

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), 165 – 172

CONDITIONS OF ELECTROLYTIC FORMATION OF SUBMICRON POWDER OF SULFIDE MONOVALENT COPPER IN SULFURIC ACID**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.Abishev² Karaganda State Medical University³Karaganda State Technical University⁴Karaganda Economic Universityelectrochimik@yandex.kz**Key words:** electrolysis, copper ions, sulfite ions, copper (I) sulfide powder.

Abstract. The results to obtain a copper (I) sulfide galvanostatic conditions from sulfuric acid solutions containing ions of copper (II) and sulfite were presented. By Gauss-Seidel-Malyshev method, it was investigated the influence of cathodic current density, concentration of sulfuric acid, copper (II) ions, sodium sulfite, temperature and duration of the electrolysis current efficiency for copper (I) sulfide. It is obtained generalizing equation and the equation of the electrolysis rate, with which the rate values were calculated at different predetermined current output values. Depending on this it was determined value of the apparent activation energy, which is amounted to 31.168 kJ/mole for any output current of copper (I) sulfide, indicating the transition process of the flow regime, that is, the rate of diffusion and reaction rate are comparable. The dimension of the resulting powder particles of copper (I) sulfide, determined by electron microscopy, is in the range 0,4-0,9 mkm. The mathematical model of the current efficiency was obtained, the kinetic parameters of the formation of copper (I) sulfide were studied, and a nomogram was calculated.

УДК 541.13:546.19

УСЛОВИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ СУБМИКРОННОГО ПОРОШКА СУЛЬФИДА ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ**¹ М.М.Доспаев, ² И.В.Фигуринене, ³ Д.М.Доспаев,
³ Б.Б.Сыздыкова, ⁴ К.С.Какенов, ⁴ Г.А.Есенбаева**¹ Химико-металлургический институт им.Ж.Абишева;² Карагандинский государственный медицинский университет;³ Карагандинский государственный технический университет;⁴ Карагандинский экономический университет**Ключевые слова:** электролиз, ионы меди, сульфит-ионы, порошок сульфида меди(I).

Аннотация. Представлены результаты по получению в гальваностатических условиях сульфида меди(I) из сернокислых растворов, содержащих ионы меди(II) и сульфит-ионы. Методом Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние катодной плотности тока, концентрации серной кислоты, ионов меди(II), сульфита натрия, температуры и продолжительности электролиза на выход по току сульфида меди(I). Получено обобщающее уравнение и уравнение скорости электролиза, с использованием которых рассчитаны значения скорости при различных заданных величинах выхода по току. По данной зависимости определена величина кажущейся энергии активации, которая составила 31,168 кДж/моль для любого выхода по току сульфида меди(I), что указывает на переходный режим протекания процесса, то есть скорость диффузии и

скорость реакции примерно сопоставимы. Размерность частиц полученного порошкового сульфида меди (I), определенная электронномикроскопическим методом, лежит в пределах 0,4-0,9мкм. Получена математическая модель выхода по току, изучены кинетические параметры процесса образования сульфида меди(I) и рассчитана номограмма.

Введение.

Сульфиды меди в различной стехиометрии широко используются в качестве полупроводников р-типа в солнечных элементах как оптические фильтры, а также как сверхпроводниковые материалы [1-6]. Из-за их уникальных оптических и электрических свойств, они также широко применяются в виде тонких пленок и композитных материалов [7-15]. Одной из областей применения сульфидов меди является также использование их в качестве основного компонента в составе противозносных смазочных присадок [16-18].

Целью наших исследований являлось получение в гальваностатических условиях сульфида меди(I).

Методика экспериментов.

Для исследований использовали термостатированную стеклянную ячейку, анодом служила медь, а катодом – титан, электроды имели пластинчатую форму. По окончании электролиза порошок сульфида меди(I) отделяли от элементной меди, промывая осадок 15% раствором хлорида аммония. С использованием метода Зейделя-Гаусса-Мальшева исследовано влияние катодной плотности тока, концентрации серной кислоты, ионов меди(II), сульфита натрия, температуры и продолжительности электролиза на выход по току сульфида меди(I).

Обсуждение результатов.

Как видно из рисунка 1, а, с повышением плотности тока увеличивается выход по току сульфида меди(I) и достигает максимального значения при $250\text{A}/\text{м}^2$. Дальнейшее увеличение плотности тока снижает выход продукта, что объясняется увеличением доли тока, расходуемого на побочные процессы - выделение водорода и образование сероводорода. Это приводит к недостатку серы(IV) в растворе и выделению на катоде медного порошка.

Аналогичные результаты (рисунок 1, б) получаются при изменении концентрации меди(II) в растворе. Повышение концентрации двухвалентной меди выше 1 г/л приводит к увеличению количества медного порошка, который при недостатке серы не успевает образовать сульфид меди. При низких концентрациях снижается скорость основного процесса образования сульфида меди.

При исследовании влияния концентрации серы(IV) была установлена оптимальная концентрация сульфита натрия - 11 г/л (рисунок 1, в). При высоких концентрациях сульфита в процессе электролиза наблюдается образование элементной серы. Кроме того, на катоде возможно протекание реакции восстановления сульфит-ионов до тиосульфат-ионов, что существенно сказывается на процессе образования сульфида меди(I).

Повышение температуры раствора (рисунок 1, г) соответственно приводит к увеличению скорости образования сульфида меди(I).

Как видно из рисунка 1, д, с изменением продолжительности электролиза от 15 до 120 мин. выход по току повышается с 34,75 до 88,87%. Продолжительность электролиза выше указанного интервала уже не оказывает существенного влияния на выход по току образования сульфида меди(I). Поскольку образование сульфида меди происходит химически в прикатодном пространстве, то существенное влияние на скорость реакции оказывает диффузия ионов Cu^{2+} и SO_3^{2-} в приэлектродный слой. При обеднении концентраций этих ионов соответственно снижаются скорость диффузии и выход по току основного продукта. Результаты электронномикроскопических исследований показали, что размеры частиц полученного электролизом порошкового сульфида меди (I) составляют 0,4-0,9мкм.

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

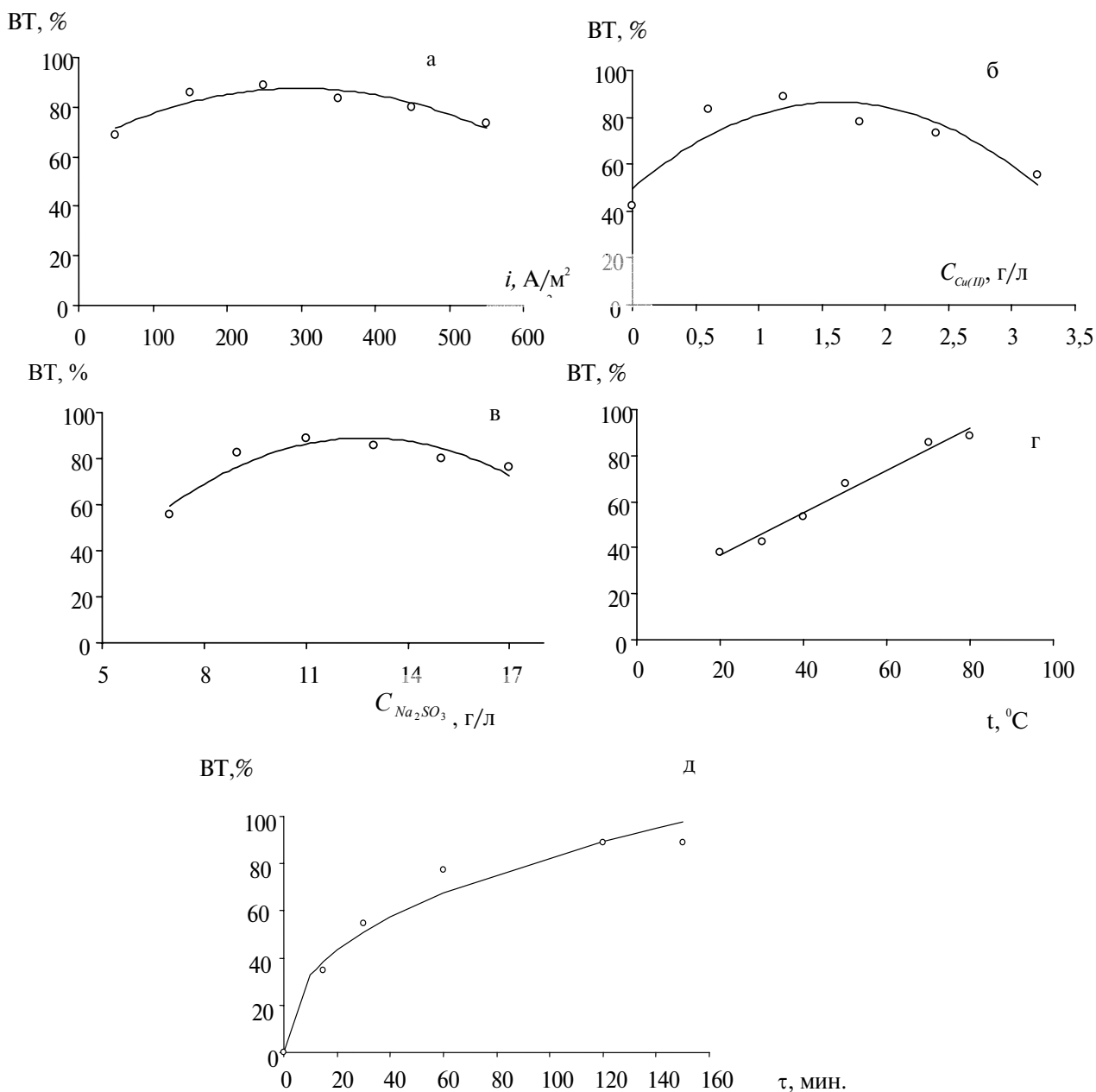


Рисунок 1 – Зависимости выхода по току сульфида меди(I) от заданных факторов:

Точки – экспериментальные данные; линии – по уравнениям (таблица 1); а – влияние плотности тока; б – влияние концентрации ионов меди(II); в – влияние концентрации сульфита натрия; г – влияние температуры; д – влияние продолжительности

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

Функция выхода по току, %	R	Условие $t_R > 2$	Значимость
$BT = -0,0003 i^2 + 0,1544 i + 64,504$	0,8445	6,50 > 2	значима
$BT = -14,059 C_{Cu(II)}^2 + 45,459 C_{Cu(II)} + 49,651$	0,8042	5,347 > 2	значима
$BT = -0,8939 C_{Na_2SO_3}^2 + 22,77 C_{Na_2SO_3} - 56,012$	0,8531	9,597 > 2	значима
$BT = 0,9219 t + 18,231$	0,9805	23,46 > 2	значима
$BT = 12,89 \tau^{0,40}$	0,9314	14,370 > 2	значима

Полученные уравнения для выхода по току сульфида меди(I) (таблица 1) с учетом значимых функций для описания совокупности действующих факторов обобщались по общим условиям (i – 250А/м², $C_{Cu(II)}$ – 1,2 г/л, $C_{Na_2SO_3}$ – 11 г/л, t – 80 °С, τ – 120 мин.) [19, 20], значение $BT=87,5411\%$:

$$BT = \frac{87,5411(0,1544i - 0,0003i^2 + 64,504)(45,459C_{Cu(II)} - 14,059C_{Cu(II)}^2 + 49,651)}{5119382022,0[(22,77C_{Na_2SO_3} - 0,8939C_{Na_2SO_3}^2 - 56,012)(0,9219t + 18,231)(12,89\tau^{0,40})]^{-1}} \quad (1)$$

При сопоставлении результатов эксперимента и расчета определили значения $R=0,8327$ и $t_R=14,370>2$, что подтверждает адекватность описания данных эксперимента настоящим уравнением. Доверительный интервал, вычисленный через t_R [21], составляет 5,37%.

Полученную модель (1) использовали для проведения кинетического анализа электролиза. Для взятия частной производной по продолжительности (τ) электролиза, т.е. остальные переменные являются постоянными, что позволяет обозначить их в уравнении (2) вместе с другими коэффициентами общей величиной, например, K , обобщенное уравнение выразится как

$$BT = K\tau^{0,40}, \quad (2)$$

отсюда скорость процесса равна

$$\frac{dBT}{d\tau} = 0,40 \cdot K\tau^{-0,6}, \quad (3)$$

заменяя в исходном уравнении (3) τ на BT , получим

$$\tau = \left(\frac{BT}{K}\right)^{1/0,6} = \left(\frac{BT}{K}\right)^{-1,6666} \quad (4)$$

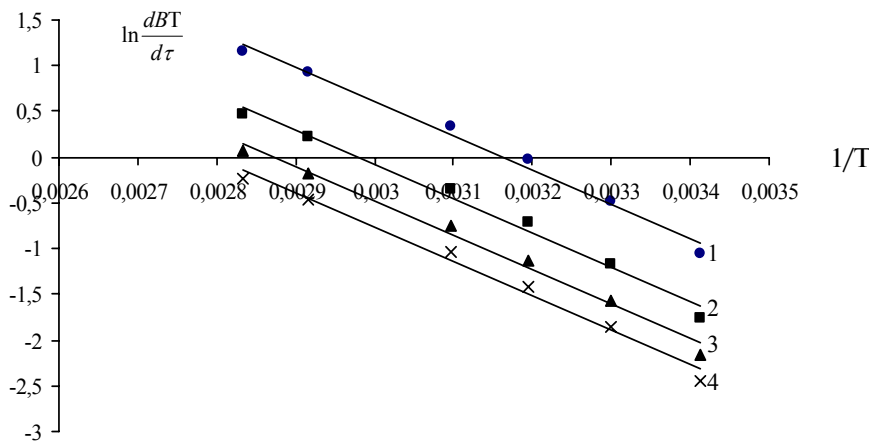
Подставляя уравнение (4) в (3) и выражение для K , получим уравнение скорости в развернутом виде

$$\frac{dBT}{d\tau} = 0,563 \cdot K \left[\left(\frac{BT}{K}\right)^{-1,6666} \right]^{0,6} = 0,4 \cdot K \left(\frac{BT}{K}\right)^{-0,9999} \quad (5)$$

Значения скорости процесса по уравнению (5) приведены в таблице 2 при различных заданных величинах выхода по току.

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

Выход по току, заданная величина	Скорость (%/мин) при температуре электролиза, °С					
	25	30	40	50	70	80
	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$	$\frac{dBT}{d\tau}$
20	0,3471	0,6218	0,9761	1,4099	2,5162	3,1886
40	0,17354	0,3109	0,48806	0,7050	1,2582	1,5944
60	0,1157	0,2073	0,3254	0,4700	0,8388	1,0630
80	0,0867	0,1555	0,2440	0,3525	0,6291	0,7972



$\frac{dB\Gamma}{d\tau}$ – скорость образования сульфида меди(I), T – температура
 1 – для ВТ 20%, 2- 40%, 3 – 60%, 4 – 80%

Рисунок 2 – Зависимость скорости образования сульфида меди(I) от температуры в аррениусовых координатах

Как видно из таблицы 2, скорость электролиза закономерно повышается с увеличением температуры в интервале 25-80 °С и по такой же тенденции понижается с повышением выхода по току, ввиду диффузионных затруднений. Полученные из уравнения (5) значения скорости процесса для пяти температур перевели в аррениусовые координаты $\ln \frac{dB\Gamma}{d\tau} - 1/T$ с построением прямолинейной зависимости (рисунок 2). По данной зависимости определили величину кажущейся энергии активации. Последняя составила 31,168 кДж/моль для любого выхода по току сульфида меди(I), что указывает на переходный режим протекания процесса, то есть скорость диффузии и скорость реакции примерно сопоставимы. С использованием полученной модели процесса (1) была построена номограмма для выхода по току сульфида одновалентной меди, продолжительность процесса задавалась постоянной (120 мин.) (таблица 3). Используя данную номограмму можно определить оптимальные условия процесса электролиза.

Таблица 3 – Номограмма выхода по току сульфида меди(I) (продолжительность электролиза 120 минут)

$i, A/M^2$		150				250				400				600			
$C_{Na_2SO_3}$	$C_{Cu(II)}$	0	0,7	1,2	1,9	0	0,7	1,2	1,9	0	0,7	1,2	1,9	0	0,7	1,2	1,9
	$t, ^\circ C$																
8	25	17,4	26,1	29,4	29,8	18,1	27,2	30,6	31,1	16,8	25,3	28,4	28,9	10,6	15,9	17,8	18,1
	45	25,1	37,8	42,5	43,2	26,2	39,4	44,3	45	24,3	36,5	41,1	41,8	15,3	22,9	25,8	26,2
	65	32,9	49,4	55,6	56,5	34,3	51,5	58	58,9	31,8	47,8	53,8	54,7	20	30	33,8	34,3
	80	38,7	58,2	65,5	66,5	40,4	60,6	68,3	69,3	37,5	56,3	63,3	64,3	23,5	35,3	39,8	40,4

i, A/m ²		150				250				400				600			
C _{Na₂SO₃}	C _{Cu(II)}																
	t, °C																
11	25	21,8	32,7	36,8	37,4	22,7	34,1	38,4	39	21	31,6	35,6	36,1	13,2	19,8	22,3	22,7
	45	31,5	47,3	53,2	54,1	32,8	49,3	55,5	56,4	30,4	45,7	51,5	52,3	19,1	28,7	32,3	32,8
	65	41,2	61,9	69,7	70,7	42,9	64,5	72,6	73,7	39,8	59,8	67,4	68,4	25	37,6	42,3	43
	80	48,5	72,8	82	83,3	50,5	75,9	85,5	86,8	46,9	70,4	79,3	80,5	29,4	44,2	49,8	50,6
13	25	22,4	33,7	37,9	38,5	23,4	35,1	39,5	40,1	21,7	32,6	36,7	37,2	13,6	20,5	23	23,4
	45	32,4	48,7	54,8	55,7	33,8	50,8	57,2	58,1	31,4	47,1	53	53,9	19,7	29,6	33,3	33,8
	65	42,4	63,8	71,8	72,9	44,3	66,5	74,8	76	41,1	61,7	69,4	70,5	25,8	38,7	43,6	44,3
	80	50	75	84,5	85,8	52,1	78,2	88,1	89,4	48,3	72,6	81,7	83	30,3	45,6	51,3	52,1
16	25	20	30,1	33,9	34,4	20,9	31,4	35,3	35,9	19,4	29,1	32,8	33,3	12,2	18,3	20,6	20,9
	45	29	43,5	49	49,8	30,2	45,4	51,1	51,9	28	42,1	47,4	48,1	17,6	26,4	29,8	30,2
	65	37,9	57	64,1	65,1	39,5	59,4	66,9	67,9	36,7	55,1	62	63	23	34,6	39	39,6
	80	44,6	67,1	75,5	76,7	46,5	69,9	78,7	79,9	43,2	64,9	73	74,2	27,1	40,7	45,9	46,6

Выводы.

Показана возможность получения сульфида меди(I) в гальваностатических условиях из сернокислых растворов, содержащих ионы меди(II) и сульфит ионы. Исследовано влияние плотности тока, концентраций ионов меди(II), сульфита натрия, температуры раствора электролита, продолжительности электролиза на выход по току сульфида меди(I). Размерность частиц полученного порошкового сульфида меди (I), определенная электронномикроскопическим методом, лежит в пределах 0,4-0,9мкм. Получена математическая модель выхода по току, изучены кинетические параметры, которые указывают на переходный режим протекания процесса образования сульфида меди(I) и рассчитана номограмма.

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, лакирующих смазочных присадок с улучшенными трибологическими свойствами»

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yu Jun Yang, Shengshui Hu *J Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1405–1410.
- [2] Shipway A.N., Katz E., Willner I. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications. *Chem. Phys. Chem.* **2000**, 1:18–52.
- [3] Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Ann.Rev.Mater.Sci.* **2000**, 30:545–610.
- [4] Okamoto K., Kawai S. Electrical conduction and phase transition of copper sulfids. *Jpn. J. Appl.Phys.* **1973**, 8:1130–1138.
- [5] Reetz M.T., Helbig W. Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters. *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116:7401–7402.
- [6] Sigman M.B., Ghezelbash A., Hanrath T., Saunders A.E., Lee F., Kargel B.A. Solventless synthesis of monodisperse Cu₂S nanorods, nanodisks, and nanoplatelets. *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125:16050–16057.
- [7] Takase K., Koyano M., Shimizu T., Makihara K., Takahashi Y., Takano Y., Sekizawa K. *Solid State Commun.* **2002**, 123:531
- [8] Zhang Y., Qiao Z., Chen X. *J Solid State Chem.* **2002**, 167:249
- [9] Ившин Я.В. Гальваническая металлизация полимеров с использованием сульфидного слоя //Прикладная электрохимия: Межвузовский сборник научных трудов /КХТИ.-**1993** .-С.21-23.
- [10] Randhawa H.S., Bunshan R.F., Brock D.G., Basol B.M., Stafsudd O.M. Preparation of Cu_xS thin films by activated reactive evaporation techniques. *Solar Energy Mater.* **1982**, 6:445–453
- [11] Loferski J.J., Shewchun J., Mittleman S.D., Demeo E.A., Arnott R., Hwang H.L., Beaulieu R. Cathodoluminescence characteristics of Cu₂S films produced by different methods. *Solar Energy Mater.* **1979**, 1:157–169
- [12] Jiang P., Cizeron J., Bertone J.F., Colvin V.L. Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals. *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, 121:7957–7958
- [13] Larsen T.H., Sigman M., Ghezelbash A., Doty R.C., Korgel B.A. Solventless synthesis of copper sulfide nanorods by thermolysis of a single source thiolate-derived precursor. *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125:5638–5639
- [14] Chandrakanthi R.L.N., Careem M.A. Preparation and characterization of CdS and Cu₂S nanoparticle/polyaniline composite films. *Thin Solid Films.* **2002**, 417:51–56
- [15] Gotoh Y. O.Y., Nagura M. Preparation and optical absorption property of poly (acrylic acid)/copper sulfide nanocomposite films. *Polymer J.* **2001**, 33:303–305
- [16] Ившин Я.В. Контактное меднение хромистых сталей с целью последующей обработки их давлением //Прикладная электрохимия: Межвузовский сборник научных трудов / КХТИ.-**1992**.-С.63-65.
- [17] 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.
- [18] Степанова Л.И. Мозолева Т.В. Пуровская О.Г. Электрохимическое поведение нестехиометрического сульфида меди в растворах гальванического осаждения меди различного состава // Весці НАН Беларусі, Сер. хімічных навук. -**2000**. -№ 3.-С.93-98
- [19] Малышев В.П. Математическое описание результатов многофакторного эксперимента, проведенного по методу Зейделя-Гаусса // Вестник АН Каз ССР. -**1978**. -№ 4.-С.31-38.
- [20] Малышев В.П. Кинетический и технологический анализ обобщающих математических моделей химико-металлургических процессов // Доклады Национальной академии наук РК. -**2008**. -№ 2. -С.13-18.
- [21] Малышев В.П. К определению ошибки эксперимента, адекватности и доверительного интервала аппроксимирующих функций // Вестник МОН РК, НАН РК. -**2000**. -№ 4. -С.22-30.

REFERENCES

- [1] Yu Jun Yang, Shengshui Hu *J Solid State Electrochem.* **2008**, 12, 1405–1410 (in Eng.).
- [2] Shipway A.N., Katz E., Willner I. Nanoparticle arrays on surfaces for electronic, optical, and sensor applications. *Chem. Phys. Chem.* **2000**, 1:18–52 (in Eng.).
- [3] Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies. *Ann.Rev.Mater.Sci.* **2000**, 30:545–610 (in Eng.).
- [4] Okamoto K., Kawai S. Electrical conduction and phase transition of copper sulfids. *Jpn. J. Appl.Phys.* **1973**, 8:1130–1138 (in Eng.).
- [5] Reetz M.T., Helbig W. Size-selective synthesis of nanostructured transition-metal clusters. *J.Am.Chem.Soc.* **1994**, 116:7401–7402 (in Eng.).
- [6] Sigman M.B., Ghezelbash A., Hanrath T., Saunders A.E., Lee F., Kargel B.A. Solventless synthesis of monodisperse Cu₂S nanorods, nanodisks, and nanoplatelets. *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125:16050–16057 (in Eng.).

- [7] Takase K., Koyano M., Shimizu T., Makihara K., Takahashi Y., Takano Y., Sekizawa K. *Solid State Commun.* **2002**, 123:531 (in Eng.).
- [8] Zhang Y., Qiao Z., Chen X. *J Solid State Chem.* **2002**, 167:249 (in Eng.).
- [9] Ivshin Ia.V. *Prikladnaia elektrokimiia: Mezhdvuzovskii sbornik nauchnykh trudov KKhTI.* **1993**, 21-23. (in Russ.).
- [10] Randhawa H.S., Bunshan R.F., Brock D.G., Basol B.M., Stafudd O.M. Preparation of CuxS thin films by activated reactive evaporation techniques. *Solar Energy Mater.* **1982**, 6:445-453 (in Eng.).
- [11] Loferski J.J., Shewchun J., Mittleman S.D., Demeo E.A., Arnott R., Hwang H.L., Beaulieu R. Cathodoluminescence characteristics of Cu₂S films produced by different methods. *Solar Energy Mater.* **1979**, 1:157-169 (in Eng.).
- [12] Jiang P., Cizeron J., Bertone J.F., Colvin V.L. Preparation of macroporous metal films from colloidal crystals. *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, 121:7957-7958 (in Eng.).
- [13] Larsen T.H., Sigman M., Ghezlbash A., Doty R.C., Korgel B.A. Solventless synthesis of copper sulfide nanorods by thermolysis of a single source thiolate-derived precursor. *J.Am.Chem.Soc.* **2003**, 125:5638-5639 (in Eng.).
- [14] Chandrakanthi R.L.N., Careem M.A. Preparation and characterization of CdS and Cu₂S nanoparticle/polyaniline composite films. *Thin Solid Films.* **2002**, 417:51-56 (in Eng.).
- [15] Gotoh Y. O.Y., Nagura M. Preparation and optical absorption property of poly (acrylic acid)/copper sulfide nanocomposite films. *Polymer J.* **2001**, 33:303-305 (in Eng.).
- [16] Ivshin Ia.V. *Prikladnaia elektrokimiia: Mezhdvuzovskii sbornik nauchnykh trudov KKhTI.* **1992**, 63-65. (in Russ.).
- [17] Ivshin Ia.V., Gudim N.V. *Zashchita metallov.* **1993**, 29, 4. 659-663. (in Russ.).
- [18] Stepanova L.I. Mozolevskaia T.V. Purovskaia O.G. *Vesti NAN Belarusi, Ser. Khimichnykh nauk.* **2000**, 3, 93-98 (in Russ.).
- [19] Malyshev V.P. *Vestnik AN Kaz SSR.* **1978**, 4, 31-38. (in Russ.).
- [20] Malyshev V.P. *Doklady Natsional'noi akademii nauk RK.* **2008**, 2, 13-18. (in Russ.).
- [21] Malyshev V.P. *Vestnik MON RK, NAN RK.* **2000**, 4, 22-30. (in Russ.).

**ҚЫШҚЫЛ ОРТАДА СУБМИКРОНДЫ БІРВАЛЕНТТІ
МЫС СУЛЬФИДІ ҰНТАҒЫНЫҢ ЭЛЕКТРОЛИТТІК ТҮЗІЛУ ЖАҒДАЙЫ**

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 иондары, сульфит-иондар, мыс сульфиді (I) ұнтағы.

Аннотация. Гальваностатикалық жағдайда құрамында мыс (II) иондары және сульфит иондары бар күкірт ертінділерінде мыс (I) сульфидін алу нәтижелері көрсетілген. Зейдел-Гаусс-Мальшев әдісімен мыс (I) сульфидінің ток шығымына, катодтық ток тығыздығы, күкірт қышқылы, мыс иондары (II), натрий сульфиті концентрацияларының, температураның, уақыт ұзақтығының әсері зерттелді. Электролиздің жылдамдық теңдеуі мен жалпылау теңдеулері алынды, осы теңдеулер көмегімен ток бойынша шығымның әртүрлі берілген шамадағы жылдамдық мәндері есептелінді. Осы тәуелділік бойынша мыс (I) сульфидінің ток бойынша кез келген шығымы үшін 31,168 кДж/моль тең болатын активация энергиясының шамасы анықталды. Бұл процестің ауыспалы режимде жүретінін көрсетеді, яғни диффузия мен реакция жылдамдықтары шамамен тепе-тең. Ток бойынша шығымның математикалық моделі алынды, мыс (I) сульфидінің түзілу процесінің кинетикалық көрсеткіштері зерттелді және номограммасы есептелді.

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.