфита натрия – 6,61 г/л (рисунок 1, в). При концентрациях Na₂SO₃ ниже 6,61 г/л в процессе электролиза количества образующейся серы недостаточно для сульфидирования меди и формирования сульфида меди(II). При концентрациях выше 6,61 г/л наблюдается избыточное образование элементной серы, кроме того на катоде возможно протекание реакции восстановления сульфит-ионов до тиосульфат-ионов, что существенно сказывается на выходе по току.

Повышение выхода по току с ростом температуры электролита (рисунок 1, г) обусловлено увеличением скорости диффузии разряжающихся ионов сульфита к катоду. Кроме того, облегчается процесс твердофазного прямого разряда частиц оксида меди(II) [14, 15]. Выход по току в исследуемом интервале 25-80 °С повышается с 28,7 до 87,7% соответственно.

С увеличением продолжительности электролиза (рисунок 1, д) в интервале 10-30 мин. выход по току повышается с 41,67 до 84,62%. Дальнейшее продолжение электролиза сопровождается понижением показателей выхода по току, чему свидетельствует окончание процесса восстановления, то есть исчерпание запаса оксида меди(II) и усиление побочного процесса выделения водорода.

Адекватность частных зависимостей определяли по коэффициенту корреляции R и его значимости t_R (таблица 1).

Таблица 1 – Коэффициент корреляции R и его значимость t_R для частных функций выхода по току сульфида меди(II)

Функция выхода по току, %	R	Условие t _R >2	Значимость
$BT = -8,0 \cdot 10^{-5} i^2 + 0,1101i + 45,693$	0,9426	18,92>2	значима
$BT = 0,0003C_{H_2SO_4}^2 + 0,1161C_{H_2SO_4} + 73,19$	0,6983	3,05>2	значима
$BT = -1,5801C_{Na_2SO_3}^2 + 22,2C_{Na_2SO_3} + 11,563$	0,9343	16,45>2	значима
$BT = 1,1t + 6,6926$	0,9710	37,97>2	значима
$BT = -0,0808\tau^2 + 5,2932\tau + 1,1822$	0,9989	1147,0>2	значима

Полученные уравнения для выхода по току сульфида меди(II) (таблица 1) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщаются по общим условиям (i, -700А/м², m_{CuO} - 2,5 г, C_{H₂SO₄} -100г/л, C_{Na₂SO₃} - 6,61 г/л, τ- 31,5 мин, t – 80 °С), значение BT = 87,4134%. При этом обобщенное уравнение выразится как

$$BT = \frac{87,4134(0,1101i - 8,0 \cdot 10^{-5} i^2 + 45,693)(0,0003C_{H_2SO_4}^2 + 0,1161C_{H_2SO_4} + 73,19)(1,1t + 6,6926)}{5069828579[(22,2C_{Na_2SO_3} - 1,5801C_{Na_2SO_3}^2 + 11,563)(5,2932\tau - 0,0808\tau^2 + 1,1822)]^{-1}} \quad (4)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определили значения R=0,86 и t_R=3,27>2, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением.

Полученную модель (4) используем для проведения кинетического анализа электролиза [22] до продолжительности 31,5 мин. (рисунок 1, д), то есть до изменения характера процесса. В данном случае зависимость описывается степенной функцией $BT = 13,104\tau^{0,563}$ с коэффициентом корреляции R=0,9716 и его значимостью t_R=12,34>2. Обобщенное уравнение при этом примет вид

$$BT = \frac{88,1448(0,1101i - 8,0 \cdot 10^{-5} i^2 + 45,693)(0,0003C_{H_2SO_4}^2 + 0,1161C_{H_2SO_4} + 73,19)(1,1t + 6,6926)}{528113881[(22,2C_{Na_2SO_3} - 1,5801C_{Na_2SO_3}^2 + 11,563)(13,104\tau^{0,563})]^{-1}} \quad (5)$$

Для взятия частной производной по продолжительности электролиза (τ), то есть остальные переменные являются постоянными, что позволяет обозначить их в уравнении (5) вместе с другими коэффициентами общей величиной, например, K

$$\frac{2,1871 \cdot 10^{-7} (0,1101i - 8,0 \cdot 10^{-5} i^2 + 45,693)(0,0003C_{H_2SO_4}^2 + 0,1161C_{H_2SO_4} + 73,19)}{[(1,1t + 6,6926)(22,2C_{Na_2SO_3} - 1,5801C_{Na_2SO_3}^2 + 11,563)]^{-1}} = K,$$

обобщенное уравнение выразится как

$$BT = K \tau^{0,563}, \quad (6)$$

отсюда скорость процесса равна

$$\frac{dBT}{d\tau} = 0,563 \cdot K \tau^{-0,437}, \quad (7)$$

заменяя в исходном уравнении (6) τ на BT , получим

$$\tau = \left(\frac{BT}{K} \right)^{1/0,437} = \left(\frac{BT}{K} \right)^{-2,2883}. \quad (8)$$

Подставляя уравнение (8) в (7) и выражение для K , получим уравнение скорости в развернутом виде

$$\frac{dBT}{d\tau} = 0,563 \cdot K \left[\left(\frac{BT}{K} \right)^{-2,2883} \right]^{0,437} = 0,563 \cdot K \left(\frac{BT}{K} \right)^{-0,9999}. \quad (9)$$

Значения скорости процесса по уравнению (9) приведены в таблице 2 при различных заданных величинах выхода по току.

Таблица 2 – Результаты кинетического анализа для выхода по току сульфида меди(II)

Выход по току, заданная величина	Скорость (%/мин) при температуре электролиза, °C						
	25	30	40	50	60	70	80
	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$
20	0,5862	0,7899	1,2884	1,9083	2,6494	3,5189	4,4956
40	0,2931	0,3950	0,6443	0,9542	1,3248	1,7560	2,2479
60	0,1954	0,2633	0,4295	0,6362	0,8832	1,1707	1,4987
80	0,1465	0,1975	0,3221	0,4771	0,6624	0,8781	1,1241

Как видно из таблицы, скорость электролиза закономерно повышается с увеличением температуры в интервале 25-80 °C и по такой же тенденции понижается с повышением выхода по току ввиду диффузионных затруднений.

Полученные из уравнения (9) значения скорости процесса для пяти температур (25-80 °C) перевели в аррениусовые координаты $\ln \frac{dBT}{d\tau} - 1/T$ с построением прямолинейной зависимости (рисунок 2).

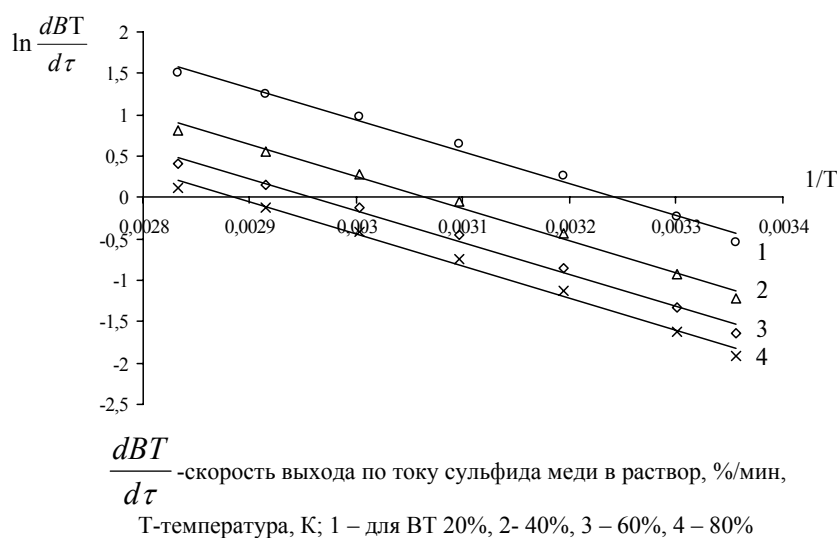


Рисунок 2 – Зависимость скорости выхода по току от температуры в аррениусовых координатах

По данной зависимости была найдена величина кажущейся энергии активации. Последняя составила для любого выхода по току сульфида меди(II) 32,23 кДж/моль, что указывает на переходный режим протекания процесса, то есть скорость диффузии и скорость реакции примерно сопоставимы.

С использованием полученной модели (4) была построена номограмма для выхода по току сульфида двухвалентной меди (таблица 3). Полученное в некоторых случаях значение выхода по току выше 100% возможно связано с восстановлением ионов меди, образующихся при частичном растворении оксида, и взаимодействием их с элементарной серой, что приводит к образованию дополнительного количества сульфида меди(II) по реакции (3). С помощью номограммы определены и другие условия образования сульфида меди(II) с высоким выходом по току. Размеры частиц порошка сульфида двухвалентной меди, определенные электронномикроскопическим методом, составляют 1-3мкм. На рисунке 3 показана микрофотография сульфида двухвалентной меди.

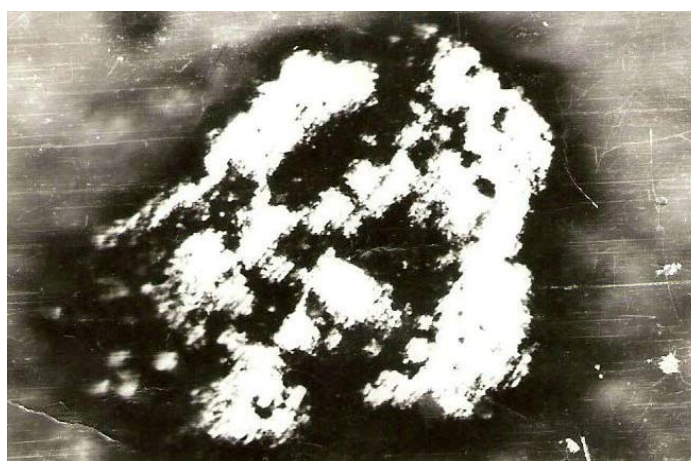


Рисунок 3 – Микрофотография сульфида двухвалентной меди (x1500)

Таблица 3 – Номограмма выхода по току сульфида меди(II)

i, A/m ²		200				700				850				1100				
t, °C	C _{Na₂SO₃} t, мин	40	80	150	300	40	80	150	300	40	80	150	300	40	80	150	300	
30	1,5	5	3,66	3,94	4,55	6,31	4,74	5,11	5,89	8,17	4,62	4,98	5,75	7,97	3,97	4,28	4,94	6,85
		15	8,91	9,6	11,1	15,4	11,5	12,4	14,4	19,9	11,3	12,1	14	19,4	9,67	10,4	12	16,7
		30	12,5	13,4	15,5	21,5	16,1	17,4	20,1	27,8	15,7	17	19,6	27,1	13,5	14,6	16,8	23,3
		45	10,8	11,7	13,5	18,7	14	15,1	17,4	24,2	13,7	14,7	17	23,6	11,7	12,7	14,6	20,2
	3,5	5	6,19	6,68	7,7	10,7	8,02	8,65	9,97	13,8	7,82	8,43	9,73	13,5	6,72	7,24	8,36	11,6
		15	15,1	16,3	18,8	26	19,5	21,1	24,3	33,7	19	20,5	23,7	32,8	16,4	17,6	20,3	28,2
		30	21,1	22,7	26,2	36,4	27,3	29,4	34	47,1	26,6	28,7	33,1	45,9	22,9	24,7	28,5	39,5
		45	18,3	19,7	22,8	31,6	23,7	25,6	29,5	40,9	23,1	24,9	28,7	39,9	19,9	21,4	24,7	34,3
	6	5	7,79	8,39	9,68	13,4	10,1	10,9	12,5	17,4	9,84	10,6	12,2	17	8,45	9,11	10,5	14,6
		15	19	20,4	23,6	32,7	24,6	26,5	30,5	42,3	23,9	25,8	29,8	41,3	20,6	22,2	25,6	35,5
		30	26,5	28,6	33	45,7	34,3	37	42,7	59,2	33,5	36,1	41,6	57,7	28,8	31	35,8	49,6
		45	23	24,8	28,6	39,7	29,8	32,1	37,1	51,4	29,1	31,3	36,1	50,1	25	26,9	31,1	43,1
	10	5	6,7	7,22	8,32	11,5	8,67	9,35	10,8	15	8,46	9,11	10,5	14,6	7,26	7,83	9,03	12,5
		15	16,3	17,6	20,3	28,1	21,1	22,8	26,2	36,4	20,6	22,2	25,6	35,5	17,7	19,1	22	30,5
		30	22,8	24,6	28,3	39,3	29,5	31,8	36,7	50,9	28,8	31	35,8	49,6	24,7	26,7	30,7	42,6
		45	19,8	21,3	24,6	34,1	25,6	27,6	31,9	44,2	25	26,9	31,1	43,1	21,5	23,1	26,7	37
45	1,5	5	5,18	5,58	6,44	8,93	6,71	7,23	8,34	11,6	6,54	7,05	8,14	11,3	5,62	6,06	6,99	9,69
		15	12,6	13,6	15,7	21,8	16,3	17,6	20,3	28,2	15,9	17,2	19,8	27,5	13,7	14,8	17	23,6
		30	17,6	19	21,9	30,4	22,9	24,6	28,4	39,4	22,3	24	27,7	38,4	19,1	20,6	23,8	33
		45	15,3	16,5	19	26,4	19,8	21,4	24,7	34,2	19,3	20,8	24	33,4	16,6	17,9	20,7	28,7
	3,5	5	8,77	9,45	10,9	15,1	11,4	12,2	14,1	19,6	11,1	11,9	13,8	19,1	9,52	10,3	11,8	16,4
		15	21,4	23	26,5	36,8	27,7	29,8	34,4	47,7	27	29,1	33,5	46,5	23,2	25	28,8	39,9
		30	29,9	32,2	37,1	51,5	38,7	41,7	48,1	66,7	37,7	40,6	46,9	65	32,4	34,9	40,3	55,9
		45	25,9	27,9	32,2	44,7	33,6	36,2	41,7	57,9	32,7	35,3	40,7	56,4	28,1	30,3	35	48,5
60	6	5	11	11,9	13,7	19	14,3	15,4	17,8	24,6	13,9	15	17,3	24	12	12,9	14,9	20,6
		15	26,8	28,9	33,4	46,3	34,8	37,5	43,2	59,9	33,9	36,5	42,1	58,4	29,1	31,4	36,2	50,2
		30	37,5	40,5	46,7	64,7	48,6	52,4	60,4	83,8	47,4	51,1	58,9	81,7	40,7	43,9	50,6	70,2
		45	32,6	35,1	40,5	56,2	42,2	45,5	52,5	72,8	41,2	44,4	51,2	71	35,4	38,1	44	61
	10	5	9,48	10,2	11,8	16,3	12,3	13,2	15,3	21,2	12	12,9	14,9	20,6	10,3	11,1	12,8	17,7
		15	23,1	24,9	28,7	39,8	29,9	32,2	37,2	51,5	29,1	31,4	36,2	50,3	25	27	31,1	43,2
		30	32,3	34,8	40,1	55,6	41,8	45	52	72,1	40,8	43,9	50,7	70,3	35	37,7	43,5	60,4
		45	28	30,2	34,8	48,3	36,3	39,1	45,1	62,6	35,4	38,1	44	61	30,4	32,8	37,8	52,4
60	1,5	5	6,7	7,22	8,33	11,6	8,68	9,36	10,8	15	8,47	9,12	10,5	14,6	7,27	7,84	9,04	12,5
		15	16,3	17,6	20,3	28,1	21,1	22,8	26,3	36,5	20,6	22,2	25,6	35,5	17,7	19,1	22	30,5
		30	22,8	24,6	28,4	39,4	29,6	31,9	36,8	51	28,8	31,1	35,8	49,7	24,8	26,7	30,8	42,7
		45	19,8	21,4	24,6	34,2	25,7	27,7	31,9	44,3	25	27	31,1	43,1	21,5	23,2	26,7	37,1
	3,5	5	11,3	12,2	14,1	19,6	14,7	15,8	18,3	25,3	14,3	15,4	17,8	24,7	12,3	13,3	15,3	21,2
		15	27,6	29,8	34,3	47,6	35,8	38,6	44,5	61,7	34,9	37,6	43,4	60,1	30	32,3	37,3	51,7
		30	38,6	41,6	48	66,6	50	53,9	62,2	86,3	48,8	52,6	60,6	84,1	41,9	45,2	52,1	72,3
		45	33,5	36,1	41,7	57,8	43,4	46,8	54	74,9	42,4	45,6	52,7	73	36,4	39,2	45,2	62,7
	6	5	14,3	15,4	17,7	24,6	18,5	19,9	23	31,8	18	19,4	22,4	31,1	15,5	16,7	19,2	26,7
		15	34,7	37,4	43,2	59,9	45	48,5	55,9	77,5	43,9	47,3	54,5	75,6	37,7	40,6	46,8	65
		30	48,6	52,3	60,4	83,7	62,9	67,8	78,2	108	61,3	66,1	76,2	106	52,7	56,8	65,5	90,8
		45	42,2	45,4	52,4	72,7	54,6	58,8	67,9	94,1	53,2	57,4	66,2	91,8	45,7	49,3	56,9	78,9
	10	5	12,3	13,2	15,2	21,1	15,9	17,1	19,7	27,4	15,5	16,7	19,3	26,7	13,3	14,3	16,5	22,9
		15	29,9	32,2	37,1	51,5	38,7	41,7	48,1	66,7	37,7	40,6	46,9	65	32,4	34,9	40,3	55,9
		30	41,7	45	51,9	72	54,1	58,3	67,2	93,2	52,7	56,8	65,5	90,9	45,3	48,8	56,3	78,1

		45	36,2	39,1	45,1	62,5	46,9	50,6	58,4	80,9	45,8	49,3	56,9	78,9	39,3	42,4	48,9	67,8
80	1,5	5	8,73	9,41	10,9	15,1	11,3	12,2	14,1	19,5	11	11,9	13,7	19	9,48	10,2	11,8	16,3
		15	21,3	22,9	26,4	36,7	27,5	29,7	34,2	47,5	26,9	28,9	33,4	46,3	23,1	24,9	28,7	39,8
		30	29,7	32	37	51,3	38,5	41,5	47,9	66,4	37,6	40,5	46,7	64,7	32,3	34,8	40,1	55,6
		45	25,8	27,8	32,1	44,5	33,4	36	41,6	57,6	32,6	35,1	40,5	56,2	28	30,2	34,8	48,3
	3,5	5	14,8	15,9	18,4	25,5	19,1	20,6	23,8	33	18,7	20,1	23,2	32,2	16	17,3	19,9	27,6
		15	36	38,8	44,7	62	46,6	50,2	57,9	80,4	45,4	49	56,5	78,4	39	42,1	48,5	67,3
		30	50,3	54,2	62,6	86,8	65,2	70,2	81	112	63,5	68,5	79	110	54,6	58,8	67,9	94,1
		45	43,7	47,1	54,3	75,3	56,6	61	70,3	97,6	55,2	59,5	68,6	95,1	47,4	51,1	58,9	81,7
	6	5	18,6	20	23,1	32	24,1	25,9	29,9	41,5	23,5	25,3	29,2	40,5	20,2	21,7	25,1	34,8
		15	45,2	48,7	56,2	78	58,6	63,1	72,8	101	57,1	61,6	71	98,5	49,1	52,9	61	84,6
		30	63,3	68,2	78,6	109	81,9	88,3	102	141	79,9	86,1	99,3	138	68,6	74	85,3	118
		45	54,9	59,2	68,3	94,7	71,1	76,7	88,4	123	69,4	74,7	86,2	120	59,6	64,2	74,1	103
	10	5	16	17,2	19,9	27,5	20,7	22,3	25,7	35,7	20,2	21,7	25,1	34,8	17,3	18,7	21,5	29,9
		15	38,9	41,9	48,3	67	50,4	54,3	62,6	86,8	49,1	52,9	61,1	84,7	42,2	45,5	52,5	72,8
		30	54,4	58,6	67,6	93,8	70,4	75,9	87,6	121	68,7	74	85,4	118	59	63,6	73,4	102
		45	47,2	50,9	58,7	81,4	61,2	65,9	76	105	59,6	64,3	74,1	103	51,2	55,2	63,7	88,3

Выводы.

Определены оптимальные параметры образования сульфида меди(II) при катодном восстановлении оксида двухвалентной меди в сернокислой среде в присутствии сульфидизатора – сульфита натрия. Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева изучено влияние плотности тока, концентраций серной кислоты, сульфита натрия, температуры электролита и продолжительности электролиза. Получена математическая модель выхода по току сульфида меди(II). Изучены кинетические параметры процесса и рассчитана номограмма. Согласно результатам электронномикроскопических исследований, размеры частиц порошка сульфида меди(II) составляют 1-3 мкм.

Источник финансирования исследований: Грантовое финансирование Комитетом по науке Министерства образования и науки Республики Казахстан по проекту: «Разработка научных основ электролитического получения наночастиц порошков сульфидных соединений меди и создание технологии изготовления антикоррозионных, плакирующих смазочных присадок с улучшенными трибологическими свойствами»

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.с. № 1643593 (СССР). Металлоплакирующая смазка // Кужаров А.С. Б.И. -1991. -№ 15.
- [2] Ившин Я.В. Контактное меднение хромистых сталей с целью последующей обработки их давлением // Прикладная электрохимия: Межвузовский сборник научных трудов / КХТИ. -1992. -С.63-65.
- [3] Карбасов Б.Г., Устиненкова Л.Е., Тихонов К.И. Образование поверхностных сплавов при контактном обмене // Электрохимия. -1997. -Т.33.-№5.-С.602-604.
- [4] Попов Ю.А., Сидоренко СМ., Саха С. О закономерностях пассивации металлов. I. // Защита металлов. -1997.-Т.33. -№3. -С.229-233.
- [5] Ившин Я.В., Гудин Н.В. Влияние pH электролита на кинетику нестационарного контактного обмена меди на малоуглеродистой стали // Защита металлов. -1993.-Т.29. -№4.-С.659-663.
- [6] Степанова Л.И. Мозолевская Т.В. Пуровская О.Г. Электрохимическое поведение нестехиометрического сульфида меди в растворах гальванического осаждения меди различного состава // Весті НАН Беларусі, Сер. хімічных навук. 2000. -№ 3.-С.93-98
- [7] Бычков П. С., Власов О. А. Изменение фазового состава оксидов меди при сульфидировании // Вестник Сибирского государственного аэрокосмического университета имени академика М. Ф. Решетнева. 2006. Вып.3. С.43-46.
- [8] Kozyt'skiy A.V., Stroyuk O.L., Breslavskiy A.Ya., Kuchmy S.Ya., Skorik N.A., Moskalyuk V. O. Structured films of Cu_xS – counter electrodes for solar cells based on FTO/ZnO/CdS heterostructures and sulfide/polysulfide redox couple. Theoretical and Experimental Chemistry. 2013. Vol. 49. №. 4. P.213-218.
- [9] Ившин Я.В. Роль сопутствующих реакций при электрохимическом формировании функциональных гальванических покрытий: дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.05. Казань. -2001. -259с.
- [10] Сафина Л.Р., Петрова Т.П., Шапник М.С. Влияние сульфосалицилат-ионов на устойчивость интермедиата при разряде комплексов меди (II) из моноэтаноламиновых электролитов // Электрохимия. -1996.-Т.32. -№11.-С.1386-1388.
- [11] Nascu C., Pop I., Ionescu V., Andrea E., Bratu I. Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. Mater Lett. 1997. 32:73–77
- [12] Zhang Y.C., Hu X.Y., Quao T. Shape-controlled synthesis of CuS nanocrystallites via a facile hydrothermal route. Solid State Commun. 2004. 132:779–782
- [13] Dong X., Potter D., Erkey C. Synthesis of CuS nanoparticles in water-in-carbon dioxide microemulsions Ind. Eng. Chem. Res. 2002. 41:4489–4493

- [14] Даушева М.Р., Сонгина О.А. Поведение суспензии труднорастворимых веществ на электродах // Успехи химии. - 1973. -Т. 42. -№ 2. -С. 323-342.
- [15] Букетов Е.А., Угорец М.З. Гидрохимическое окисление халькогенов и халькогенидов. Алма-Ата: Наука. 1975. 326 с.
- [16] Hurlen T., Oftesen G., Stamsset A. Kinetics of copper dissolution and deposition in aqueous sulphate solution. *Electrochem. Acta.* 1978. V.23. №1. P.39-44.
- [17] Кабанов Б.Н., Астахов И.И., Киселева И.Г. Кинетика сложных электрохимических реакций. М.: Наука. 1981. 200с.
- [18] Баешов А.Б., Омарова А.К., Мамырбекова А.К., Баешова С.А. Изучение электрохимического поведения серы в сернокислых растворах методом снятия потенциодинамических поляризационных кривых // Тезисы Международной научной школы-конференции молодых ученых «Инновационные нанотехнологии в области катализа и электрохимии», Алматы. -2006. -С.45
- [19] Баешов А. Электрохимические методы извлечения меди, халькогенов и синтеза их соединений. – Алма-Ата: Наука. -1990. – 107 с.
- [20] Данилов А.И., Молодкина Е.В., Полукаров Ю.М. Начальные стадии электрокристаллизации меди на платине. Влияние концентрации серной кислоты //Электрохимия. -1997.-Т.33. -№3.-С.313-319.
- [21] Баешов А., Баешова А.К. Электрохимические способы получения неорганических веществ. Издательство: LAP LAMBERT Academic Publishing. -2012. -72с.
- [22] Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов // Доклады Национальной академии наук РК. -2008. -№ 2. -С.13-18.

REFERENCES

- [1] A.S. № 1643593 (SSSR). Kuzharov A.S. *B.I.* 1991. № 15. (in Russ.).
- [2] Ivshin Ia.V. *Prikladnaia elektrokimiia: Mezhdunarodnyi sbornik nauchnykh trudov KKhTI.* 1992. 63-65. (in Russ.).
- [3] Karbasov B.G., Ustinenkova L.E., Tikhonov K.I. *Elektrokimiia.* 1997. T.33. №5. 602-604. (in Russ.).
- [4] Popov Iu.A., Sidorenko S.M., Sakha S. *Zashchita metallov.* 1997. T.33. №3. 229-233. (in Russ.).
- [5] Ivshin Ia.V., Gudín N.V. *Zashchita metallov.* 1993. T.29. №4. 659-663. (in Russ.).
- [6] Stepanova L.I. Mozolevskaia T.V. Purovskaia O.G. *Vestni NAN Belarusi, Ser. khimichnykh nauk.* 2000. № 3. 93-98. (in Russ.).
- [7] Bychkov P. S., Vlasov O. A. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo aerokosmicheskogo universiteta imeni akademika M. F. Reshetneva.* 2006. V.3. 43-46. (in Russ.).
- [8] Kozytskiy A.V., Stroyuk O.L., Breslavskiy A.Ya., Kuchmy S.Ya., Skorik N.A., Moskalyuk V. O. Structured films of Cu_xS – counter electrodes for solar cells based on FTO/ZnO/CdS heterostructures and sulfide/polysulfide redox couple. *Theoretical and Experimental Chemistry.* 2013. Vol. 49. №. 4. P.213-218 (in Eng.).
- [9] Ivshin Ia.V. Rol' soputstvuyushchikh reaktsii pri elektrokhimicheskom formirovanií funktsional'nykh gal'vanicheskikh pokrytii: diss. ... dokt. khim. nauk: 02.00.05. Kazan'. 2001. 259. (in Russ.).
- [10] Safina L.R., Petrova T.P., Shapnik M.S. *Elektrokimiia.* 1996. T.32. №11. 1386-1388. (in Russ.).
- [11] Nascu C., Pop I., Ionescu V., Indrea E., Bratu I. *Mater Lett.* 1997. 32:73–77 (in Eng.).
- [12] Zhang Y.C., Hu X.Y., Quao T. *Solid State Commun.* 2004. 132:779–782 (in Eng.).
- [13] Dong X., Potter D., Erkey C. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. 41:4489–4493 (in Eng.).
- [14] Dausheva M.R., Songina O.A. *Uspekhi khimii.* 1973. T. 42. № 2. 323-342. (in Russ.).
- [15] Buketov E.A., Ugorets M.Z. *Alma-Ata: Nauka.* 1975. 326. (in Russ.).
- [16] Hurlen T., Oftesen G., Stamsset A. *Electrochem. Acta.* 1978. V.23. №1. P.39-44. (in Eng.).
- [17] Kabanov B.N., Astakhov I.I., Kiseleva I.G. Kinetika slozhnykh elektrokhimicheskikh reaktsii. -M.: Nauka. 1981. 200 (in Russ.).
- [18] Baeshov A.B., Omarova A.K., Mamyrbekova A.K., Baeshova S.A. *Tezisy Mezhdunarodnoi nauchnoi shkoly-konferentsii molodykh uchennykh «Innovatsionnye nanotekhnologii v oblasti kataliza i elektrokhimii», Almaty.* 2006. 45 (in Russ.).
- [19] Baeshov A. Elektrokhimicheskie metody izvlecheniia medi, khal'kogenov i sinteza ikh soedinenii. *Alma-Ata: Nauka.* 1990. 107 (in Russ.).
- [20] Danilov A.I., Molodkina E.V., Polukarov Iu.M. *Elektrokimiia.* 1997. T.33. №3. 313-319. (in Russ.).
- [21] Baeshov A., Baeshova A.K. Elektrokhimicheskie sposoby polucheniia neorganicheskikh veshchestv. *LAP LAMBERT Academic Publishing.* 2012. 72 (in Russ.).
- [22] Malyshev V.P. *Doklady Natsional'noi akademii nauk RK.* 2008. № 2. 13-18. (in Russ.).

ГАЛЬВАНОСТАТИКАЛЫҚ ЖАҒДАЙДА МЫС ТОТЫҒЫ (II) –
МЫС СУЛЬФИДІ (II) ӨТУІН ЗЕРТТЕУ

¹М.М. Доспаев, ²И.В. Фигуринене, ³Д.М. Доспаев, ³Б.Б. Сыздыкова, ⁴К.С. Какенов, ⁴Г.А. Есенбаева

¹Ж. Әбішев атындағы Химия-металлургия институты; ²Қарағанды мемлекеттік медицина университеті;

³Қарағанды мемлекеттік техникалық университеті; ⁴Қарағанды экономикалық университеті

Түйін сөздер: электролиз, мыс сульфиді (II) ұнтағы, мыс тотығы (II) ұнтағы, натрий сульфиті.

Аннотация. Сульфидтеуші натрий сульфитінің қатысуымен күкірт қышқылды ортада мыс (II) тотығын катодта тотықсыздандырғандағы мыс (II) сульфидінің түзілу заңдылықтары анықталды. Зейдел-Гаусс-Малышев экспериментті математикалық жоспарлау әдісін пайдалана отырып мыс (II) сульфидінің ток шығымына, ток тығыздығы, күкірт қышқылы және натрий сульфиті концентрацияларының, электролит температурасы және электролиз ұзақтығы факторларының әсері зерттелді. Процестің кинетикалық көрсеткіштері зерттеліп, математикалық моделі алынды, зерттелуші факторларға тәуелділіктері анықталды және маңызды функциялары ескеріле отырып жалпылау теңдеулері шығарылды. Осы теңдеулер негізінде электролиз жүргізуге басқа жағдайларды анықтау үшін номограмма есептелінді.

Поступила 23.05.2016 г.

Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct (http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

www.nauka-nanrk.kz

<http://www.chemistry-technology.kz/index.php/ru/>

Редакторы: *М. С. Ахметова, Т. А. Апендиев*
Верстка на компьютере *А.М. Кульгинбаевой*

Подписано в печать 01.06.2016.
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.
13,25 п.л. Тираж 300. Заказ 3.