УДК:541.182644.001.5

Ю.И. Сухарев, И.Ю. Апаликова, И.Ю. Лебедева, Н.В. Кузьмина

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ МАТРИЦЫ СОРБЕНТОВ. СОЗДАНИЕ МОДЕЛИ ИХ СТРОЕНИЯ

Как нам представляется, структурная организация гелевых оксигидратов весьма напоминает белковую. Первичную структуру оксигидратов следует рассматривать как своеобразные критические точки некоторых комплексных гладких функций (по В.И. Арнольду). Физически эти особенности связаны с геометрией разрушения и связывания ДЭС макромолекул гелей оксигидратов и их старения.

Ключевые слова: лагранжевы отображения; оксигидратные гелевые системы; коллоидные кластеры; самопроизвольный пульсационный поток; спайковый выплеск; диффузный двойной электрический слой; диссоциативно-диспропорциональное разрушение макромолекул; теория Уитни.

Гелевые оксигидратные системы редкоземельных элементов, а также оксиды-гидроксиды некоторых d-элементов, таких как цирконий, ниобий, титан и другие, интересны тем, что, являясь весьма труднорастворимыми, они склонны к диссоциации по кислотно-основному механизму, а следовательно, к проявлению ионообменных и адсорбционных свойств.

Исследования нелинейных свойств подобных гелевых оксигидратных систем обнаружили следующие особенности: колебательную дилатантность, колебательную (пульсационную) электрическую проводимость, самопроизвольный электроток гелевой самоорганизации на фоне поляризационных явлений, окрашенность гелевых систем, колебательные оптические и сорбционные свойства и др.

Съемки экспериментальных фазовых портретов оксигидрата железа (III) на установке с вращающимся графитовым электродом и измерительной системой ZETLab позволили экспериментально обнаружить (увидеть) доменную природу строения коллоидной системы [1, 2].

Исследуя экспериментальные каустики оксигидрата железа (II, III) и оксигидрата иттрия, можно выделить кластерные перестроечные семейства, близкие или совпадающие с типичными перестройками каустик в трехмерном пространстве лагранжевых многообразий бесконечной серии группы симметрий A_k и D_k [2, 3].

Интенсивность каустиковых рефлексов пропорциональна симплексу $l^{-\alpha}$, где l – длина волны, а показатель α – рациональное число, зависящее от характера особенностей. Поэтому ярче всего отображаются особенности типа «пирамида» и «кошелек». Именно эти отображения являются наиболее характерными для каустиков оксигидрата иттрия, апплицированного бихромат-ионами, и менее выражены у оксигидрата железа [1].

В оксигидратных неравновесных гелях мы зачастую имеем дело с ионными потоковыми колебательными движениями. Даже при достаточно низкой температуре (298 К) поляризованные двойные электрические слои (ДЭС) макромолекул, имеющих пептизационно-полимеризационные конформеры, при развитии во времени либо разрушаются («разрываются») с выплеском ионно-молекулярных потоков, либо поглощают их. Причины этого – чисто термодинамические, при макромолекулярных пептизационно-полимеризационно-конформерных неравновесных перестройках энергия формирования ДЭС, окружающих их, стремится к минимизации. Это достигается либо выплеском ионных потоков, либо их связыванием (причем в узких областях пространства, т.е. в условиях, далеких от равновесия).

Таким образом, в гелевых образцах оксигидрата иттрия, циркония и других наблюдается сложная система конформерного движения самих макромолекулярных образований и потокового (колебательного) ионно-кластерно-молекулярного движения внутри них. В качестве отображающей плоскости принимается или графитовый, или платиновый электроды, на которых замыкается ионно-молекулярный кластерный поток («протыкает» их).

Приведенные в работах [4–6] каустики (энергетическое отображение ионных потоков) вполне структурно очерчены. Модели, в которых рассматриваются (неупругие) соударения кластеров (т.е. составляющих коллоидную систему частиц), описываются и соответствуют формированию ударных волн в форме гелевых каустик в местах их взаимодействия, например. Эти энергетические рефлексы суть явления гелевой волновой интерференции или дифракции [7–10]. При этом наблюдаются многообразия движущихся волновых фронтов. Перестройки этих фронтов есть перестройки наших каустик, исследуемых в «пространстве-времени». Объединение фронтов в различные моменты времени образует некую гиперповерхность в этом пространстве. Эта гиперповерхность, образованная типичными движущимися фронтами, сама является фронтом типичного лежандрова отображения подмногообразия, размерность которого на 1 больше размерности изучаемого движущегося фронта [11]. Поэтому гиперповерхность в пространстве-времени, образованная фронтами в различные моменты времени, будет называться большим фронтом. Особенности больших фронтов, образованных в пространстве-времени перестройками в типичных семействах движущихся фронтов, известны. Иными словами, если исходное пространство трехмерно, то особенности типичных больших фронтов диффеоморфны дискриминантному многообразию группы A_4 или D_4 [2, 3, 11]. Возможны также трансверсальные их самопересечения.

Следовательно, кластеры гелей или их энергетические лагранжианы-каустики свидетельствуют об определённой кристаллографической симметризации

нанокластеров оксигидрата железа (II,III) и оксигидрата иттрия.

Лагранжевы особенности

По определению лагранжева особенность есть росток лагранжева отображения, рассматриваемый с точностью до лагранжевой эквивалентности.

Важными физическими явлениями, в которых встречаются лагранжевы особенности, являются каустики излучения, например световые и им подобные.

Кластерные ионно-потоковые каустики также являются каустиками типа излучения, как нам представляется. Пусть $F(x,q)$ обозначает оптическое (или некое излучательное) расстояние от точки x (например, когерентного) источника излучения на гладком многообразии до точки q многообразия наблюдения. Фазы волн на многообразии наблюдения определяются лагранжевым многообразием

$$L = \{(p,q) \Big| \exists x : \frac{\partial F}{\partial x} = 0, p = \frac{\partial F}{\partial q}\}. \qquad (1.1)$$

Семейство F функций переменной x, определяемых параметрами q, называется производящим семейством этого лагранжева подмногообразия (и его лагранжева отображения $(q,p) \to q$ на многообразие наблюдения). Каустики таких лагранжевых отображений – это места, где яркость рефлексных проявлений максимальна.

На основании общей теории лагранжевых особенности типичных лагранжевых отображений многообразий размерности $n \le 5$ содержатся в следующем списке лагранжевых особенностей, определенных производящими семействами $\mu \le n+1$ [2, 5, 11]:

$$\begin{aligned}
&A_\mu : F = \pm x^{\mu+1} + q_1 x^{\mu-1} + \ldots + q_{q-1} x;\\
&D_\mu : F = x_1^2 x_2 \pm x_2^{\mu-1} + q_1 x_2^{\mu-2} + \ldots + q_{\mu-2} x_2 + q_{\mu-1} x_1;\\
&E_6 : F = x_1^3 \pm x_2^4 + q_1 x_1 x_2^2 + q_2 x_1 x_2 + q_3 x_2^2 + q_4 x_1 + q_5 x_2;\\
&E_7 : F = x_1^3 + x_1 x_2^3 + q_1 x_1^2 x_2 + q_2 x_1^2 + q_3 x_1 x_2 + q_4 x_2^2 + q_5 x_1 + q_6 x_2;\\
&E_8 : F = x_1^3 + x_2^5 + q_1 x_1 x_2^3 + q_2 x_1 x_2^2 + q_3 x_2^3 + q_4 x_1 x_2 + q_5 x_2^2 + q_6 x_1 + q.
\end{aligned} \qquad (1.2)$$

Все особенности A, D, E, определенные этими производящими семействами, устойчивы и просты (не имеют модулей). Простейшие особенности A_2 (складка) и A_3 (сборка) явным образом задаются проекцией $(q,p) \to q$ лагранжевых многообразий:

$$A_2 : \quad q_1 = \mp 3x^2, p_1 = x;$$

$$A_3 : \quad q_2 = \mp 4x^3 - 2xq_1, p_1 = x^2, p_2 = x.$$

Обе складки ($\mp$ в A_2) лагранжево эквивалентны, в отличие от лагранжевых сборок ($\mp$ в A_3).

Таким образом, типичные лагранжевы 2-поверхности в фазовом пространстве аттракторов определяют, при проекции на конфигурационную 2-плоскость, те же особенности Уитни, что и типичные (не лагранжевы) 2-поверхности. Это не очевидно априори, так как лагранжевы отображения достаточно специфичны. Есть отличия между типичными лагранжевыми и общими отображениями, а именно: некоторые типичные общие особенности не встречаются у лагранжевых особенностей, в то время как некоторые типичные лагранжевы особенности не являются типичными для (не лагранжевых) общих особенностей.

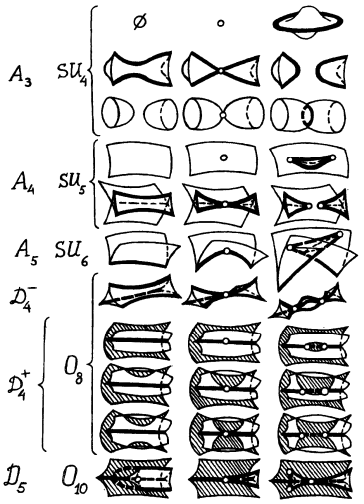


Рис. 1. Типичные перестройки каустик в трехмерном пространстве лагранжева многообразия [2, 11]

Типичная одномерная каустика имеет (помимо самопересечений) только полукубические точки возврата (особенности A_3). Типичная двумерная каустика имеет (помимо самопересечений) только «ласточкины хвосты» (A_4), «пирамиды» (D_4^-), и «кошельки» (D_4^+) (рис. 1). Эти D особенности были названы «омбилическими», так как они связаны с омбилическими точками на 2-поверхностях в евклидовом 3-пространстве. Они являются особенностями фокальных множеств поверхностей [2, 11].

Экспериментальная часть

Для анализа токовых процессов, протекающих в неравновесной гелевой фазе, временной интервал между замерами должен быть небольшим. С этой целью использовали модульные измерительные системы L-CARD с модулем E-270 с частотой опроса 5 замеров в секунду, а также измерительную систему ZETLab, включающую усилитель ZET410 с измерительным блоком ZET210. Данные модули являются современными универсальными программно-аппаратными устройствами для использования со стандартной шиной USB и предназначенными для построения многоканальных измерительных систем ввода, вывода и обработки цифровой информации в составе персональных IBM-совместимых компьютеров.

Выбираем графитовую плоскость S, заданную уравнением $x_i = \text{const}$, и отмечаем точки пересечения траектории орбиты Г (решения уравнения (1) с плоскостью S, соответствующие заданному направлению эволюции ($\dot{x} < 0$). Траектория Г пересекает S в точках $P_0, P_1, P_2, \ldots$.

Таким образом, можно получить множество точек, образующих сечение Пуанкаре, т.е. граф в двух измерениях. В оксигидратных гелях мы имеем дело именно с ионными потоковыми движениями. Как нам

представляется, для получения объемных фазовых изображений заряженных кластеров оксигидратных частиц необходимо получить точки (сечения) Пуанкаре всего объемно-пространственного кластерного габитуса. Для этого секущая поверхность или поверхности должны перемещаться в пространстве по определенному, известному закону, нормально пересекая орбиты движущихся кластеров.

С этой целью созданы установка с вращающимся графитовым цилиндрическим электродом, представленная на рис. 1, и приставка к прибору, показанная на рис. 3 в форме стакана с вклеенным электродом круглого сечения на его дне.

Анализ экспериментальных данных

Итак, мы рассмотрели и рассчитали некую форму волновых фронтов и, следовательно, границы раздела фаз в коллоиде, например, оксигидрата железа, имеющие форму «амёбы» – неопределённого гелевого гало с рукавами, которые, возможно, имеют самопересечения [13, 14]. Однако эта форма близка к сфероидальным гелевым частицам оксигидратных коллоидов, на которых удивительным образом отображаются особенности Уитни [6], применительно к особым точкам на складке фазовой каустики, так как на поверхности рассчитанного кластера отмечаются некие активные зоны, в которых идет стохастическое диссоциативно-диспропорциональное выталкивание в дисперсионную среду гидратированных ионных кластерных образований оксигидрата, связанное с разрушением слоев Гуи–Штерна.

Таким образом в оксигидратных системах роль последовательностей аминокислотных остатков в полипептидной цепи белков выполняют лагранжевы особенности гидратированных ионных кластерных образований, связанных с разрушением слоев Гуи–Штерна.

Важными особенностями первичной структуры белков являются консервативные мотивы – устойчивые сочетания аминокислотных остатков, выполняющие определённую функцию и встречающиеся во многих белках. В оксигидратах такими консервативными мотивами можно назвать типичные особенности каустик в трехмерном пространстве [2], а именно «ласточкин хвост», «пирамида», «кошелек», которые также сохраняются в процессе эволюции оксигидратов. Все более сложные особенности каустик в трехмерном пространстве при малом шевелении системы (перемешивании) рассыпаются на эти стандартные элементы. Для движущегося каустика и его волнового фронта характерна некая метаморфоза, которая изображена на рис. 1. Экспериментальные метаморфозы каустик отражают три вышеназванных структурных мотива.

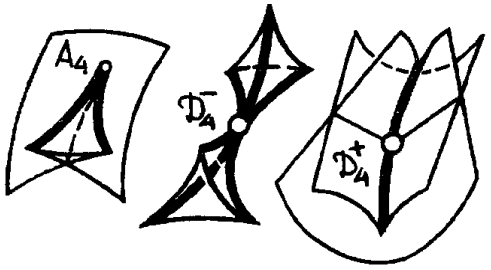


Рис. 2. Типичные особенности каустик в трехмерном пространстве

Теперь становится совершенно обоснованной необходимость рассматривать первичную структуру оксигидратов как своеобразные критические точки комплексных гладких функций [2. С. 89], список особенностей которых приведен выше. Физически эти особенности определяются характером разрушения и связывания ДЭС макромолекул оксигидратов и их старения. Пример таких экспериментальных особенностей каустик оксигидрата трехвалентного железа приводится в табл. 1.

Таким образом, энергетические каустики есть важнейшая экспериментальная и теоретическая характеристика самоорганизации коллоидных оксигидратных наноматериалов во времени. Это существенно отличает наши представления о пульсационно-волновом характере оксигидратов d- и f- элементов от общепринятых классических представлений. Эти воззрения позволяют нам говорить о вторичной, третичной и даже четвертичной структуре оксигидратных гелей.

Вторичная структура оксигидратов, представляющая локальное упорядочивание фрагментов полимерной оксооловой цепи, стабилизированной водородными связями, показана на рис. 2–4. На рисунках прослеживается образование складчатых слоев. Это зигзагообразные оксооловые цепи, в которых водородные связи образуются между относительно удалёнными друг от друга плоскостными образованиями в первичной структуре. Приведены самые распространённые и типичные вторичные спиралеобразные структуры оксигидратов [9].

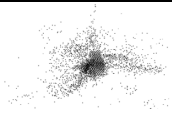
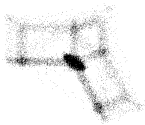
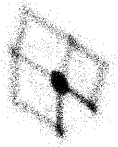
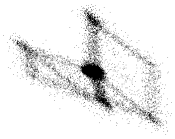
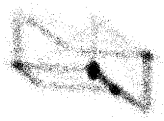
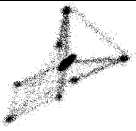
Третичная структура оксигидрата иттрия показана на рис. 5. В средней части рисунка мы видим спиралевидный мотив укладки. Такая укладка хорошо прослеживается для оксигидрата железа. Мотив укладки определяется взаимным расположением элементов вторичной структуры.

Следует сказать, что в ранее известной литературе [15. С. 108] также отмечается для фазовооднородных частиц $\alpha - FeOOH$ (полученных в нейтральной и слабокислой среде $(2OH^- / Fe^{2+} \le 1$ и $pH \le 7)$ окислением суспензии из растворов $FeSO_4$ при температуре 40–50°C) формирование анизотропных пластин, состоящих из отдельных складчатых кристаллитных слоев, собранных в пучки вдоль длинной оси, или некие «снопики» из отдельных игольчатых кристаллитов. То есть и здесь образуется эта третичная структура на основе вторичных складчатых линейчатых образований.

Третичная структура, как правило, состоит из элементов вторичной структуры, стабилизированных похожими типами взаимодействий, в которых гидрофобные взаимодействия играют важнейшую роль. В стабилизации третичной структуры принимают участие: ковалентные связи, ионные связи между противоположно заряженными боковыми группами, водородные связи; гидрофобные взаимодействия неполярных участков оксигидратного геля на определенных спиралеобразно закрученных его участках с молекулами воды дисперсионной фазы отсутствуют. Наоборот, на поверхности взаимодействия оказываются противоположные полярные гидрофильные боковые группы, обладающие высокой химической активностью.

Таблица 1

Типичные экспериментальные перестройки (метаморфозы) каустик оксигидрата железа в процессе старения (выборочная экспериментальная съемка)

Время старения, сут	Фазовые портреты			Семейство
10	1 час		5 час	D
22	1 час	1 час	 2 час	D→A
66	 1 час	 2 час	 2 час	A
	 3 час	 4 час	5 час	
81	1 час		5 час	A

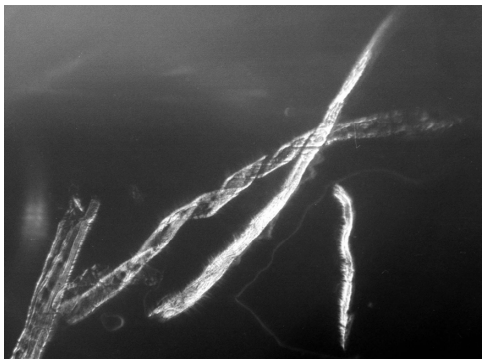


Рис. 3. Вторичные спиралеобразные образования геля оксигидрата лантана, х *400*

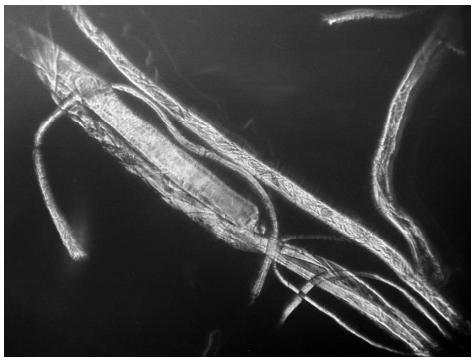


Рис. 4. Вторичные спиралеобразные образования геля оксигидрата иттрия, х*400*

Рис. 5. Третичная структура оксигидрата иттрия

Четвертичная структура (или субъединичная, доменная) представляет собой взаимное расположение нескольких мотивов, например спиралевидной укладки в составе единого оксигидратного комплекса. Оксигидратные макромолекулярные комплексы, входящие в состав четвертичной структуры, образуют после завершения синтеза и временной выдержки общую надмолекулярную структуру (рис. 6, 7).

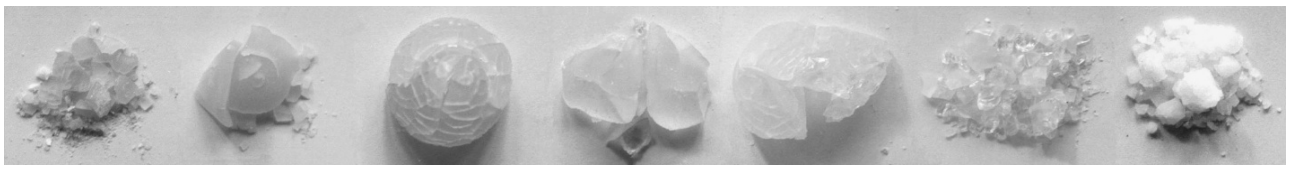


Рис. 6. Четвертичные структуры оксигидрата циркония

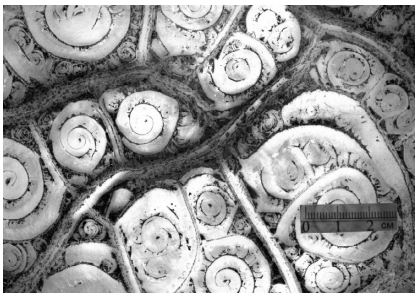


Рис. 7. Формирование синхронизированных спиральных волн в ячейках воздушно-сухого четвертичного оксигидрата железа (формирование волн в течение года выдержки)

В состав оксигидратной четвертичной структуры могут входить как идентичные, так и структурно различные оксигидратные фрагменты.

В стабилизации четвертичной структуры принимают участие те же типы взаимодействий, что и при стабилизации третичной. Надмолекулярные оксигидратные мотивы укладки определяются взаимным расположением элементов вторичной структуры, комплексы могут состоять из десятков макромолекул.

Условия стабилизации соответствуют различной окрашенности четвертичных оксигидратов. Известно, что окраска вещества определяется его структурными особенностями, которые по-разному складываются при различных условиях получения [10. С. 248]. На рис. 6 можно отметить следущие цвета оксигидрата циркония: зеленый, коричневый, желто-коричневый, желтый, светло-желтый, бело-желтый, белый.

Нами исследовано влияние сдвиговых деформаций оксигидрата ниобия при различных pH на их окрашенность. В работах [16, 17] показано, что сдвиговая деформация определяет также изменения содержания воды в гелях. Эксперименты с гелями оксигидрата ниобия приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние реологических характеристик на окрашенность гелей оксигидрата ниобия

Скорость сдвига γ, (sec^{-1})	pH геля в реологической головке прибора								
	2,0	2,25	2,5	2,75	3,0	3,25	3,5	3,75	4,0
13,5	Light yellow	Yellow-pink	–	Light yellow	Light yellow	White	Light yellow	Cream	White
16,2	Light yellow	Yellow-pink	Yellow	White with yellow specks	Sat. yellow-pink	–	Yellow-pink	White	–
24,3	Cream	Gray	White	Light yellow	Light yellow	White	Yellow	Light pink	Yellow-pink
27	–	Light yellow	Yellow-pink	Yellow-pink	Yellow-pink	Sat. yellow-pink	–	Yellow-pink	Yellow
40,5	Cream	Yellow-pink	White	Gray	Light yellow	Light yellow	–	White	Light yellow
48,6	Yellow-pink	Yellow	Light yellow	Cream	Light pink	–	Cream	Light yellow	Pink
72,9	Yellow-pink	Light yellow	White	Light yellow	–	White	White	Light yellow	Cream
81	–	Yellow-pink	Light yellow	Light yellow	Dark pink	Yellow-pink	Yellow-pink	Light pink	Light yellow
121,5	Light yellow	Light yellow	–	Light pink	Light yellow	Light yellow	Light yellow	Light pink	Cream
145,8	Yellow	Yellow-pink	Gray	Light yellow	Light pink	Light pink	–	Light yellow	White
218,7	Cream	Gray	Cream	Gray	White	Cream	Cream	White	Light yellow
243	Yellow	Yellow	Yellow	Yellow	Light yellow	–	–	Yellow	Yellow
364,5	Yellow-pink	Yellow	Gray	Yellow	Light yellow	Yellow	White	Light yellow	Yellow
437,4	Light yellow	Yellow-pink	Yellow-pink	Yellow-pink	Cream	Light yellow	–	Yellow	Light yellow
656	Light yellow	Cream	Gray	White	White	White	Yellow	White	Light yellow
729	Light yellow	Light yellow	Light yellow	White	–	–	Gray	Cream	Yellow
1312	Yellow	Light yellow	Light yellow	Yellow	Yellow	Cream	Yellow	White	Light yellow

Формированию подобных четвертичных структур на основе оксигидратов иттрия, лантана, ниобия, железа и других посвящены целые главы в наших монографиях [9, 10]. Правда, в данных работах эти структуры еще не были определены как четвертичные, так как мы еще не имели представления о лагранжевых особенностях оксигидратных систем. Для оксигидратных гелей ниобия, подвергнутых деформационному сдвигу, наблюдается несколько видов окрашивания: белый, серый, светло-розовый, светло-желтый, желтый, темно-розовый, кремовый, желто-розовый. Все эти цвета могут быть получены смешением трех основных цветов: белого, желтого и розового. Итак, окрашенность гелей подтверждает характерные особенности четвертичной укладки структуры оксигидратов. Следует сказать, что получить четвертичные цветные свертки структур из обычных белых оксигидратных гелей – задача далеко не простая, так как условия направленного свертывания гелевой структуры практически не изучены.

Таким образом, в работе прослежена сложная взаимосвязь свежеприготовленных гелей оксигидратов, описываемых структурно-энергетическими лагранжианами и последовательным формированием особенностей вторичной, третичной и четвертичной структур. Показаны стохастические причины получения окрашенных гелей четвертичной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Сухарев Ю.И., Марков Б.А., Крутикова О.М., Кузнецов А.Л.* Форма и механизм разряда волновых стохастических кластеров вблизи углеграфитовых регистрирующих электродов // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 4. С. 21–38.
2. *Арнольд В.И.* Особенности каустик и волновых фронтов. М. : ФАЗИС, 1996. 334 с.
3. *Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю., Тарамина Е.В., Азаров М.Б.* Каустики лагранжевых отображений гелевой оксигидратной магнитной жидкости железа // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 101–116.
4. *Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю.* Каустики стохастических потоковых кластеров и решение задачи формообразования самих кластерных частиц // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 117–124.
5. *Сухарев Ю.И., Верцюх Е.С.* Эволюция особенностей Уитни стохастических экспериментальных потоковых кластерных каустик оксигидрата олова (IV) // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 30, № 4. С. 17–24.
6. *Шемякин Ф.М., Михалев П.Ф.* Физико-химические периодические процессы. М. ; Л. : АН СССР, 1938. 185 с.
7. *Sucharev Yu.I.* Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications LTD, 2010. 497 p.
8. *Sucharev Yu.I.* Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems. Switzerland, UK, USA : Trans Tech Publications. 2007. 433 p.
9. *Сухарев Ю.И., Марков Б.А.* Нелинейность гелевых оксигидратных систем. Екатеринбург : УрО РАН, 2005. 468 с.
10. *Арнольд В.И.* Теория катастроф. 4-е изд. М. : Едиториал УРСС, 2004. 128 с.
11. *Марков Б.А., Сухарев Ю.И., Апаликова И.Ю.* Задача о каустиках стохастических потоковых кластеров оксигидратных систем // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 34, № 5. С. 16–21.
12. *Марков Б.А., Сухарев Ю.И.* Формообразование оксигидратных кластеров суть фазовые диаграмы регистрируемого тока в системе // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 125–131.
13. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодисперсных оксидов : учеб. пособие. М. : Академкнига, 2007. 309 с.
14. *Сухарев Ю.И., Лужнова О.В.* Влияние сдвиговых деформаций на дегидратацию гелей оксигидрата ниобия // Известия ЧНЦ УРО РАН. 2002. № 4. С. 120–124.
15. *Сухарев Ю.И., Лужнова О.В. и др.* Эффект сильного влияния малых воздействий на свойства неравновесной гелевой системы оксигидрата ниобия // Известия ЧНЦ УРО РАН. 2002. № 3. С. 98–102.

Статья представлена научной редакцией «Химия» 9 июня 2014 г.

MECHANISM OF SORBENT MATRIX FORMATION. CREATING A MODEL OF ITS STRUCTURE

Tomsk State University Journal, 2014, 388, pp. 263-269.

Sukharev Yuri I. Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: sucharev74@mail.ru
Apalikova Inna Yu. South-Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru
Lebedeva Irina Yu. Chelyabinsk State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru
Kuzmina Natalia V. South-Ural State University (Chelyabinsk, Russian Federation). E-mail: Apal-inna@yandex.ru

Keywords: lagrangian mappings; oxyhydrate gel systems; colloidal clusters; arbitrary self-pulsating flow; spike splash; diffuse double electric layer; dissociative-disproportionate destruction of macromolecules; Whitney Theory.

As it now seems to us gel oxyhydrates structural organization is very similar to the protein. It was K. Lindstrom-Lang who proposed to allocate four levels of the structural organization of proteins: primary, secondary, tertiary and quaternary structures. Although this division is somewhat outdated, it is still used. The primary structure is natural for proteins when the amino acid residues sequence in the polypeptide is observed, which is determined by the structure of its gene and the genetic code. That is, the primary structure is a sequence of amino acid residues in the polypeptide chain. Oxyhydrates of d- and f-elements are different. The primary structure of oxyhydrates should be regarded as a kind of critical points of some complex smooth functions (by V.I. Arnold). Physically, these features are related to the geometry of disrupting and binding of EDL of oxyhydrate gel macromolecules and their aging. We are primarily interested in periodic crystallization, periodic diffusion, periodic adsorption, periodic condensation, periodic coagulation, periodic salting, chemotaxis, periodic phenomena of surfactants, Liesegang Rings, layers of soot, frequency during the solidification of metals, strain figures in metals breakdown, periodic processes in sedimentation of metals. Oxyhydrate gel system (GOS) of rare earth elements as well as oxides, hydroxides of some d-elements such as zirconium, niobium, titanium, and others are interesting due to the fact that, being quite hardly soluble, are prone to dissociation by acid-base mechanism and, hence, to the manifestation of ion exchange and adsorption properties. Their properties are little or not reproducible, although all efforts and means for a complete reproduction of the initial parameters seem to be used. Various methods of synthesis had been developed that were expected to lead to the desired result. However, these hopes were almost not to come true. The reason for this failure lies in the non-linear features of the various characteristics of gel oxyhydrates. Gel oxyhydrate systems have certain fractal and hence mesophase-like properties. This fact itself has a lot of meanings, as it forces to consider the self-organizing nature of particle interaction in the gel system. The study of the nonlinear properties of gel oxyhydrate systems found the following phenomena: vibrational dilatancy, vibrational

(fluctuating) electrical conductivity, spontaneous electric current of gel self-organization against polarization phenomena, stained gel systems, vibrational sorption and optical properties which we propose to examine in this work in more detail. We also study completely new optical characteristics of pulsating oxyhydrate systems – colloidal-chemical caustics responsible for the formation of the structure.

REFERENCES

1. Sukharev Yu.I., Markov B.A., Krutikova O.M., Kuznetsov A.L. Form and discharge mechanism of stochastic wave clusters near the carbon-graphite recording electrodes. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2013, vol. 34, no. 4, pp. 21-38. (In Russian).
2. Arnol'd V.I. *Osobennosti kaustik i volnovykh frontov* [Features of caustics and wave fronts]. Moscow: FAZIS Publ., 1996. 334 p.
3. Sukharev Yu.I., Apalikova I.Yu., Taramina E.V., Azarov M.B. Lagrangian mappings' caustics in gel oxyhydrate magnetic ferrofluid. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 31, no. 8, pp. 101-116. (In Russian).
4. Markov B.A., Sukharev Yu.I., Apalikova I.Yu. Caustics of stochastic flow clusters and a solution to the problem of formation of cluster particles themselves. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 31, no. 8, pp. 117-124. (In Russian).
5. Sukharev Yu.I., Vertsyukh E.S. Evolution of the features of Whitney stochastic experimental streaming cluster caustics of tin(VI) hydroxide. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 30, no. 4, pp. 17-24. (In Russian).
6. Shemyakin F.M., Mikhalev P.F. *Fiziko-khimicheskie periodicheskie protsessy* [Physico-chemical periodical processes]. Moscow; Leningrad: USSR AS, 1938. 185 p.
7. Sucharev Yu.I. *Wave Oscillations in Colloid Oxyhydrates*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications LTD, 2010. 497 p.
8. Sucharev Yu.I. *Nonlinearity of Colloid Systems: Oxyhydrate Systems*. Switzerland, UK, USA: Trans Tech Publications, 2007. 433 p.
9. Sukharev Yu.I., Markov B.A. *Nelineynost' gelevykh oksigidratnykh sistem* [Nonlinearity of oxyhydratal gel systems]. Ekaterinburg: UrO RAN Publ., 2005. 468 p.
10. Arnol'd V.I. *Teoriya katastrof* [Catastrophe theory]. 4th edition. Moscow: Editorial URSS Publ., 2004. 128 p.
11. Markov B.A., Sukharev Yu.I., Apalikova I.Yu. The problem of stochastic flow cluster caustics in oxyhydrate systems. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2013, vol. 34, no. 5, pp. 16-21. (In Russian).
12. Markov B.A., Sukharev Yu.I. Shaping oxyhydrate clusters as the phase diagrams of the recorded current in the system. *Butlerovskie soobshcheniya – Butlerov Communications*, 2012, vol. 31, no. 8, pp. 125-131. (In Russian).
13. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov* [Chemistry and technology of nanosized oxides]. Moscow: Akademkniga Publ., 2007. 309 p.
14. Sukharev Yu.I., Luzhnova O.V. Vliyanie sdvigovykh deformatsiy na degidratatsiyu geley oksigidrata niobiya [Effect of shear deformation on the dehydration of niobium oxide hydroxide gels]. *Izvestiya ChNTs URO RAN*, 2002, no. 4, pp. 120-124.
15. Sukharev Yu.I., Luzhnova O.V. et al. Effekt sil'nogo vliyaniya malykh vozdeystviy na svoystva neravnovesnoy gelevoy sistemy oksigidrata niobiya [The effect of the strong influence of small effects on the properties of the nonequilibrium niobium oxide hydroxide gel system]. *Izvestiya ChNTs URO RAN*, 2002, no. 3, pp. 98-102.

Received: 9 June 2014